

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

GENİŞ SICAKLIK ARALIĞINDA (-40 °C ve 80 °C) YÜKSEK
PERFORMANS GÖSTEREN SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN UYGUN
AKTİF KARBON ve ELEKTROLİTİN BELİRLENMESİ ve ÖLÇEK
BÜYÜTME ÇALIŞMALARI

Ezgi YURTTAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2025

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

GENİŞ SICAKLIK ARALIĞINDA (-40 °C ve 80 °C) YÜKSEK PERFORMANS GÖSTEREN SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN UYGUN AKTİF KARBON VE ELEKTROLİTİN BELİRLENMESİ VE ÖLÇEK BÜYÜTME ÇALIŞMALARI

Ezgi YURTTAŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Yavuz GÖKÇE

Son yıllarda değişen ve gelişen ihtiyaçlar doğrultusunda uzay-havacılık-savunma uygulamaları için yüksek enerji/güç depolama sistemlerinin geliştirilmesi, aşırı sıcaklık koşullarında çalıştırılabilmesi ve performansı etkileyen parametrelerin belirlenmesi önem kazanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında süperkapasitör hücrelerinde kullanılmak üzere; elektrot malzemesi olarak atık kumaştan, fiğ çekirdeğinden ve Mengen Linyiti'nden farklı özelliklere sahip aktif karbonlar, elektrolit olarak ise Et_3NHBf_4 , Et_3NHPF_6 ve Et_3NHTFSI protik iyonik sıvılar üretilmiştir. Üretilen elektrotların ve elektrolitlerin performanslarını karşılaştırmak adına ticari aktif karbon ve ticari elektrolit (Et_4NBF_4) ile de hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerin elektrokimyasal performansa etkileri 4 cm^2 süperkapasitör hücreleriyle ortaya koyulmuştur. Ayrıca, hücreleri temsil eden en uygun devre modellerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve modelini kullanılan aktif malzemenin, elektrolitin ve sıcaklığın etkilediği belirlenmiştir. Elektrokimyasal analiz sonuçları hücrelerin enerji depolama performanslarının; elektrot malzemesi yüzey özellikleri, elektrolit türü, elektrot – elektrolit ilişkisi ve sıcaklıktan önemli derecede etkilendiğini ortaya koymuştur. Fiğ çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile; 25°C 'de $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücre en yüksek spesifik kapasitans ve % döngü kararlılığı (51.02 F/g , % 93.94) sergilerken, -40°C 'de en iyi performansı $1 \text{ M Et}_3\text{NHBf}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücre sergilemiştir (18 F/g , % 100), 80°C 'de ise $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücre yüksek performans göstermiştir (52.89 F/g , % 87.28). Mengen linyitinden üretilen aktif karbon ile; 25°C 'de (60.23 F/g , % 93.44) ve -40°C 'de (12 F/g , %100), $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücre en yüksek performansları sergilerken, 80°C 'de uzun döngü verisi alınamamıştır. Atık kumaştan üretilen aktif karbon ile 25°C 'de $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ ve $1 \text{ M Et}_3\text{NHBf}_4/\text{PC}$ elektrolitler aynı performansı göstermiştir (10 F/g , % 100). 80°C 'de de benzer kapasitanslara sahip olsalar da $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücre yüksek döngü kararlılığı göstermiştir (12 F/g , % 99). Kumaş örneği ile -40°C 'de uzun döngü verisi herhangi bir elektrolit ile alınamamıştır. Fiğ çekirdeğinden üretilen aktif karbona hidrotermal yöntemle N ve S katkılanması ile elde edilen aktif karbon ile hücrelerin yüksek dirençleri nedeniyle aynı koşullarda benzer performans elde edilmiştir. Fiğ çekirdeğinden üretilen aktif karbonla 4 cm^2 'den 16 cm^2 'ye ölçek büyütülmüş ve $1 \text{ M Et}_3\text{NHBf}_4/\text{PC}$ elektrolit ile 25°C 'de 1.9 F kapasitans elde edilmiştir.

Ekim 2025, 293 sayfa

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

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION OF APPROPRIATE ACTIVATED CARBON AND ELECTROLYTE FOR SUPERCAPACITORS WITH HIGH PERFORMANCE IN WIDE TEMPERATURE RANGE (-40 °C AND 80 °C) AND SCALE UP STUDIES

Ezgi YURTTAŞ

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

Supervisor: Doç. Dr. Yavuz GÖKÇE

In recent years, the development of high-energy and high-power storage systems for aerospace, aviation, and defense applications has become increasingly important, particularly regarding their operation under extreme temperature conditions and the identification of parameters influencing performance. In this thesis, various activated carbons with distinct properties were synthesized from waste fabric, vetch kernel, and Mengen lignite for use as electrode materials, while Et₃NHBF₄, Et₃NHPF₆, and Et₃NHTFSI protic ionic liquids were employed as electrolytes in supercapacitor cells. For performance comparison, additional cells were assembled using commercial activated carbon and a commercial electrolyte (Et₄NBF₄). The electrochemical performance of all cells was evaluated using 4 cm² supercapacitor assemblies. Moreover, equivalent circuit modeling was conducted to determine the most suitable models representing the cells, revealing that the active material, electrolyte, and temperature significantly influenced the circuit parameters. Electrochemical analyses demonstrated that the energy storage performance of the cells strongly depended on the surface characteristics of the electrode materials, the type of electrolyte, the electrode–electrolyte interface behavior, and the operating temperature. Activated carbon derived from vetch kernels exhibited the highest specific capacitance and cycle stability at 25 °C with a 1 M Et₄NBF₄/PC electrolyte (51.02 F/g, 93.94%). At -40 °C, the 1 M Et₃NHBF₄/PC electrolyte showed the best performance (18 F/g, 100%), while at 80 °C, the 1 M Et₄NBF₄/PC electrolyte again yielded the highest values (52.89 F/g, 87.28%). Activated carbon from Mengen lignite performed best with the 1 M Et₄NBF₄/PC electrolyte at both 25 °C (60.23 F/g, 93.44%) and -40 °C (12 F/g, 100%), though long-cycle data were not obtained at 80 °C. For fabric-derived activated carbon, both electrolytes exhibited identical performance at 25 °C (10 F/g, 100%), while at 80 °C, the 1 M Et₄NBF₄/PC electrolyte provided higher stability (12 F/g, 99%). Long-cycle data at -40 °C were unavailable. Activated carbon synthesized from vetch kernels via hydrothermal N and S doping showed similar results due to high internal resistance. Scaling the vetch kernel–based electrode from 4 cm² to 16 cm² yielded 1.9 F at 25 °C with 1 M Et₃NHBF₄/PC.

October 2025, 293 pages

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

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Yavuz GÖKÇE'ye, çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Zeki AKTAŞ'a, araştırmalarım boyunca öneri ve yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Emine YAĞMUR'a, elektrolit sentezi için bilgisini ve desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesi Enerji Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. N. Işık SEMERCİ'ye, en olumsuz anlarda bile gerek manevi gerekse pratik çözümleriyle destek olan sevgili arkadaşlarım Barkın CANTEKİN ve Işıl YUMUŞAKER'e, doktora boyunca desteğini esirgemen bütün arkadaşlarıma, doktora çalışmama başlamama vesile olan ve her aşamasında desteğini ve fikirlerini esirgemeyen sayın Köksal ÖZDEMİR'e, doktora çalışmalarım boyunca hiçbir desteği esirgemeyen AKANA Mühendislik ailesine, çalışmalarım ve tez yazım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen canım kızım Deniz YURTTAŞ'a ve değerli eşim Ali Semih YURTTAŞ'a başta olmak üzere bütün aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Ezgi YURTTAŞ
Ankara, Ekim 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri	4
2.2 Süperkapasitör	9
2.3 Süperkapasitör Bileşenleri	13
2.3.1 Elektrot malzemeleri.....	13
2.3.1.1 Karbon malzemelerin türleri ve yapıları	17
2.3.1.2 Aktif karbon üretimi.....	21
2.3.1.3 Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
2.3.2 Elektrolit malzemeleri	24
2.3.2.1 Sulu elektrolitler.....	26
2.3.2.2 Organik elektrolitler	27
2.3.2.3 Redoks aktif ve katı hal elektrolitler	27
2.3.2.4 İyonik sıvı elektrolitler.....	27
2.3.2.5 Elektrolitlerin termal kararlılıkları	29
2.4 Elektrokimyasal Test Yöntemleri.....	36
2.4.1 Döngüsel voltametri (CV).....	37
2.4.2 Galvanostatik şarj/ deşarj (GCD).....	39
2.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve devre modeli.....	41
2.4.4 Referans alınan devre modelleri	44
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	51
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	65
4.1 Materyal	65
4.2 Yöntem	65

4.2.1 Aktif karbon üretimi.....	66
4.2.1.1 Fiğ çekirdeğinden aktif karbon üretimi.....	66
4.2.1.2 Mengen linyiti'nden aktif karbon üretimi	67
4.2.1.3 Atık kumaştan aktif karbon üretimi	68
4.2.2 Aktif karbon katkılama	69
4.2.3 Aktif karbon karakterizasyonu	70
4.2.4 Elektrot hazırlama	71
4.2.5 Elektrolit hazırlama	72
4.2.5.1 Triethylammonium tetrafluoroborate sentezi	72
4.2.5.2 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid sentezi	73
4.2.5.3 Trietilamonyum hekzaflorofosfat sentezi	74
4.2.6 Elektrolit karakterizasyonu	75
4.2.7 Süperkapasitör paketleme.....	75
4.2.8 Elektrokimyasal performans testleri.....	77
5. BULGULAR.....	78
5.1 Aktif Karbon Karakterizasyonu.....	78
5.1.1 Parçacık boyut dağılımı, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı analizleri	78
5.1.2 Yüzey özellikleri-SEM, FTIR ve XPS analizi	86
5.2 Elektrolit Karakterizasyonu	98
5.3 Elektrokimyasal Performans Testleri	101
5.3.1 FC-KOH-IR3 Aktif Karbon ile hazırlanan 4 cm2 süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları	102
5.3.1.1 FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 25 °C sıcaklıktaki performans testleri	102
5.3.1.2 FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin -40 °C sıcaklıktaki performans testleri	116
5.3.1.3 FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 80 °C sıcaklıktaki performans testler	128
5.3.1.4 FC-KOH-IR3 Aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler için genel karşılaştırma	141
5.3.2 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan 4 cm2 süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları	152
5.3.2.1 MG-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 25 °C sıcaklıktaki performans testleri	152
5.3.2.2 MG-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin -40 °C sıcaklıktaki performans testleri	163

5.3.2.3 MG-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 80 °C sıcaklıktaki performans testleri	172
5.3.2.4 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler için genel karşılaştırma	181
5.3.3 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan 4 cm ² süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları	190
5.3.3.1 KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 25 °C sıcaklıktaki performans testleri	191
5.3.3.2 KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin -40 °C sıcaklıktaki performans testleri	201
5.3.3.3 KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 80 °C sıcaklıktaki performans testleri	207
5.3.3.4 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler için genel karşılaştırma	218
5.3.4 Üretilen Aktif Karbonlar ve 800 °C ısıtma işlem görmüş ticari aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans karşılaştırması.....	226
5.3.4.1 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit	226
5.3.4.2 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit.....	238
5.3.4.3 1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC elektrolit	246
5.3.5 FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit ile ölçek büyütme çalışması.....	254
5.3.6 FC-KOH-IR3 aktif karbon katkılama çalışması.....	261
5.3.7 Süperkapasitörler için Uygun Devre Modellerinin Belirlenmesi	266
6. TARTIŞMA ve YORUM.....	268
KAYNAKLAR	274
EK1 FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve AC800 Elektrotlar ile Hazırlanan Süperkapasitörlerin GCD Analizi Spesifik Kapasitans Değerleri	284
EK 2 Devre Modellerinden Elde Edilen Veriler.....	287
ÖZGEÇMİŞ	293

SİMGELER DİZİNİ

BF_4^-	Tetrafloroborat
DCA^-	Disiyanamid
FSI^-	Bis (Florosülfonil) İmid
KOH	Potasyum Hidroksit Çözeltisi
Na_2SO_4	Sodyum Sülfat Çözeltisi
H_2SO_4	Sülfürik Asit Çözeltisi
PF_6^-	Heksaflorofosfat
Pyr_{14}^+	1-butyl-1-methylpyrrolidinium
TFSI^-	Bis (Triflorometansülfonil) İmid
ZnCl_2	Çinko Klorür

Kısaltmalar

AC	Aktif Karbon
ACN	Asetonitril
BJH	Barrett, Joyner and Halenda
C_T	Toplam Kapasitans
C_S	Spesifik Kapasitans
GCD	Galvanostatik Şarj/Deşarj
CMC	Sodyum Karboksimetil Selüloz
DMSO	Dimethyl sulfoxide-D6
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Döngüsel Voltametri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EES	Elektrokimyasal Enerji Depolama
EDLC	Elektriksel Çift Tabaka Kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESC	Elektrokimyasal Kapasitör
Et_4NBF_4	Tetraetilamonyum Tetrafloroborat
Et_3NHBF_4	Triethylammonium Tetrafluoroborate

Et ₄ NTFSI	Tetraethylammonium Bis- (Trifluoromethane)Sulfonylimid
Et ₃ NHPPF ₆	Trietilamonyum hekzaflorofosfat
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrumu
I	Akım
IL	İyonik Sıvı
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NMP	N-Methylpyrrolidinone
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
PANi	Polianilin
PC	Propilen Karbonat
PPy	Polipirol
PSC	Pseudokapasitör
PTh	Politiyofen
PvDf	Poliviniliden Florür
R _{ES}	Eşdeğer Seri Direnç
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
V	Hücre Çalışma Voltajı
V _{IR}	Düşen Gerilim
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
Δt	Şarj veya Deşarj Süresi
ΔV	Uygulanan Potansiyel Fark
ΔQ	Elektriksel Yük

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Enerji/güç depolama sistemleri için Ragone grafiği	6
Şekil 2.2 Süperkapasitör tipleri a) Elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC), b) Pseudokapasitör ve c) Hibrit Kapasitör	12
Şekil 2.3 Elektrolit çeşitleri	26
Şekil 2.4 İyonik sıvıların kimyasal yapısı, a) aprotik, b) protik, c) çift kutuplu	32
Şekil 2.5 EDLC, pseudokapasitör ve pil tipi malzemeler için CV grafikleri	38
Şekil 2.6 EDLC, pseudokapasitör ve pil tipi malzemeler için GCD grafikleri	39
Şekil 2.7 Örnek GCD grafiği, grafikte belirtilen R , R_{ES} 'i temsil etmektedir	41
Şekil 2.8 Örnek Nyquist grafiği	44
Şekil 2.9 Devre modeli 1	45
Şekil 2.10 Devre modeli 2	46
Şekil 2.11 Devre modeli 3	46
Şekil 2.12 Devre modeli 4	47
Şekil 2.13 Devre modeli 5	48
Şekil 2.14 Devre modeli 6	49
Şekil 2.15 Devre Modeli 7	50
Şekil 4.1 Fiğ çekirdeğinden KOH ile aktif karbon üretimi aşamaları	67
Şekil 4.2 Katkılamada kullanılan teflon beherli paslanmaz çelik reaktör	70
Şekil 4.3 Dr. Blade mekanizması ile üretilmiş 150 μm malzeme kalınlıklı elektrotun fotoğrafı	71
Şekil 4.4 4 cm^2 aktif yüzey alanlı bayrak elektrotların fotoğrafları	72
Şekil 4.5 Trietilamonyum tetrafloroborat sentezi deney sistemi	73
Şekil 4.6 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid sentezi deney sistemi	74
Şekil 4.7 Trietilamonyum hekzaflorofosfat sentezi deney sistemi	75
Şekil 4.8 Paketlenmiş 4 cm^2 alanlı süperkapasitörün fotoğrafı	76
Şekil 4.9 2x2 ve 4x4 cm^2 lik elektrotlar ile hazırlanan paketlerin karşılaştırması	76
Şekil 4.10 Klimatik test kabini ve test sistemi	77
Şekil 5.1 Aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımları	79
Şekil 5.2 800 $^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtıl işlem görmüş ticari aktif karbon, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	81
Şekil 5.3 FC-KOH-IR3 aktif karbonun, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	81
Şekil 5.4 MG-KOH-IR3 aktif karbonun, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	82

Şekil 5.5 KM-KOH-IR3 aktif karbonun, N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.....	82
Şekil 5.6 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş ticari aktif karbon NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı	83
Şekil 5.7 FC-KOH-IR3 aktif karbon NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı	83
Şekil 5.8 MG-KOH-IR3 aktif karbon NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı	84
Şekil 5.9 KM-KOH-IR3 aktif karbon NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı	84
Şekil 5.10 FC-KOH-IR3-Batch örneğinin SEM görüntüleri	87
Şekil 5.11 FC-KOH-IR3-Mass örneğinin SEM görüntüleri	88
Şekil 5.12 MG-KOH-IR3-Batch örneğinin SEM görüntüleri.....	89
Şekil 5.13 MG-KOH-IR3-Mass örneğinin SEM görüntüleri.....	90
Şekil 5.14 KM-KOH-IR3 örneğinin SEM görüntüleri	91
Şekil 5.15 Aktif karbon örneklerinin FTIR analiz sonuçları.....	92
Şekil 5.16 XPS C1s taraması, FC-KOH-IR3	94
Şekil 5.17 XPS N1s taraması, FC-KOH-IR3	94
Şekil 5.18 XPS C1s taraması, MG-KOH-IR3.....	95
Şekil 5.19 XPS N1s taraması, MG-KOH-IR3	95
Şekil 5.20 XPS C1s taraması, KM-KOH-IR3.....	96
Şekil 5.21 XPS N1s taraması, KM-KOH-IR3	96
Şekil 5.22 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid kimyasal yapısı.....	99
Şekil 5.23 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid a) C-NMR b) H-NMR analiz sonuçları.....	100
Şekil 5.24 Trietilamonyum hekzaflorofosfat H-NMR analiz sonucu	101
Şekil 5.25 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C.....	103
Şekil 5.26 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	105
Şekil 5.27 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25 °C'de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	106
Şekil 5.28 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25 °C'de karşılaştırma	106
Şekil 5.29 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C.....	107
Şekil 5.30 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	109

Şekil 5.31 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	109
Şekil 5.32 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma	110
Şekil 5.33 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 25 °C	112
Şekil 5.34 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 25 °C	112
Şekil 5.35 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit, 25 °C	113
Şekil 5.36 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit, 25 °C	115
Şekil 5.37 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	115
Şekil 5.38 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma	116
Şekil 5.39 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	118
Şekil 5.40 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	119
Şekil 5.41 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit -40 °C’de, 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	119
Şekil 5.42 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	120
Şekil 5.43 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	121
Şekil 5.44 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit -40 °C’de, 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	122
Şekil 5.45 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma	122
Şekil 5.46 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, -40 °C	124
Şekil 5.47 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, -40 °C	124
Şekil 5.48 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit, -40 °C	125
Şekil 5.49 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit, -40 °C	127

Şekil 5.50 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit - 40 °C’de, 0.5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	127
Şekil 5.51 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma	128
Şekil 5.52 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	129
Şekil 5.53 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	129
Şekil 5.54 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	130
Şekil 5.55 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma	131
Şekil 5.56 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	132
Şekil 5.57 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	134
Şekil 5.58 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de, 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	135
Şekil 5.59 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma	135
Şekil 5.60 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC elektrolit, 80 °C	136
Şekil 5.61 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC elektrolit, 80 °C	137
Şekil 5.62 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit, 80 °C	139
Şekil 5.63 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit, 80 °C	140
Şekil 5.64 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit 80 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	141
Şekil 5.65 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHTFSI/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma	141
Şekil 5.66 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C	144
Şekil 5.67 FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi (5 A/g), 25 °C	145
Şekil 5.68 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	147

Şekil 5.69 FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD Analizi (1 A/g), 1 M Et ₃ NHTFSI/PC için 0.5 A/g, -40 °C	148
Şekil 5.70 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	150
Şekil 5.71 FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD Analizi (5 A/g), 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC için 1 A/g, 80 °C	151
Şekil 5.72 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C.....	153
Şekil 5.73 EIS Analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	154
Şekil 5.74 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25°C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	155
Şekil 5.75 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma	156
Şekil 5.76 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C.....	159
Şekil 5.77 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	159
Şekil 5.78 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25°C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	160
Şekil 5.79 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma	160
Şekil 5.80 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 25 °C.....	162
Şekil 5.81 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 25 °C.....	163
Şekil 5.82 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C.....	164
Şekil 5.83 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	165
Şekil 5.84 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit -40°C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	166
Şekil 5.85 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma	166
Şekil 5.86 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	168
Şekil 5.87 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	168

Şekil 5.88 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit - 40 °C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	169
Şekil 5.89 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma	169
Şekil 5.90 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, -40 °C	171
Şekil 5.91 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, -40 °C.....	171
Şekil 5.92 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	172
Şekil 5.93 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	174
Şekil 5.94 MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerin GCD analizi sonrası paket durumu, 80 °C.....	174
Şekil 5.95 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, GCD sonrası karşılaştırma 80 °C.....	175
Şekil 5.96 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C.....	176
Şekil 5.97 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	177
Şekil 5.98 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de, 0.5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	178
Şekil 5.99 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma	178
Şekil 5.100 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 80 °C	179
Şekil 5.101 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 80 °C	180
Şekil 5.102 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C.....	183
Şekil 5.103 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 1 M Et ₄ NBF ₄ 5 A/g, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC 2 A/g, 25 °C.....	184
Şekil 5.104 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	186
Şekil 5.105 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 2 A/g, -40 °C	187
Şekil 5.106 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	188

Şekil 5.107 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 0.5 A/g, 80 °C.....	189
Şekil 5.108 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	191
Şekil 5.109 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	193
Şekil 5.110 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	194
Şekil 5.111 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	194
Şekil 5.112 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma	195
Şekil 5.113 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	196
Şekil 5.114 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 25 °C	197
Şekil 5.115 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	198
Şekil 5.116 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25°C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	198
Şekil 5.117 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma	199
Şekil 5.118 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC elektrolit, 25 °C.....	200
Şekil 5.119 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC elektrolit, 25 °C.....	201
Şekil 5.120 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	202
Şekil 5.121 EIS analizi- Nyquist Grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C.....	203
Şekil 5.122 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	204
Şekil 5.123 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, -40 °C	205
Şekil 5.124 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC elektrolit, -40 °C	206
Şekil 5.125 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₆ /PC elektrolit, -40 °C	207

Şekil 5.126 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	208
Şekil 5.127 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	209
Şekil 5.128 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de, farklı akım yoğunluklarında, elektrokimyasal kararlılık	210
Şekil 5.129 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma	210
Şekil 5.130 KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörün uzun döngü sonrası, 80 °C	212
Şekil 5.131 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	212
Şekil 5.132 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit, 80 °C	213
Şekil 5.133 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de, farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal kararlılık	214
Şekil 5.134 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık	214
Şekil 5.135 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma	215
Şekil 5.136 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 80 °C	216
Şekil 5.137 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit, 80 °C.....	217
Şekil 5.138 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C.....	219
Şekil 5.139 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC için 5 A/g, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC için 2 A/g, 25 °C.....	221
Şekil 5.140 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	222
Şekil 5.141 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler EIS analizi, -40 °C.....	223
Şekil 5.142 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	224
Şekil 5.143 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC için 5 A/g, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC için 2 A/g, 80°C.....	225

Şekil 5.144 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C	228
Şekil 5.145 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 VE KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 25 °C	229
Şekil 5.146 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR 3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C.....	230
Şekil 5.147 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR 3 ve KM-KOH-IR3 5 A/g ve AC800 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C...	231
Şekil 5.148 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, -40 °C.....	232
Şekil 5.149 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, -40 °C.....	233
Şekil 5.150 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR 3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	234
Şekil 5.151 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 için 1 A/g, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3, AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C.....	235
Şekil 5.152 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 80 °C	236
Şekil 5.153 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 80 °C	236
Şekil 5.154 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR 3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₄ NBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	237
Şekil 5.155 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 ve KM-KOH- IR3 için 5 A/g, AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et ₄ NBF ₄ / PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	238
Şekil 5.156 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR 3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C	239

Şekil 5.157 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 25 °C	239
Şekil 5.158 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C.....	240
Şekil 5.159 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 için 5 A/g, MG-KOH-IR3 ve AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C	241
Şekil 5.160 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, -40 °C	242
Şekil 5.161 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, -40 °C.....	242
Şekil 5.162 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	243
Şekil 5.163 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 için 1A/g, MG-KOH-IR3 ve AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	243
Şekil 5.164 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 80 °C	244
Şekil 5.165 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 80 °C	245
Şekil 5.166 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	245
Şekil 5.167 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 için 5A/g, MG-KOH-IR3 için 0.5 A/g, KM-KOH-IR3 ve AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.	246
Şekil 5.168 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C	247
Şekil 5.169 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C	248

Şekil 5.170 EIS analizleri Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C.....	248
Şekil 5.171 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, -40 °C.....	250
Şekil 5.172 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, -40 °C.....	250
Şekil 5.173 EIS analizleri Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C	251
Şekil 5.174 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 80 °C.....	252
Şekil 5.175 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 80 °C.....	252
Şekil 5.176 EIS analizleri Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et ₃ NHPPF ₆ /PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.....	253
Şekil 5.177 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC elektrolit ile hazırlanan 4×4 cm süperkapasitörler hücreleri, farklı sıcaklık karşılaştırması	255
Şekil 5.178 FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan 4×4 cm süperkapasitörlerin sırasıyla EIS ve GCD Analizi, 25°C için 5 A/g, -40°C ve 80°C için 1 A/g akım yoğunluğu	256
Şekil 5.179 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan 4×4 cm süperkapasitörlerin farklı sıcaklıklarda karşılaştırması	257
Şekil 5.180 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan 2×2 (4 cm ²) ve 4×4 (16 cm ²) süperkapasitörlerin 25 °C, -40°C ve 80 °C karşılaştırması.....	258
Şekil 5.181 EIS analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan 2×2 (4 cm ²) ve 4×4 (16 cm ²) süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C karşılaştırması	259
Şekil 5.182 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan 2×2 (4 cm ²) ve 4×4 (16 cm ²) süperkapasitörlerin 25 °C (5 A/g), -40 °C (1 A/g) ve 80 °C (1 A/g) karşılaştırması.....	261

Şekil 5.183 CV analizi, katkılama yapılan FC-KOH-IR3 aktif karbon örnekleri ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C.....	262
Şekil 5.184 EIS analizi, katkılama yapılan FC-KOH-IR3 aktif karbon örnekleri ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C.....	263
Şekil 5.185 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, katkılama yapılan FC-KOH-IR3 aktif karbon örnekleri ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 5 A/g, 25 °C.....	263
Şekil 5.186 CV analizi, katkılama yapılan ve yapılmayan FC-KOH-IR3 aktif karbon numuneleri ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C.....	264
Şekil 5.187 EIS analizi, katkılama yapılan ve yapılmayan FC-KOH-IR3 aktif karbon numuneleri ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C	265
Şekil 5.188 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılık, katkılama yapılan ve yapılmayan FC-KOH-IR3 aktif karbon numuneleri ve 1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 5 A/g akım yopunluğunda, 25 °C.....	266

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Asetonitril (ACN) ve propilen karbonat (PC) fiziksel özellikleri.....	30
Çizelge 2.2 Kullanılan elektrolitlerin fiziksel özellikleri.....	35
Çizelge 2.3 Tez çalışması kapsamında kullanılan elektrolitlerin çözünmemiş ve çözünmüş iyon boyutları	36
Çizelge 5.1 Aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımları	80
Çizelge 5.2 Aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimleri	85
Çizelge 5.3 Örneklerin elementel bileşimi ve O/C oranları	93
Çizelge 5.4 C1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonel grupların tipi ve bağıl içeriği.....	97
Çizelge 5.5 N1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonellerinin tipi ve bağıl içeriği.....	98
Çizelge 5.6 Trietilamonyum hekzaflorofosfat fonksiyonel grupları.....	99
Çizelge 6.1 Üretilen aktif karbonların özelliklerinin karşılaştırması	271

1. GİRİŞ

Bu yüzyılın karşı karşıya olduğu temel zorluklardan biri, çeşitli yenilenebilir enerji teknolojilerinin tüm potansiyellerinden yararlanmak için uygun ve verimli enerji depolama cihazlarını belirlemek ve geliştirmektir. Dünyada yenilenemeyen enerji kaynakları olan fosil yakıtların hızla tüketilmesi nedeniyle ozon tabakasının incilmesi, küresel ısınma ve taşıt kirliliği büyük bir sorun haline gelmiştir. Küresel taleplerin karşılanması ve ekonomik sorunların çözülmesi için geleneksel olmayan enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Sürdürülebilir temiz enerjinin bu sorunları çözenin etkili bir yolu olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir ve temiz enerjinin kullanımı, küresel ölçekte sürdürülebilir kalkınmayı sağlamak için de son derece önemlidir. Son 30 yılda, elektrokimyasal enerji depolama (EES) cihazlarının geliştirilmesinde büyük ilerleme kaydedilmiştir. Bu cihazlar, sınırsız arz sağlayan temiz ve çevre dostu enerji üretmektedir. Şarj edilebilir veya lityum iyon piller, kapasitörler, süperkapasitörler (ultrakapasitörler olarak da adlandırılır) ve yakıt hücreleri gibi bir enerji türünü diğerine dönüştürebilen birçok cihaz bulunmaktadır.

Süperkapasitörler, bataryalarla kıyaslanabilir bir enerji depolama kapasitesine sahiptir. Ancak, güç yoğunluğu ve çevrim kararlılığı bataryalardan bin kat daha yüksektir ve güç yoğunluğu geleneksel kapasitörlerden sürdürülebilir şekilde daha düşüktür. Enerji depolama amaçlı süperkapasitörler, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, Coulomb verimliliği, şarj ve deşarj süresi, çevrim ömrü, kullanım ömrü, çalışma sıcaklığı, çevre dostu olma ve maliyet gibi özellikler dikkate alınarak farklı uygulamalar için seçilebilmektedir.

Yaygın olarak elektriksel çift katmanlı kapasitörler olarak bilinen süperkapasitörler, elektrot-elektrolit arayüzünde iyonların adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yoluyla enerji depolayan enerji depolama sistemleri olarak hizmet etmektedirler. Süperkapasitörler kısa süreli enerji depolayarak, sorunsuz güç iletimi sağlayarak ve güç dalgalanmalarını azaltarak yenilenebilir enerji entegrasyonunda hayati bir rol oynamaktadır. Düşük maliyetleri, uzun ömürleri ve yüksek akımları hızlı bir şekilde iletme kabiliyetleri sayesinde çeşitli hızlı güç ve enerji dağıtım uygulamalarında kullanılabilmektedirler.

Ayrıca, süperkapasitörler havacılık ve savunma sektörlerinde uydu sistemleri, akıllı iletişim ve navigasyon gibi alanlarda uygulama alanı bulabilmektedir. İdeal bir süperkapasitörün geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında çalışabilmesi, uzun ömürlü olması, yanmazlık özelliğine sahip olması ve uygun maliyetli olması beklenmektedir; bunların tümü büyük ölçüde kullanılan elektrolitlerin özelliklerine bağlıdır.

EDLC'lerde yük, elektrot elektrolit arayüzünde elektrostatik olarak depolanmaktadır, dolayısıyla elektrotun yüzey alanı süperkapasitörün özgül kapasitansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir, bu nedenle EDLC'lerde gözenekli ve yüksek yüzey alanlı malzemeler kullanılması gerekmektedir. Optimum gözeneklilik, elektrolit iyonlarının elektrotun daha derinlerine göç etmesine ve daha fazla elektroaktif bölgeyle etkileşime girmesine olanak tanımaktadır ve böylece genel yük depolama kapasitesini arttırmaktadır. Süperkapasitörlerin elektrotlarıyla ilgili olarak bilim insanları tarafından araştırılması gereken gözenek boyutu dağılımının optimize edilmesi (sentez tekniklerinin değiştirilmesi), iletkenliğin artırılması (kompozitlerin oluşturulması) ve daha yüksek elektroaktif bölgelerin kullanılabilirliği (metal türlerinin eklenmesi) gibi faktörler bulunmaktadır (Kumari vd. 2023, Sharma ve Chand 2023, Xioa vd. 2024, Dissanayake ve Abeywardana 2024, Zafar vd. 2025)

Son yıllarda sektör ihtiyaçlarını karşılayacak enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğunu geliştirmek üzerinedir. Ancak aşırı iklim koşullarında çalışabilen süperkapasitörler üzerine hala sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında süperkapasitör performansına etki eden en önemli 2 parametre olan elektrot malzemesi ve elektolit malzemesinin geliştirilmesi ile yüksek ve düşük sıcaklıklarda ihmal edilebilir performans kayıpları ile çalışabilecek süperkapasitörlerin geliştirilmesi ve ticarileşebilir bir ürüne giden yolda adım atmak için ölçek büyütme çalışması yapılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda biyokütle kaynağı fiğ çekirdeğinden, fosil yakıt kaynağı Mengen Linyiti'nden ve atık kumaştan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Hücrenin termal kararlılığını doğrudan etkileyecek olan

Et₃NHBF₄, Et₃NHPF₆ ve Et₃NHTFSI protik iyonik sıvı elektrolitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonlar ve iyonik sıvı elektrolitlerin propilen karbonatla 1 M çözeltileri ile hazırlanan 4 cm² süperkapasitör hücreleri hazırlanmıştır. Hazırlanan hücrelerin -40 °C, 25 °C ve 80 °C sıcaklıklarda elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Bu analizlerde en yüksek performansı gösteren fiğ çekirdeğinden elde edilen aktif karbona hidrotermal yöntem ile azot ve kükürt katkılanması yapılmış ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit elektrokimyasal performansı incelenmiştir. En yüksek performans gösteren fiğ çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile ölçek büyütme çalışması yapılmış ve 16 cm²'lik elektrot hazırlanmıştır, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Son olarak bir süperkapasitör hücrelerini temsil eden devre modelinin elektrot ve elektrolit malzemesi ile değışimini ortaya koymak amacıyla 7 farklı devre modeli önerilmiş ve modelden elde edilen fit verileri karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Çevre koşullarındaki önemli değişiklikler ve yenilenemeyen fosil yakıtların azalan bulunabilirliğiyle başa çıkabilmek için müşterilerin, tedarikçilerin ve toplumun sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş için ortak bir çaba göstermesi gerekmektedir. Bu gerçek, dünya çapındaki refah, artan nüfus ve enerjiye dayalı teknolojilerin hızla yaygınlaşması nedeniyle dünya çapında enerji tüketiminin şaşırtıcı bir hızla artmasıyla doğrulanmıştır. Örneğin, talepleri karşılamak için dünya çapında enerji üretiminin 2050 yılına kadar iki katına çıkarılması beklenmektedir (Waris vd. 2023).

Dünya çapında en yaygın kullanılan enerji kaynağı fosil yakıtların rezervlerinin tükenmeye başlaması araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynaklarına (güneş, rüzgâr enerjisi vb.) yöneltmiştir. Ancak, geceleri güneşin olmaması ve rüzgâr modellerinin öngörülemezliği, enerji üretimi ve tüketim talepleri arasında bir dengesizliğe yol açmaktadır. Dahası, bu yenilenebilir kaynaklar genellikle coğrafi olarak izoledir ve yüksek enerji tüketimi olan bölgelerden uzaktadır. Fosil yakıtların, yenilenebilir enerjilerin ve nükleer ısının elektrik enerjisine dönüştürülebileceği yadsınamaz, ancak bu dönüşüm süreci önemli enerji kayıplarına yol açmaktadır. Nükleer proseslerde üretilen termal enerjinin yaklaşık %30'u değerlendirilip elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu nedenle, bu kaynakların kaliteli&verimli bir şekilde depolanabilmesi çok önemli bir konu haline gelmiştir ve enerji depolama sistemleri günlük yaşamımızda hayati öneme sahip olmuştur, bu sistemler önlenebilir kayıpları önlemekte ve artan ihtiyaçları karşılamak için yeterli gücü sağlamaktadır. (Xiong vd. 2015, Waris vd. 2023).

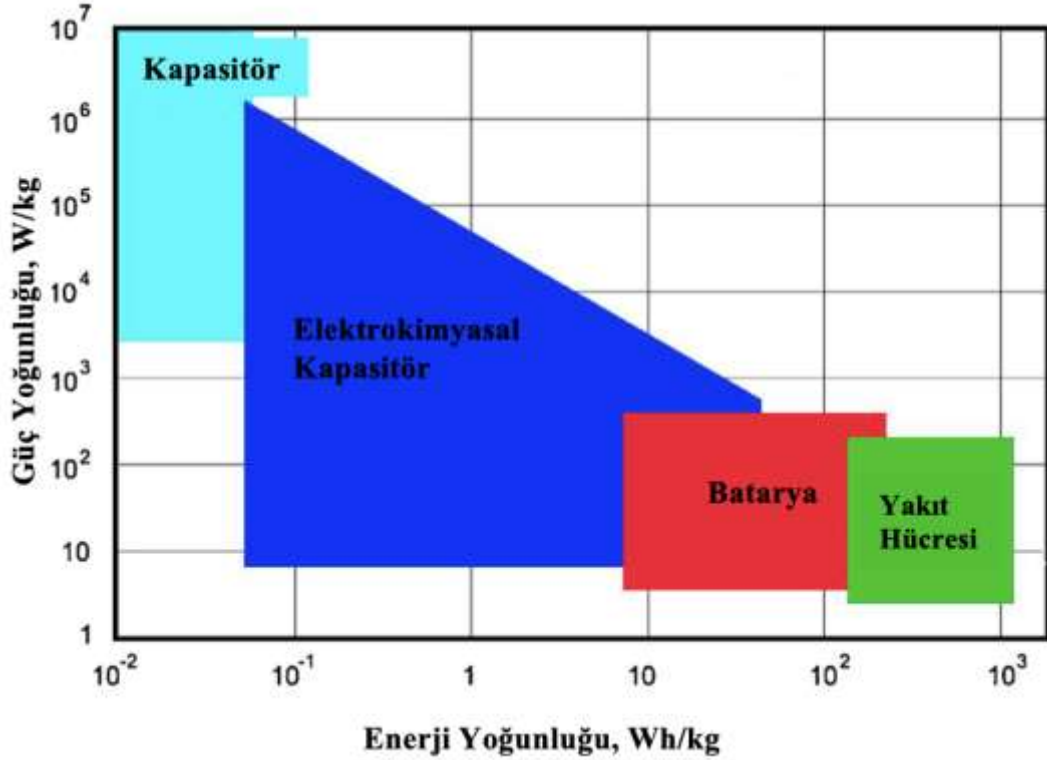
Bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal kapasitörler (ESC'ler) gibi teknolojileri kapsayan elektrokimyasal enerji depolama sistemleri (EES), araştırmacıların ve üreticilerin ilgisini toplamış, birincil odak noktaları haline gelmiştir. Esasen enerji depolama sistemleri enerji/güç depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılmaktadır.

Yaygın olarak çalışılan bataryalar ve yakıt hücreleri kimyasal/elektrokimyasal, süperkapasitörler ise elektrostatik enerji depolama sistemleridir. Bu sistemler temel performans ölçütleri olan güvenilirlik, güç ve enerji yoğunluğu, çevrim ömrü, sıcaklık aralığı ve kirleticilerin emisyonu üzerinden karşılaştırılmaktadır (Xiong vd. 2015).

Yakıt hücreleri, anında yenilenebilen bir yakıtın elektrokimyasal dönüşümü yoluyla elektrik enerjisi üretmektedir. Yakıt hücreleri, modül tarafından kullanılan elektrolite göre sınıflandırılmaktadır, bunlar güç kaynağı uygulamaları için büyük ilgi görmektedir: Düşük sıcaklıklı fosforik asitli yakıt hücresi (PAFC), Proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücresi, Yüksek sıcaklıklı erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC), Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler). Taşınabilir güç segmentinde, doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler) en umut verici çözümleri sunmaktadır. Yakıt hücreleri yüksek enerji dönüşüm verimliliği sebebiyle yanma motorlarının yerini alabilecek sistemler olmalarına karşın çalışması sırasında ortaya çıkan ısının dehidratasyona, iletkenliğin düşmesine neden olması aşırı iklim şartlarında çalışması için engel oluşturmaktadır (Jha 2012, Xiong vd. 2015).

Piller, kompakt boyutları ve hafiflikleri sayesinde günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılan elektrik enerjisi depolama cihazları olarak öne çıkmaktadır. Piller/bataryalar ve kapasitörler elektrolit ile ıslatılmış anot, katot ve membrandan (ayırıcı) oluşan sistemlerdir. Bataryalarda yük, elektrotlarda gerçekleşen hızlı redoks reaksiyonları ile depolanmaktadır ve elektrotlar yük aktarımında aktif yer almaktadır. Çeşitli uygulamalar için yeterli ve ideal enerji seviyeleri sağlamaktadırlar. Piller önemli enerji yoğunluklarına ulaşabilselerde, yavaş güç iletimi sorunuyla karşı karşıya kalırlar, bu durum, özellikle güçlü güç çıkışıyla birlikte hızlı depolamaya ihtiyaç duyulduğunda, uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Süperkapasitörler ise yük depolama mekanizmalarına göre psedudokapasitör (PSC), hibrit kapasitör ve elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC) olarak sınıflandırılmaktadır. Enerji/güç; EDLC'de elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon adsorpsiyon/desorpsiyonu ile, PSC'de elektrot/elektrolit arayüzeyinde hızlı redoks reaksiyonları ile (faradik) depolanmaktadır. Hibrit kapasitörler ise bu iki mekanizmanın bir arada bulunduğu sistemlerdir. Süperkapasitörler yüksek özgül güç, uzun çevrim ömrü ve hızlı şarj ve deşarj

kabiliyetleri gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Birkaç saniyedeki şarj ve deşarj süreci, bataryalardan önemli ölçüde daha düşük bir enerji yoğunluğuna yol açmaktadır, ancak yüksek güç çıkışlarını hızla sağlamada mükemmeldir. Şekil 2.1’de verilen Ragone grafiğinde çeşitli enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluklarına karşı güç yoğunlukları karşılaştırılmıştır (Winter ve Brodd. 2004, Libich vd. 2018).



Şekil 2.1 Enerji/güç depolama sistemleri için Ragone grafiği

Farklı enerji depolama sistemlerini karşılaştırırken, sistemler arasındaki enerji depolama yöntemlerindeki farklılıkları dikkate alan yöntemler kullanmak esastır. Piller, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi elektrokimyasal yapıya sahip enerji depolama sistemleri için, elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri, depolama sistemlerinin potansiyel uygulama alanlarıyla eşleştirilmesini kolaylaştırmalıdır. Ragone grafikleri, geçmişte farklı pil teknolojilerini karşılaştırmak için kullanılmıştır; ancak süper kapasitörlerin, yakıt hücrelerinin ve gelişmiş pillerin ortaya çıkmasıyla birlikte, Ragone grafikleri farklı enerji depolama modlarını kullanan teknolojilerin performansını karşılaştırmak için de kullanılmaya başlanmıştır. Enerji ve güç yoğunlukları genellikle

bir elektrot veya yarım hücre (elektrot, çözücü ve elektrolit) yerine paketlenmiş bir cihaz için verilmektedir. Yeni elektrotlar üzerinde yapılan malzeme araştırmaları, paketlenmiş bir cihaz geliştirme maliyetinden kaçınırken, elektrot veya elektrolit gibi ayrı bileşenlerin performansını izole ederek bu bileşenlerdeki değişikliklerin etkilerini anlama becerisini gerektirmektedir (Raut vd. 2010).

Ragone grafiği, bir cihazın enerji yoğunluğunun güç yoğunluğuna göre logaritmik grafiğidir. Ragone grafiğinde bulunan enerji yoğunluğu iş yapma kapasitesinin bir göstergesidir, güç yoğunluğu ise gücün ne kadar hızlı salındığını ifade etmektedir. Tipik bir Ragone eğrisi için, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip noktaların, daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olanlara kıyasla daha uzun deşarj süreleri vardır. Piller yüksek enerji yoğunluklarına sahip olmalarına karşın, yük depolama sırasında gerçekleşen redoks tepkimelerinin ekzotermik olması sistemin ısınmasına, dolayısıyla güvenlik problemleri ve perforans kayıplarına neden olmaktadır. Süperkapasitörlerin enerji yoğunlukları pillere göre daha düşük olsa da enerjiyi/gücü fiziksel olarak depolayan geleneksel kapasitörlerden daha yüksektir, bu özelliği ile bataryalar ve geleneksel kapasitörler arasında köprü görevi görmektedir (Winter ve Brodd 2004, Raut vd. 2010, Zhang ve Zhao. 2012).

Uzay, havacılık ve savunma sanayi ihtiyaçları doğrultusunda enerji/güç depolama sistemlerinin gereksinimleri her geçen gün artmaktadır. Özellikle aşırı iklim şartlarında çalışabilen enerji/güç depolama sistemlerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Enerji depolama sistemleri için hayati bir çalışma parametresi olan sıcaklık; kapasite, şarj/deşarj verimliliği, güvenilirlik ve dayanıklılık dahil olmak üzere genel performans üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Süperkapasitörler için etki şöyle özetlenebilir: Sıcaklık belirli bir eşiğin üzerine çıktığında, şarj ve deşarj sırasında elektrot üzerinde geri döndürülemez termal stres oluşur ve bu da karbon yüzeyinin oksidasyonuna ve aktif karbonun kısmi hasarına yol açar. Sonuç olarak, kapasitörlerin performansı ve ömrü önemli ölçüde azalır ve yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalma durumunda güvenlik endişeleri ortaya çıkar. Düşük sıcaklıklarda ise elektrotlarda ve elektrolitte yavaş iyon taşınması nedeniyle, kapasitörler yüksek polarizasyona ve geri döndürülemez kapasite kaybına karşı hassastır ve bu da düşük enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna neden olur.

Dolayısıyla enerji depolama sistemlerinin ısı davranışlarının yönetilebilmesi ve geliştirilmesi, aşırı sıcaklık koşullarında yüksek performans gerektiren uygulamalar için oldukça kritiktir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda performans kısıtları bulunmaktadır; düşük sıcaklıklarda elektrolitin iyonik iletkenliğindeki azalma nedeniyle performans azalırken; yüksek sıcaklıklarda oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle bileşenlerin yaşlanma eğiliminde olması güvenlik sorunlarına neden olabilmektedir. Sektör ihtiyaçlarını karşılayacak yüksek güç kaynakları elde edebilmek için ısı davranışı yönetmek ve bunu sağlarken sistem performansı, işlevsellik, tasarım, maliyet, bakım ve güvenlik arasındaki dengenin iyi kurulması gerekmektedir (Xiong vd. 2015, Zhou vd. 2023).

Yakıt hücreleri, genellikle düşük verimliliğe sahip olan güç üretimi için geleneksel yanma teknolojilerine bir alternatiftir. Yakıt hücreleri, toksik yanma ürünleri (örn. CO veya NOx) olmaması, iyi verimlilik ve düşük sera gazı emisyonları gibi yanmalı motorlara göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt enerjisinin önemli bir kısmı ısıya dönüştürülür (~ % 50). Bu ısının uzaklaştırılması, yakıt hücrelerinin sorunsuz çalışması için olmazsa olmazdır. Ayrıca, her yakıt hücresi türü belirli bir sıcaklık aralığında çalışır ve bu da etkili bir termal yönetimin önemini daha da vurgular. Sistemin çalışması sırasında üretilen yüksek ısı ayırıcının su kaybederek kurummasına ve iletkenliğin düşmesine neden olmaktadır. Yakıt hücreleri üzerine araştırmacıların çalışmaları devam etmektedir, ancak ısınma probleminin yanı sıra, yüksek maliyet ve depolama sorunları gibi önemli pratik zorluklara çözüm bulunamamıştır (Chalk ve Miller 2006, Xiong vd. 2015, Rashidi vd. 2022). Aynı şekilde bataryaların/pillerin performansı da çalışma sıcaklığına oldukça bağlıdır. Çalışma voltajı vb. gibi dış faktörlerin yanı sıra elektrot kusurları vb. iç faktörler bu sistemlerde ısınmaya neden olmaktadır. Bataryalarda anlık yüksek güç çekimi ısı üretimine neden olabilmektedir ve yıkıcı hasarlara neden olabilmektedir.

Süperkapasitör sistemleri, çalışma mekanizması nedeniyle kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonların olmayışı, piller kadar yüksek çalışma voltajlarına ihtiyaç duymaması ve şarj/deşarj sırasında pillere göre nispeten daha düşük iç dirence sahip olması sistemin ısı üretimini azalttığı için aşırı iklim şartlarında kullanıma uygun bir depolamaya olanak sağlamaktadır (Campana vd. 2006, Wang vd. 2012, Rashidi vd. 2022).

2.2 Süperkapasitör

Geleneksel kapasitörlerde, iki iletken elektrot, dielektrik ve yalıtkan bir malzeme ile ayrılır. Bir kapasitöre voltaj uygulandığında, zıt yükler her bir elektrotun yüzeyinde birikir. Yükler yalıtkan tarafından ayrı tutulur ve böylece oluşan elektrik alanı, kapasitörün enerji depolamasını sağlar. Eşitlik 2.1’de tanımlanan kapasitans depolanan pozitif yükün uygulanan potansiyele oranıdır. Eşitlikte C kapasitansı, Q yükü ve V uygulanan potansiyel farkı ifade etmektedir. Eşitlik 2.2 ise geleneksel kapasitörler için kapasitans hesaplamasını ifade etmektedir. Eşitlikte A; elektrot yüzey alanını, D elektrotlar arasındaki mesafeyi, ϵ_0 ; dielektrik sabitini (serbest alanın sözde "geçirgenliği") ve ϵ_r elektrotlar arasındaki yalıtkan malzemenin dielektrik sabitini ifade etmektedir. Eşitlikteki ϵ_0 ile ϵ_r çarpımı orantı sabiti olarak kabul edilmektedir.

$$C = Q/V \quad (2.1)$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/D \quad (2.2)$$

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerle aynı temel prensiplerle yönetilir, ancak sahip oldukları yüksek yüzey alanlı (A) elektrotlar ve elektrotlar arasındaki D mesafesinin azalmasını sağlayan ince dielektrikler sayesinde fark yaratmaktadırlar.

Bir süperkapasitörün çalışma prensibi, elektrolit iyonlarının elektrotların yüzey alanına göre dağılımına dayanır. Enerjiyi/gücü depolama mekanizmasına göre süperkapasitörler üç sınıfa ayrılır: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, sözde kapasitörler ve hibrit süper kapasitörler (Şekil 2.2).

Elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC) olarak da anılan süperkapasitörler, iki gözenekli polarize edilebilir elektrottan oluşur. EDLC’de enerji tasarrufu süreci, aralarında yeterince yüksek potansiyel farkı bulunan iki elektrotta yük ayrımına dayanır, bir ayırıcı (separator) ve elektrolitten oluşan enerji/güç depolama sistemleridir. Elektrolit, elektrotta enerji depolama için gerekli iyonları sağlarken, ayırıcı iki elektrot

arasında yük transferine izin veren ve kısa devre olmasını engelleyen birimdir. Bir süperkapasitör hücresinde kullanılan elektrot ve elektrolit malzemelerinin özellikleri elektrokimyasal performansı belirlemektedir (Beguın ve Frackowiak 2013, Bogotsky vd. 2015, Scibioh ve Viswanathan 2020).

EDLC'ler, yükü elektrostatik olarak veya elektrot ile elektrolit arasında yük transferi içermeyen Faradik olmayan bir süreçle depolayabilir. EDLC'lerin enerji depolama prensibi elektrokimyasal çift tabakadır. Potansiyel fark uygulandığında, elektrot yüzeyinde yük birikimi meydana gelir; oluşan potansiyel fark nedeniyle zıt yükler birbirini çeker ve bu da elektrolit iyonlarının ayrıcıcıyı aşarak zıt yüklü elektrotun gözeneklerine yayılmasıyla sonuçlanır. Elektrot üzerinde iyonların tekrar bir araya gelmesini engellemek amacıyla çift yük tabakası oluşmaktadır. Elektriksel çift tabaka oluşumu, özgül yüzey alanının artması ve elektrotlar arasındaki mesafenin azalması ile EDLC'lerin daha yüksek enerji yoğunluğuna ulaşması sağlanmaktadır. Özetle; şarj sırasında, elektronlar harici güç kaynağı aracılığıyla pozitif elektrottan negatif elektrota hareket etmektedir. Elektrolit kütleindeki iyonlar ise elektrotlara doğru hareket etmektedir. Deşarj sırasında elektronlar yük aracılığıyla negatif elektrottan pozitif elektrota hareket eder ve iyonlar yüzeyden elektrolit kütleine geri döner. Deşarj ve şarj sırasında arayüzdeki yük yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu değişir (Bogotsky vd. 2015, Scibioh ve Viswanathan 2020). Şekil 2.2a'da gösterildiği gibi, yüklerin birkaç Angstrom ile ayrıldığı ve doğası gereği statik olduğu elektrot/elektrolit çift katmanlı arayüzlerinde yük dağılımı vardır. Pilin şarj/deşarjı sırasında elektrotlarda şişme meydana gelirken, EDLC'lerde elektrotlarda faradik reaksiyon olmayışı şişmeyi önlemektedir (Scibioh ve Viswanathan 2020).

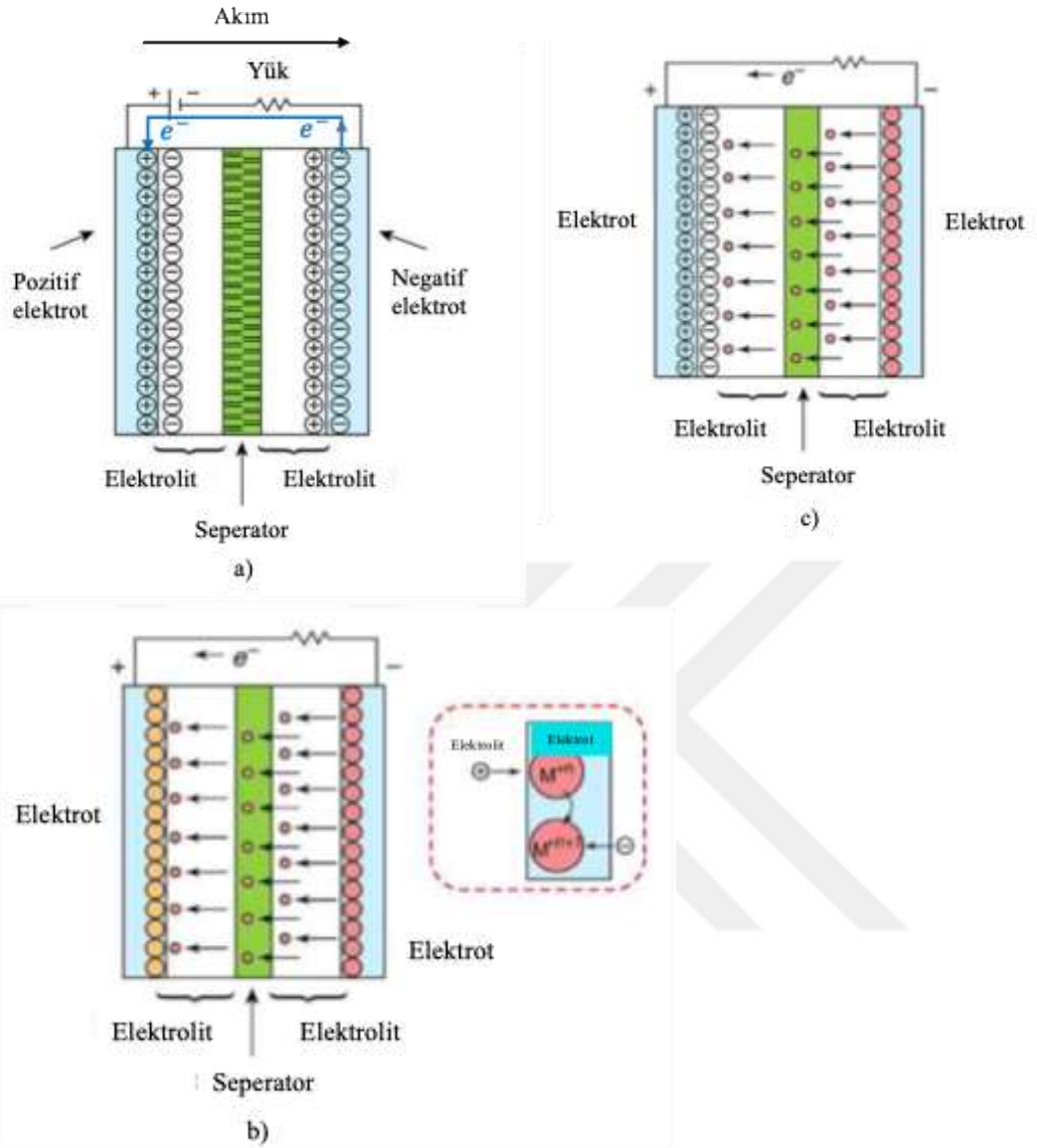
İkinci yük depolama kategorisi olan Pseudokapasitör (PCS)'de elektroaktif elektrotların yüzeyinde elektrolit iyonlarının hızlı ve geri dönüşümlü faradik yük transferi gerçekleşmektedir. Redoks yük transferi, Şekil 2.2b'de gösterildiği gibi pseudokapasitörlerde önemli bir rol oynamaktadır. Elektrostatik adsorpsiyonun ötesinde elektrot/elektrolit arayüzeyinde hızlı redoks reaksiyonları yoluyla elektrik yüklerinin transferine dayanan pseudokapasitif elektrotların, tipik olarak RuO_2 ve MnO_2 olduğu bilinmektedir. Kapasitans değerleri uygulanan potansiyel içinde nispeten

sabittir. Redoks reaksiyonu, oksidasyonun ve indirgemenin aynı anda gerçekleştiği reaksiyondur.

Üçüncü ve son süperkapasitör türü hibrit süperkapasitörler olarak adlandırılmaktadır. En yeni süper kapasitör türüdür ve önceki iki süper kapasitör tipi, EDLC ve pseudokapasitörlerin bir arada bulunduğu sistemlerdir (Şekil 2.2c). Günümüzde piyasada ticari olarak satılan hibrit süperkapasitörler bulunmamaktadır ancak laboratuvar koşullarında araştırılmaktadır (Scibioh ve Viswanathan 2020).

Aşırı iklim koşullarında çalışabilcek enerji depolama sistemlerinde şarj/deşarj sırasında ısınmanın olmaması beklenmektedir. EDLC'lerde şarj/deşarj sırasında redoks reaksiyonlarının olmaması termodinamik ısınmanın az olmasını sağlamaktadır, bu sayede hızlı şarj/deşarj ve uzun döngü ömürleri ile faradik yük depolayan sistemlerine fark atmaktadır (Beguin ve Frackowiak 2013, Sharma ve Chand 2023, Yu vd. 2013, Libich vd. 2018, Xiong vd. 2015).

Enerji ve güç yoğunluğu süperkapasitör performansını karakterize eden en önemli iki parametredir. Bu iki parametreyi elde etmek için hücrenin toplam kapasitansı (C_T , F) elektroaktif elektrot malzemeleri ile etkileşen elektrolitin termodinamik kararlılığına bağlı olan hücre çalışma potansiyeli (V) ve eşdeğer seri direnç (R_{ES} , Ω) kullanılmaktadır (Beguin ve Frackowiak 2013, Zhou vd. 2023).



Şekil 2.2 Süperkapasitör tipleri a) Elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC), b) Pseudokapasitör ve c) Hibrit Kapasitör

Süperkapasitörlerde yük elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzde depolanmaktadır. Sistemde her elektrot-elektrolit arayüzü, bir kapasitörü temsil etmektedir ve iki arayüzlü bir süperkapasitör, serideki iki kondansatöre karşılık gelmektedir. Süperkapasitörler enerji ve güç yoğunlukları bakımından geleneksel kapasitörler ve bataryalar arasında köprü görevindedir. Süperkapasitörlerin en önemli avantajları arasında, hızlı şarj/deşarj, yüksek güç yoğunluğu ve uzun döngü ömrü yer almaktadır. Ancak süperkapasitörlerin bataryalara göre nispeten daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olması süperkapasitör üreticilerinin karşılaştığı en önemli problemlerden biridir. Üreticiler güç yoğunluğu,

döngü kararlılığı ve güvenlikten kayıp vermeden enerji yoğunluğunu arttırmayı ve bunu yaparken de üretim maliyetlerini düşürmeyi hedeflemektedir.

2.3 Süperkapasitör Bileşenleri

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerde kullanılan katı dielektrik malzeme yerine elektriksel çift tabaka kapasitansı ve pseudokapasitans mekanizmalarının kullanılması sayesinde yüksek kapasitans değerleri gösterirler. Bu özellik, kullanılan elektrot ve elektrolit malzemelerinin termal kararlılığı, iyonik iletkenliği gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bir süperkapasitörün genel performansı, kapasitansı belirleyecek olan aktif elektrot malzemesinin seçimi ve çalışma voltajını belirleyecek olan kullanılan elektrolit olmak üzere iki ana faktörden etkilenmektedir. Elde edilebilecek yüksek kapasitans değerleri elektrot ve elektrolit olarak kullanılan malzemelerin termal kararlılık, iyonik iletkenliği vb. gibi özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle seperator, elektrot ve elektrolit malzemesinin dikkatli seçilmesi gerekmektedir. Süperkapasitör iki elektrottan, iyon geçirgen bir ayırıcıdan ve elektrotları iyonik olarak bağlayan bir elektrolitten oluşmaktadır (Beguin vd. 2014, Sharma ve Chand 2023).

2.3.1 Elektrot malzemeleri

Enerji sürdürülebilirliği için devam eden arayışta, süperkapasitörler, bugüne kadar bilinen diğer depolama cihazlarına kıyasla nispeten yüksek enerji yoğunluklarında yüksek güç yoğunlukları ve uzun çevrim ömrü gibi üstün özellikleri nedeniyle ön plandadır. EDLC'lerde arayüz elektrot potansiyelindeki değişikliklere ve yüksek geri dönüşümlülüğün hızlı tepki verebilmektedir. Öte yandan, pseudokapasitörler, yüksek geri dönüşümlü faradik elektrokimyasal redoks yüzey işlemleriyle birlikte elektrot yük depolama olgusuna dayanan cihazlardır. Bu nedenle, süperkapasitör uygulamasında kullanılacak elektrot malzeme gereksinimleri, yük depolama mekanizmasına göre değişiklik göstermektedir. EDLC'ler için hedeflenen malzemeler öncelikle yüksek yüzey alanlı karbonlar olmuştur, pseudokapasitör araştırmalarında ise büyük ölçüde rutenyum ve mangan gibi oksitler tercih edilmektedir (Scibioh ve Viswanathan 2020).

Süperkapasitörlerin kapasitansı ve yük depolaması, kullanılan elektrot malzemelerine yakından bağlıdır. Elektrot malzemesinde elektrolitin erişebildiği yüzey alanının çok yüksek olması yüksek kapasitans elde edebilmek için büyük öneme sahiptir. Elektrot malzemesi ile bir elektrolit temas halindeyken, ölçülen kapasitansın artan spesifik yüzey alanı ile doğrusal olarak artması için yüzey alanı iyonlara elektrokimyasal olarak erişilebilir olmalıdır. Bu nedenle, elektrokimyasal olarak erişilebilir yüzey alanı veya faydalı yüzey alanı için, elektrokimyasal aktif yüzey alanı üzerinde durmak, elektrotun kapasitans davranışını tanımlamada daha doğru olacaktır. Elektrot malzemenin gözenek boyutu ve boyut dağılımı da süperkapasitör performansını önemli ölçüde etkileyen elektrot özellikleridir, gözenek boyutu ile iyon boyutunun birbirine yakın olması beklenmektedir. Gözenek boyutunun artması, gözenek duvarları ile iyon merkezi arasındaki uzaklığı arttırmakta ve kapasitansı düşürecek bir etki yaratmaktadır. Kapasitansın gözenekliliğe bağlı olarak geliştirilmesi kolay bir inceleme değildir, elektrolitin erişebileceği yüzey alanı elde edilecek kapasitans değerine doğrudan bağlıdır (Scibioh ve Viswanathan 2020). Yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri aktif karbon, grafen, karbon nanotüpler gibi karbon malzemeler ve iletken polimerler, geçiş metal oksitler gibi faradik malzemelerdir (Wang vd. 2012, Sharma ve Chand 2023).

Faradik elektrot malzemeleri sadece geleneksel bir süperkapasitör elektrotun yaptığı gibi çift tabakada yük depolamakla kalmaz, aynı zamanda hızlı ve geri dönüşümlü yüzey redoks reaksiyonlarına (faradaik reaksiyonlar) da girerler. Bu nedenle, son yıllarda pseudokapasitansa sahip elektrot malzemeleri geliştirmek üzere de çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Bu tür malzemeler genellikle iki türe ayrılır: iletken polimerler ve elektroaktif metal oksitler (Wang vd. 2012).

İletken polimerler, organik polimerlerin bazı yararlı özelliklerini (dayanıklılık, esneklik, tokluk veya elastikiyet gibi) π elektron polimer zincirleri boyunca yük hareketliliği nedeniyle alışılmadık elektronik, optik ve termoelektrik özelliklerle birleştirdiklerinden önemli bir malzeme sınıfı haline gelmiştir. Bu özellikler, iletken polimerlerin bataryalar ve süperkapasitörler ile enerji depolama, güneş pilleri ile fotovoltaikler, ışık yayan diyotlar, elektrokataliz, korozyon önleyici veya elektrokromik ekranlar veya dikiz

aynaları ve akıllı pencereler gibi elektrokromik uygulamalar dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanımına olanak sağlamaktadır (Lakard 2020).

İletken polimerler, maliyetlerinin düşük olması ve çevresel etkisinin az olmasının yanı sıra, nispeten yüksek iletkenlik, geniş çalışma voltajı aralığı, yüksek yük depolama kapasitesi, yüksek tersinirlik ve kimyasal modifikasyonlarla ayarlanabilen redoks etkinliği özellikleri sayesinde süperkapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır.

Doğası gereği yarı iletken ve hatta iletken özelliklere sahip sentezlenmiş polimer türleri mevcuttur. İşlenme kolaylığı, hafiflik, sağlamlık ve düşük maliyeti iletken polimerleri geleneksel metallerin önüne geçirmektedir. İletken polimerlerin temel dezavantajı ise elektronik uygulamalarda kullanımlarını sınırlayan termal ve mekanik kararsızlıklarıdır. İletken polimerler, elektriği ileten organik polimerlerdir. İletken polimerlerin en büyük avantajı işlenebilirlikleri ve sentezlenebilirlikleridir. İletken polimerler yalıtkan polimerler gibi organiklerdir ve genellikle ısıyla şekillendirilemezler (Termoset). Metallere benzer şekilde yüksek bir elektriksel iletkenlik sunabilirler; ancak mekanik özellikleri sektörde yaygın bulunan diğer polimerlere göre daha zayıftır. Bağ oluşumu ve ayrılması sırasında polimerin şişip daralması mekanik özelliklerde ve döngü ömründe kayıplara neden olabilmektedir. Ayrıca yüksek pozitif voltajda ve düşük negatif voltajda bozulabilmektedir. İletken polimerler, redoks reaksiyonları ile kapasitif davranış sergilemektedirler, oksidasyonla iyonlar polimer yapısına dahil edilirken, indirgemeyle bu iyonlar polimer yapısından elektrolite geri verilmektedir. Böylece redoks reaksiyonları tüm polimer yığını boyunca gerçekleşmektedir. Polipirol (PPy), Polianilin (PANi) ve Politiyofen (PTh) sıklıkla tercih edilen iletken polimerlerdir (Wang vd. 2012, Taherian 2019, Roohi vd. 2024).

Metal oksitler yüksek özgül kapasitans ve iletkenliğe sahiptir ve bu nedenle yüksek enerji/güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörlerde elektrot üretimi için uygun kabul edilirler. Özellikle geçiş metal oksitleri, katmanlı yapıları ve çoklu oksidasyon durumları nedeniyle süperkapasitör uygulamaları için yaygın olarak araştırılmıştır. Oksitlerin elektrokimyasal davranışı, doğası gereği, oldukça geri dönüşümlü yüzey kimyasal reaksiyonları nedeniyle pseudokapasitiftir. Karbon malzemelere göre daha

yüksek özgül kapasitansa (100–2000 F/g), daha yüksek enerji yoğunluğuna ve iletken polimerlerden göre ise daha iyi kimyasal kararlılığa sahiptir. Yüksek teorik kapasitansı ve hızlı faradik redoks reaksiyonu sayesinde RuO_2 'nin optimum bir pseudokapasitif elektrot malzemesi olduğu düşünülmektedir. Geniş çalışma voltajı aralığı, 1.2 V voltaj fark içinde erişilebilen üç farklı oksidasyon durumu, yüksek proton iletkenliği, termal kararlılığı, uzun döngü ömrü özellikleri nedeniyle en çok çalışılan metal oksit olmuştur. Ancak yüksek fiyatı ve çevreye olan toksisitesi süperkapasitörde uygulanmasını ciddi şekilde engellemektedir. Co_3O_4 , MnO_2 ve ZnO , doğal olarak bol miktarda bulunmaları ve yüksek özgül kapasitans avantajları nedeniyle RuO_2 'nin alternatifi olmuştur. Birçok metal oksit elektrot zayıf elektriksel iletkenlik dezavantajına sahiptir. İki metal iyonunun bir arada bulunması ve elementlerin sinerjik etkileri nedeniyle, üçlü metal oksitler, AB_2O_4 (A veya B = Ni, Co, Mo, Mn, vb.), ikili metal oksitlerden daha aktif reaksiyon bölgelerine ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ek olarak, spinel kobaltatlar (XCo_2O_4 , X = Ni, Cu, Zn, Mn, vb.) ve metal molibdat (AMoO_4 , A = Ni, Mn, Co, vb.), düşük maliyetleri, gelişmiş elektrokimyasal aktiviteleri ve doğal olarak bol miktarda bulunan bir kaynak olmaları nedeniyle araştırmaların ilgi odağı olmuştur (Wang vd. 2012, Liang vd. 2021).

Süperkapasitör uygulamalarına uygun metal oksitlerin genel gereksinimleri şunlardır: oksit elektronik olarak iletken olmalıdır, kullanılan metal üç boyutlu bir yapının geri dönüşü olmayan modifikasyonlarını içeren faz değişiklikleri olmadan sürekli olarak bir arada kalan iki veya daha fazla oksidasyon durumunda bulunabilmelidir. Protonlar indirgeme sırasında oksit kafesine serbestçe girebilmelidir (ve oksidasyon sırasında kafesin dışına çıkabilmelidir), bu da $\text{O}_2^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ 'nin kolayca birbirine dönüşmesine izin vermektedir (Scibioh ve Viswanathan 2020).

Karbon malzemeler, endüstriyelendirme için potansiyel elektrot malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Süperkapasitörlerin üretiminde, yüksek yüzey alanı, düşük maliyeti, bulunabilirliği ve iyi kurulmuş elektrot üretim teknolojileri nedeniyle çeşitli karbon formları en çok kullanılan elektrot malzemeleridir (Scibioh ve Viswanathan 2020). Bu kapsamda karbon malzemeler detaylı olarak incelenecektir.

2.3.1.1 Karbon malzemelerin türleri ve yapıları

Karbon malzemeler öncelikle kolay ve bol bulunabilir olması, düşük maliyeti, kolay işlenebilmesi, çevre dostu olması (toksik olmaması) gibi özelliklerinin yanı sıra yüksek spesifik yüzey alana, iyi elektronik iletkenliğe, yüksek kimyasal kararlılığına ve geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olması nedeniyle süperkapasitör çalışmalarında yaygın olarak tercih edilmektedir.

Karbon malzemelerde yükün elektrot/elektrolit arayüzünde oluşan elektrokimyasal çift tabakada depolanmasına dayanan bir mekanizma görülmektedir. Elektrokimyasal performansı etkileyen temel faktörler aktif yüzey alanı başta olmak üzere, gözenek boyutu dağılımı, gözenek şekli ve yapısı, elektriksel iletkenlik ve yüzey işlevselliğidir. Bunlar arasında aktif yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, kapasitans esas olarak elektrolit iyonlarının erişebildiği yüzey alanına bağlı olduğundan, karbon malzemelerin performansını etkileyen en önemli iki faktördür. Karbon malzemeler söz konusu olduğunda, yüksek aktif yüzey alanı elektrot ve elektrolit arayüzünde yük biriktirme kabiliyetini artırır. Karbon malzemeler için, gözenek boyutu ve yüksek aktif yüzey alanı özelliklerinin yanı sıra, yüzey fonksiyoneliyesi de spesifik kapasitansı iyileştirmede önemli rol oynayan önemli bir kriterdir. Ayrıca yapılan çalışmalar, karbon malzemenin gözenek içi ve parçacıklar arası iyi iletkenliğe de sahip olması gerektiğini göstermiştir. Karbon parçacıkları arasındaki temas dirençleri süperkapasitör performansının düşmesine neden olabilmektedir. Elektrot üretiminde kullanılan karbon malzeme örnekleri arasında aktif karbon, karbon aerojelleri, karbon nanotüpleri, grafen vb. bulunmaktadır. Bu malzemelerin elektrokimyasal performansları üzerine yapılan oldukça fazla çalışma bulunmaktadır, ancak genellikle gerçekte elde edilen kapasitans değerleri literatürde paylaşılan değerlerin altında kalmaktadır. Araştırmacılar bu kapsamda kapasitansa yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek boyutunun yanı sıra, yüzeydeki fonksiyonel gruplarında önemli ölçüde etkisi olduğunu vurgulamaktadır. Yüzey fonksiyonel gruplarının veya heteroatomlarının geliştirilmesiyle malzemenin hidrofilikliğini arttırılabileceğini, dolayısıyla da mikrogözenekler içinde ıslanabilirliğin artacağını ve elektrolit iyonlarının hızlı taşınmasının sağlanabileceği değerlendirilmektedir.

Yapılan çalışmalarda yüzey fonksiyonel gruplarının veya heteroatomların iyonların adsorpsiyonuna yardımcı olduğu ve böylece karbon malzemelerin hidrofilisitesini/lipofilisitesini geliştirdiği, bunun da gelişmiş ıslanabilirliğe yol açtığı ve mikrogözenekler içinde hızlı elektrolit iyon taşınmasını kolaylaştırdığı gösterilmiştir. Ayrıca, bunlar faradik redoks reaksiyonlarını indükleyerek toplam kapasitansın yaklaşık % 5-10 artmasına neden olabilmektedirler. Yaygın olarak bulunan heteroatomlar oksijen, azot, bor ve kükürttür (Wang vd. 2012, Conway 2013, Scibioh ve Viswanathan 2020).

Grafen, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler, aktif karbon ve bunların türetilmiş formları, yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı ve iyi iletkenlik gibi istenen özelliklerinden dolayı süperkapasitörlerin hazırlanması için uygun elektrot malzemelerin karbon malzemeler olduğu değerlendirilmektedir. Yaygın olarak kullanılan karbon malzemeler aşağıda özetlenmiştir:

a) Grafen

Grafen, sp^2 bağlarıyla birbirine bağlanmış, yoğun bir şekilde paketlenmiş petek kristal kafeste düzenlenmiş, tek atom kalınlığında düzlemsel bir tabaka oluşturan tek bir karbon atomu katmanından oluşan 2D bir malzemedir. 2D grafen tabakaları büyük spesifik yüzey alanına sahiptir. Grafen oksit (GO), grafenin asitle oksitlenmiş bir çeşidi olan ve değişen oranlarda C, O₂ ve H₂ (O ve H) içeren altıgen kafes benzeri sarı bir katıdır. Oksijen içeren grupları, enerji depolama potansiyelini artırarak onu elektrot performansını iyileştirmek için mükemmel bir seçim haline getirmektedir. Grafen oksit (GO) elde edilmesi, doğrudan EDLC elektrot malzemeleri olarak kullanılabilen indirgenmiş grafen oksitin (rGO) düşük maliyetli seri üretimini sağlamaktadır (Scibioh ve Viswanathan 2020, Waris vd. 2023).

b) Karbon Nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler, 0.7 ile 50 nm arasında değişen çaplara sahip, altıgen karbon atomu düzenlemesine sahip büyük silindirik moleküllerdir. Tek duvarlı CNT'ler, tek katmanlı grafen tabakalarının yuvarlanmasıyla oluşturulurken, MWCNT'ler birçok katmandan

oluşur. Kullanılan üretim yönteminin CNT'nin yapısını ve özelliklerini önemli ölçüde etkileyebileceğini belirtmek önemlidir. Bu malzemeler olağanüstü mukavemete, ısı direncine ve elektrik iletkenliğine sahiptir ve bu da onları özellikle enerji depolama cihazları olmak üzere birçok disiplinde büyük ilgi odağı haline getirir ve dikkate değer bilimsel ve teknolojik ilerlemeyi temsil eder. CNT'lerin altıgen karbon kafesi, tüp boyunca verimli elektrik yükü üretimine izin vererek onları LIB'ler ve ESC'ler gibi enerji depolama teknolojileri için uygun hale getirir (Waris vd. 2023). CNT'ler hidrokarbonların katalitik ayrışmasından üretilir. Ancak, saflaştırılmış CNT tozlarıyla elde edilen kapasitans değerleri oldukça düşüktür (20- 80 F/g). Bu durum esas olarak CNT'lerin zayıf gelişmiş mikro gözenekli hacmine atfedilmiştir. MWCNT'lerde ise, bu hacmin nanotüplerin aktivasyonu ile artırılması denenmiştir, ancak kapasitans değerleri hala aktif karbonlara göre daha düşük kalmıştır (Zhang ve Zhao 2009, Beguin ve Fraçckowiak 2013).

c) Karbon Aerojel

Karbon aerogelleri, resorsinol ve formaldehitin poli-yoğunlaşma reaksiyonu ile sol-jel rotasından üretilmektedir. İnert bir atmosferde piroliz işlemiyle kontrollü ve düzgün bir mezogözenekli dokuya (gözenek boyutu 2 ile 50 nm arasında) ve yüksek bir elektriksel iletkenliğe (birkaç S/cm) sahip gözenekli bir karbon aerogel elde edilir. Spesifik yüzey alanları 400–900 m²/g aralığındadır, aktif karbonlara kıyasla yüzey alanı daha düşüktür. Bu düzenli ve birbirine bağlı gözenek yapısı sayesinde, karbon-aerogel bazlı elektrotların güç kapasiteleri genellikle yüksektir. Ancak, yapılan çalışmalarda sırasıyla organik ve sulu elektrolitler için 50–100 F/g aralığında spesifik kapasitans değerleri bildirilmiştir, bu da kullanılabilir enerji yoğunluğunu sınırlamaktadır. Öte yandan, bu malzemelerin çok düşük yoğunluğu, zayıf bir hacimsel kapasitans ve dolayısıyla uygulamalar için çok az ilgi ile sonuçlanmıştır (Beguin ve Fraçckowiak 2013).

d) Aktif Karbon (AC)

Aktif karbon, uyarlanabilir yapısı ve çeşitli endüstrilerde (ilaç, gıda üretimi, atık su arıtımı, enerji depolama cihazları ve hava kirliliği gibi) katalizör ve adsorban olarak yaygın kullanımı nedeniyle çok amaçlı bir malzemedir. Raporlara göre, küresel AC

üretimi son on yılda tahmini % 5.5 oranında artmış olsa da, dünya nüfusunun artması nedeniyle artan AC talebini karşılayamamıştır. Kömür gibi karbon içeren hammaddeleri, az miktarda inorganik kalıntı içeren yüksek karbon içerikli AC'ye dönüştürmek nispeten kolaydır. Bir öncül maddenin kullanımı, maliyeti, saflığı ve uygunluğundan büyük ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca, uygulamanın amacı da göz önünde bulundurulmalıdır. Ticari AC'lerin çoğu kömürden ve bambu, odun ve hindistancevizi atığı gibi birkaç pahalı, yenilenemeyen ve yüksek değerli tarımsal ormancılık maddesinden üretilmektedir. Bu nedenle, uygun fiyatlı ve yenilenebilir alternatiflerin geliştirilmesi hayati önem taşımaktadır (Mishra vd. 2024).

Lignoselüloz içeren biyokütleler, yaygın, yenilenebilir ve sayısız olumlu çevresel etkiye sahip enerji kaynağı olarak giderek daha popüler hale gelmektedir. Biyokütlenin, yeşil karbonun tek yenilenebilir kaynağı olması nedeniyle AC üretimi için en iyi hammadde olduğu kanıtlanmıştır. Görünüşte değersiz biyokütlenin sürekli olarak doğrudan veya dolaylı olarak bertaraf edilmesi veya yakılması, ciddi çevre kirliliğine ve kaynak tüketimine neden olmaktadır. Bu nedenle AC üretimi için biyokütle kullanımı, uygun fiyat, sürdürülebilirlik ve yenilenebilirlik açısından avantajlar sunmaktadır. Biyokütle bazlı aktif karbonlar, tipik ticari AC'ye göre daha erişilebilirdir ve çeşitli uygulamalar için özelleştirilebilirdir (Mishra vd. 2024).

Aktif karbonlar yüksek spesifik yüzey alanları, iyi iletkenliği, kolay işlenebilmesi, kararlı kimyasal özelliği, kontrol edilebilir gözenek yapısı ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle EDLC uygulamaları için en yaygın kullanılan aktif malzemelerdir. Bataryalarda olduğu gibi, malzeme maliyeti EDLC uygulamaları için sınırlayıcı bir faktördür, bu nedenle pahalı sentez süreçlerinin ve başlatıcı kimyasal kullanımını kısıtlar (Beguin ve Fraçckowiak 2013, Li vd. 2016).

Bu tez kapsamında farklı öncüller kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve elektrot malzemesi olarak süperkapasitör uygulamasında kullanılmıştır. Bu nedenle aktif karbon üretimi ve özellikleri detaylı olarak anlatılacaktır.

2.3.1.2 Aktif karbon üretimi

Karbon malzemeler arasında en kolay bulunan ve en ucuz malzeme aktif karbondur. Aktif karbon, karbonlu malzemelerin çeşitli işlemlerle aktifleştirilmesi ile elde edilmektedir.

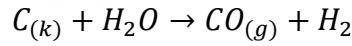
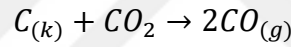
Aktif karbonun kimyasal ve fiziksel özellikleri (örneğin gözenek yapısı, yüzey fonksiyonel grubu ve grafitleşme derecesi) pratik uygulamalarda performanslarını belirlemektedir; gözenek konfigürasyonu (yüzey alanı, gözenek hiyerarşisi ve gözenek boyutu dahil) oldukça önemli olarak kabul edilmektedir. Yapılan çalışmalar üretim yönteminin ve kullanılan öncül malzemenin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Qie vd. 2024). Bu tez çalışmasında da farklı öncül malzemeler ve koşullarla üretilen aktif karbonların elektrokimyasal performans etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

AC'ler, karbon açısından zengin organik öncüllerin inert atmosferde ısı işlem yoluyla türetilmektedir. Bu işleme karbonizasyon ve aktivasyon olarak bilinen ve uçucu maddelerin uzaklaştırılmasıyla gözeneklerin oluşumu sağlayan bir yöntemdir. Karbonizasyon işlemi, öncüllerin termokimyasal dönüşümü yoluyla amorf karbon üretirken, aktivasyon; fiziksel veya kimyasal aktivasyonla karbon öncül tanelerinin kısmi kontrollü oksidasyonu yoluyla yüksek yüzey alanı sağlamaktadır. Biyokütleler, düşük maliyeti, bol olması ve kolay erişilebilirliği nedeniyle gelecek vaat eden bir kaynak haline gelmektedir. Geleneksel biyokütle kaynakları arasında atık çay, hindistancevizi kabuğu, yer fıstığı kabuğu vb. ticari olmayan biyokütle kaynaklarının kullanılması, atık kaynaklara ticari değer katma fırsatı vermekte ve ayrıca yeşil teknolojilerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Öncül madde olarak, odun, hindistan cevizi kabukları gibi biyokütleler, zift, kömür, kok gibi fosil yakıt ve türevleri veya polimerler gibi sentetik maddeler günümüzde ilgi görmektedir. Mevcut literatürde süperkapasitörlerin hazırlanması ile ilgili birçok yayın bulunmaktadır. Yayınların önemli bir kısmı aktif karbon (fosil yakıtlardan ve biyokütlelerden), grafen ve karbon nanotüp bazlı süper kapasitörlerin hazırlanması üzerinedir. Aslında bu malzemeler doğrudan, modifiye edilerek veya kompozit formda kullanılmaktadır (Beguin ve

Fraqckowiak 2013, Scibioh ve Viswanathan 2020, Yaglıkcı vd. 2020). Aktif karbon ürünlerinin yüzey özellikleri, hammaddenin kimyasal yapısından, aktivasyon yönteminden (kimyasal veya fiziksel), aktivasyon kimyasalından ve ısıtma işlem sürecinden, sıcaklık, emdirme oranı dahil olmak üzere proses parametrelerinden güçlü bir şekilde etkilenmektedir (Tiryaki vd. 2014, Yagmur vd. 2020).

Aktif karbon üretimi temelde fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere 2 yöntem ile yapılmaktadır. Fiziksel aktivasyon 2 adımda gerçekleşmektedir. Organik öncüllerin (hammaddenin) karbonizasyonu ve oksitleyici atmosferde (CO_2 , H_2O , vb.) yüksek sıcaklıklarda aktivasyonudur (Hayashi vd. 2000, Hayashi vd. 2002, Scibioh ve Viswanathan 2020).

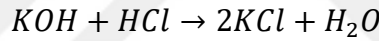
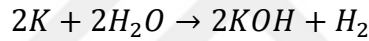
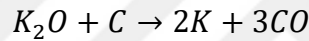
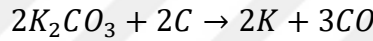
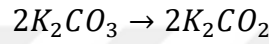
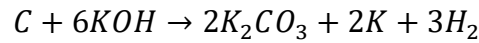
Fiziksel aktivasyon işlemi; aşağıdaki sıralı reaksiyonlara göre, karbon tanelerinin CO_2 veya buhar kullanılarak kısmi, kontrollü gazlaştırılmasıyla gerçekleştirilir.



Kimyasal aktivasyon öncesinde alkaliler, karbonatlar, klorürler veya asitler (örneğin KOH, K_2CO_3 , vb.) gibi aktivasyon kimyasalı ile karıştırılmış amorf karbonlar üzerinde gerçekleştirilmektedir. Sonrasında karışım inert bir atmosferde ısıtılmaktadır, karbonizasyon ve aktivasyon adımı aynı anda ilerlemektedir. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlanması için birçok çalışma yapılmıştır. Çalışmalarda kimyasal aktivasyon için, aktivasyon malzemesi olarak genellikle H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Ancak, son zamanlarda KOH ve NaOH gibi alkali hidroksitlerin kullanımı ile yüksek spesifik yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilmektedir (Hayashi vd. 2000, Hayashi vd. 2002). Kullanılan aktivasyon kimyasalı, üretilen aktif karbonun yüzey özelliklerini doğrudan etkilemektedir. K_2CO_3 , KOH, ve $ZnCl_2$ aktivasyon mekanizmaları gereği ağırlıklı mikrogözenekli yapı oluşumuna neden olurken, H_3PO_4 daha heterojen gözenek boyut dağılımına neden olmaktadır (Mestre vd. 2015, Williams ve Reed 2006, El-Hendawy 2009, Tiryaki vd. 2014,).

Herhangi bir aktivasyon işlemi, yüksek spesifik yüzey alanına (SSA) sahip karbon parçacıklarının çoğunda gözenekli bir ağ oluşumuna yol açmaktadır. Gözenekler, boyutlarına göre mikrogözenekler (<2 nm), mezogözenekler (2–50 nm) ve makrogözenekler (> 50 nm) olarak sınıflandırılmaktadır (IUPAC).

KOH aktivasyon kimyasalı ile aktivasyon prosedüründeki sıralı kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Su vd. 2018):



2.3.1.3 Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Aktif karbon, grafit yapısına göre yüksek derecede yapısal düzensizliğe sahip karbon esaslı bir malzemedir. Aktif karbonlar, yüksek gözenekli bir doku ve geniş bir yüzey alanı elde etmek amacıyla sentezlenir. Aktif karbon, su ve hava arıtımındaki çeşitli uygulamalarının yanı sıra süperkapasitör ve yakıt hücreleri için elektrot olarak kullanılması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Gözenekli yapının işlevselliği gözenek boyutuna bağlıdır: mezo ve makro gözenekler yüklü türlerin difüzyonuna izin verirken, mikro gözenekler yüklü türlerin birikmesini destekleyerek özgül kapasitansı artırır. Bu malzemeler tam da bu nedenle gözenek yapılarına göre karakterize edilmektedir, mikro, mezo ve makro gözenek boyut dağılımları IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry)'a yapılmaktadır. Aktif karbon az miktarda oksijen, azot, kükürt vb. gibi farklı heteroatomlar içeren bir yapıya sahiptir (Gökçe 2014, Dujeanic-Stephane vd. 2021). Aktif karbon yüksek elektriksel iletkenliğe ve kimyasal kararlılığa sahiptir.

2.3.2 Elektrolit malzemeleri

Bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı yüzey alanı, elektriksel iletkenlik, elektrotun ıslanması ve elektrolit çözeltilerinin geçirgenliği gibi faktörlere bağlıdır. Dolayısıyla kullanılan elektrolit, herhangi bir elektrokimyasal enerji depolama cihazının performansını belirlemede en etkili bileşenlerden biridir. Süperkapasitör performansı elektrolit seçimine bağlı olarak modüle edilebilmektedir.

Bugüne kadar süperkapasitör performansını geliştirmek için yapılmış çeşitli çalışmalar şu şekilde sıralanabilir: (1) yüksek etkili özgül yüzey alanına ve yüksek paketleme yoğunluklarına sahip yeni karbon yapıları ekleyerek karbon bazlı elektrotların özgül kapasitansını artırmak; (2) pseudokapasitansa katkıda bulunan elektroaktif geçiş metal oksitleri ve yüksek özgül kapasitansa sahip iletken polimerler gibi pseudokapasitif malzemelere dayalı pseudokapasitörler geliştirmek; (3) yeni elektrolitlerin geliştirilmesi ve uygulanması yoluyla hücre voltajını artırmak ve (4) hibrit veya asimetrik kapasitörler (örneğin lityum iyon kapasitörler) gibi yeni kavramlara ve yeni yapılara dayalı enerji depolama sistemleri keşfetmek.

Tüm bu gelişmeleri birbiriyle yakından ilişkilidir. Doğru malzemeleri bir araya getirmek ve geliştirmek zorlu bir iştir. Örneğin, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli karbon elektrot malzemelerinin tasarımı ve hazırlanması için gözenek yapısı ile elektrolit iyonlarının boyutu arasındaki uyumu büyük öneme sahiptir. Herhangi bir elektrokimyasal cihaz için gelişmiş elektrolitlerin geliştirilmesi sırasında, bunların elektrot malzemeleri ve diğer elektrot bileşenleriyle olası etkileşimlerini ve uyumluluklarını göz önünde bulundurmak önemlidir (Scibioh ve Viswanathan 2020).

Yüksek performans elde edilebilecek bir elektrolitin; geniş bir çalışma voltajı aralığına, yüksek iyonik iletkenliğe, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek kararlılığa, düşük maliyete, düşük viskoziteye, düşük uçuculuk ve düşük toksisite özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Kullanılan elektrolit başta enerji yoğunluğu olmak üzere, güç yoğunluğu, eşdeğer seri direnç, termal/ısı kararlılık, kapasitans ve döngü ömrü gibi

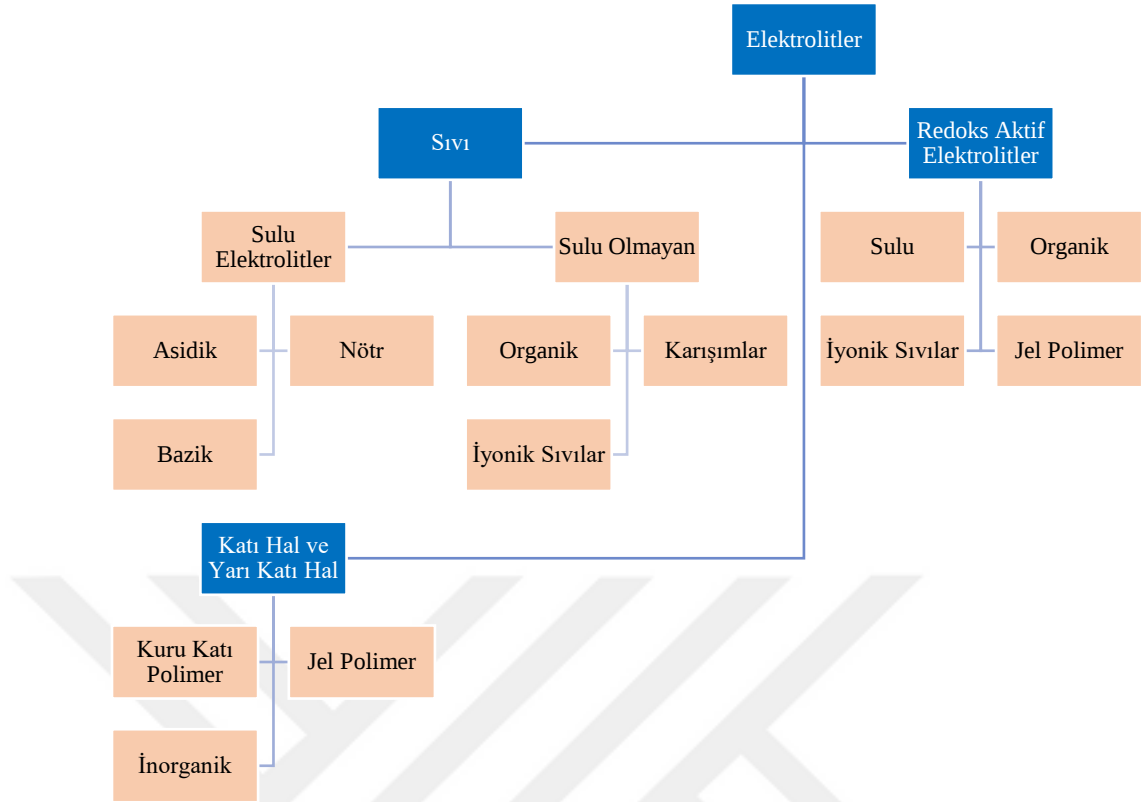
süperkapasitörün temel elektrokimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).

Elektrolitler elektriksel çift tabakanın oluşumu ve gözeneklerin elektrolit iyonlarına erişilebilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptirler. Elektrolitler, hücrenin çalışma voltaj aralığı ve direnci üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Enerji yoğunluğu çalışma voltajının karesiyle ilişkilidir, ancak iyonik direnç hücrenin güç kapasitesiyle ters orantılıdır. Sonuç olarak, yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretiminde en iyi elektrolitin doğru seçimi esastır. Üstün kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip elektrolitler, performanstan ödün vermeden daha geniş çalışma voltajı sunar. Elektrolit malzemeleri, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin güvenli bir şekilde çalışmasını kolaylaştırmak için minimum uçuculuğa, yanıcılığa ve korozyon potansiyeline sahip olmalıdır. Elektrolit doğası şunları içerir (Sharma ve Chand 2023):

- İyon boyutu ve tipi
- İyon derişimi
- Çözücü tipi
- İyonlar ve çözücü arasındaki ilişki
- Elektrot malzemesi ve elektrolit arasındaki ilişki
- Çalışma voltajı aralığı

Tüm bu faktörler süperkapasitörlerin kapasitansı, güç yoğunluğu, enerji yoğunluğu ve çevrim ömrü üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Elektrolitler temelde sıvı elektrolitler, redoks aktif elektrolitler, katı ve yarı katı hal elektrolitler olarak üç sınıfa ayrılmaktadır. Detaylı sınıflandırma Şekil 2.3'te verilmiştir (Zhong vd. 2015, Yurttaş 2019).



Şekil 2.3 Elektrolit çeşitleri

2.3.2.1 Sulu elektrolitler

Laboratuvarda organik elektrolitler ve iyonik sıvılardan daha kolay işlenebildiği için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulu elektrolitler genellikle 1 M H₂SO₄ için 0.8 S/cm² gibi yüksek iletkenliğe sahiptir; bu da organik ve iyonik sıvı elektrolitlerden en az bir mertebe daha yüksektir. Yüksek iletkenlik, eşdeğer seri direnci (R_{ES}) azaltmak için yararlıdır ve daha iyi güç yoğunluğuna yol açar. Ancak suyun ayrışma voltajı (1.23 V) sebebiyle çalışma voltajları sınırlanmaktadır (1 V) ve suyun ayrışması nedeniyle aşırı ortam sıcaklıklarında kullanılması mümkün değildir. Sulu elektrolitlerin asidik veya bazik pH değerleri, paketlenme malzemelerinin ve toplayıcıların korozyonunu neden olabilmektedir ve korozif tepkimeler sistem performansını düşürerek çevrim ömürlerini azaltmaktadır. Yaygın olan sulu elektrolitler arasında, inert ortam gerektirmeden işlenebilmesinin kolay olması ve düşük iyonik dirence sahip olması avantajları ile H₂SO₄, KOH ve potasyum klorür (KCl) bulunmaktadır (Zhong vd. 2015, Sharma ve Chand 2023).

2.3.2.2 Organik elektrolitler

Günümüzde geniş potansiyel çalışma voltajı aralığı (2.2- 2.7 V) sayesinde ticari elektrokimyasal süperkapasitör endüstrisine öncülük etmektedirler. Asetonitril (ACN) ve propilenkarbonat (PC), en sık kullanılan organik elektrolit çözücülerdir. ACN daha fazla tuzu çözebilir ancak tehlikelidir, PC tabanlı elektrolitler ise geniş bir çalışma voltajı, yüksek çalışma sıcaklığı ve daha düşük ancak makul derecede güçlü iletkenliğe sahip olarak ekolojik olarak daha güvenlidir. Organik elektrolitler yüksek voltajlarda çalışabilseler de uçucu ve yanıcı olmaları güvenlik sorularına neden olmaktadır (Zhong vd. 2015, Sharma ve Chand 2023).

2.3.2.3 Redoks aktif ve katı hal elektrolitler

Redoks aktif elektrolitler, sulu elektrolitlere kıyasla hem elektrot yüzeyinde hem de elektrolit üzerinde redoks aktif bölgelerindeki artış nedeniyle süperkapasitör performansında artışa neden olmaktadır. Geniş çalışma voltajı aralığı, birçok uygulamada kullanılabilen enerji yoğunluğunda artışa yol açmaktadır (Sharma ve Chand 2023).

Katı hal elektrolitler potansiyel sızıntı sorununu ortadan kaldırmaktadır, ancak iletkenliklerinin oldukça düşük olması, elektrot malzeme ile elektrolit etkileşimini oldukça sınırlamaktadır, bu durum eşdeğer seri direnç artışına neden olmakta ve kapasitansı düşürmektedir (Zhong vd. 2015).

2.3.2.4 İyonik sıvı elektrolitler

İyonik sıvılar (IL'ler) organik çözücü güvenliği endişelerini ortadan kaldırması nedeniyle elektrokimyasal süperkapasitörlerde kullanım için dikkat çekici olamaya başlamıştır. IL'ler oldukça yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip, düşük sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında eriyik tuzlardır, tamamen iyonlardan oluşurlar ve 100 °C'in altında bir erime noktasına sahiplerdir. Uçuculukları ihmal edilebilecek kadar

düşüktür, zayıf yanıcıdırlar ve ısıya dayanıklıdırlar ve bunların hepsinin alışılmadık ve standart çözücülerle elde edilmesi imkansızdır, bu özellikler iyonik sıvı elektrolitleri süperkapasitör uygulamaları için cazip kılmaktadır. IL'ler en geniş çalışma voltajı voltajı aralığına (0 ile 3–5 V) sahiptir ve buharlaşmadan 300 °C'ye kadar ısıtılabilirler. İyonik sıvılar, benzersiz yapıları ve özellikleri nedeniyle alternatif elektrolitler olarak büyük ilgi görmüştür. Süperkapasitörler için kullanılan iyonik sıvılar arasında sülfonyum, amonyum, pirolidinyum, imidazolyum ve fosfonyum katyonlarının yanı sıra hekzaflorofosfat (PF_6^-), tetrafloroborat (BF_4^-), disiyanamid (DCA), bis(florosülfonil)imid (FSI), bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI) ve anyonları bulunur. Ancak, sulu ve organik elektrolitlerle karşılaştırıldığında, iyonik sıvılar sınırlı iyonik iletkenliğe sahiptir (Zhong vd. 2015, Sharma ve Chand 2023).

Süperkapasitörler hızlı şarj/deşarj ve yüksek güç yoğunluğu nedeniyle özellikle aşırı ortam sıcaklıklarında çalışılan uygulamalar için tercih edilen depolama sistemleridir. Süperkapasitörün aşırı ortam sıcaklıklarında kullanılabilmesi için termal kararlılıklarının ve bu sıcaklıklardaki performanslarının yüksek olması beklenmektedir. Süperkapasitörlerin termal kararlılığını ve performansı belirleyen en önemli parametreler kullanılan elektrolitin termal kararlılığı ve iyonik iletkenliğidir. Elektrolitin termal kararlılığı, süperkapasitör cihazlarının kullanılabilir sıcaklık aralığını belirlemektedir ve iyonik iletkenliği aşırı sıcaklık koşullarındaki elektrokimyasal performansı belirlemektedir. Çalışma sıcaklığı arttıkça viskozite azalmakta ve iyon hareketliliği artmaktadır, dolayısıyla elektrolitin iyonik iletkenliği de artmaktadır.

Günümüz enerji/güç depolama sistemleri için termal/ısı kararlılık oldukça kritik bir konudur. Elektrolitin güvenli bir şekilde çalışılabileceği ayrışma sıcaklığını yansıtan bu kavram günümüzde enerji depolama sistemi üreticilerinin hala üzerinde çalıştığı ve geliştirilmesi gereken bir konudur. Dünya çapında süperkapasitör pazarının büyük yüzdesine sahip ticari ürünler –40 ile 70 °C sıcaklık aralığında çalışsalar da, bu aralık bazı uygulamaların gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu nedenle aşırı sıcaklık koşullarında çalışabilen uygun termal kararlılığa ve iyonik iletkenliğe sahip elektrolitlerin geliştirilmesi hala enerji/güç depolama sektörünün gündemindedir (Xiong vd. 2015).

2.3.2.5 Elektrolitlerin termal kararlılıkları

Elektrokimyasal enerji/güç depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan elektrolit tiplerinin termal kararlılıkları aşağıda özetlenmiştir:

- Organik elektrolitlerin termal kararlılığı

Sıcaklık, organik elektrolitlerin kararlılığını ve termofiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler ve dolayısıyla bu elektrolitlere dayalı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını etkilemektedir (Xiong vd. 2015).

Organik elektrolitlerin yüksek viskozite, yüksek maliyet ve yüksek uçuculuk gibi kısıtlayıcı özellikleri vardır. Çalışma voltajı ve sıcaklık organik elektrolitlerin termal kararlılığını etkileyen en önemli iki parametredir. Süperkapasitörlerin yüksek voltaj aralıklarında çalışmak enerji ve güç yoğunluğunun artmasını sağlayabilmektedir, ancak elektrot yüzey modifikasyonlarına ve elektrolit ayrışması gibi tersinmez faradik reaksiyonlara neden olabilmektedir. Organik elektrolitlerin termal davranışlarını çözücülerin fiziksel özellikleri belirlemektedir. En yaygın çözücüler propilen karbonat (PC) ve asetonitril (ACN)'dir. ACN çözücülü elektrolitler; yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek iyonik iletkenlik ve düşük direnç sahiptir, böylece çözücünün düşük viskozitesi ve yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon \approx 38$) nedeniyle düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek kapasite ve güç yoğunlukları sağlamaktadır. Ancak toksisitesi, düşük parlama noktası ($\approx 5^\circ\text{C}$) ve düşük çalışma sıcaklığı aralığı (kaynama noktası $\approx 80^\circ\text{C}$) ve yanıcılığı süperkapasitör uygulamalarında güvenlik problemlerine yol açmaktadır. Endişe verici olan özelliği ise toksik ve yanıcı olmasının yanı sıra, elverişsiz elektriksel, termal ve mekanik koşullarda hidrojen siyanür (çok toksik madde) oluşturabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda elektrolit-elektrot arasındaki reaksiyonlar ve elektrolitin termofiziksel özelliklerindeki değişiklikler organik elektrolitlere sıcaklık etkisini incelerken dikkat edilmesi gereken en önemli konulardır (Perricone vd. 2013, Harrop vd. 2014).

Karbon elektrotların döngüsel kararlılığını arttırmak amacıyla nem ve yüzeydeki fonksiyonel grupların çoğunu ortadan kaldırmak için yüksek sıcaklıklarda ön ısıtım işlem yapılmaktadır. Çünkü elektrotların içerdiği su, oksijen veya fonksiyonel gruplar, organik elektrolitlerin ve elektrotların kararlılığını etkilemenin yanı sıra, iç direnç artışına ve elektrolit ayrışmasına neden olarak süperkapasitör performansını düşürmektedir. Süperkapasitörün aşırı iklim koşullarında çalışabilmesi için elektrot malzemesinin su içeriği kadar elektrolitin su içeriği de önemlidir. Elektrolitte bulunan % 0.001’lik su, çalışma voltajını yaklaşık 10 mV azaltmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Aktif karbon yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar (karboksil ve kinon grupları), nem varlığının kadar PC elektrolitlerin elektrokimyasal bozunmasına neden olabilecek bileşenlerdir. ACN ve PC’nin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Aurbach ve Gottlieb 1989, Kim vd. 2005, Zhong vd. 2015, Xiong vd. 2015, Zhang vd. 2022).

Çizelge 2.1 Asetonitril (ACN) ve propilen karbonat (PC) fiziksel özellikleri

Çözücü	Viskozite (25 °C, Pa.s)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
ACN	0.369	-45	82
PC	2.513	-49	242

- Sulu elektrolitlerin termal kararlılığı

Şekil 2.3’te belirtildiği üzere, sulu elektrolitler asit, baz ve nötr olarak ayrılmaktadır. Sulu elektrolitler, 1 S cm^{-1} mertebesinde yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Sulu elektrolit kullanılan süperkapasitörler yüksek iyonik iletkenliğin yanı sıra, çözünen küçük iyonların organik elektrolitlere kıyasla küçük gözeneklere girmelerini kolay olması nedeniyle daha yüksek yük depolar, dolayısıyla yüksek kapasitans değerlerine ulaşır (Zhang ve Zhao 2009). Yaygın olarak tercih edilen sulu elektrolitler sülfürik asit çözeltisi (H_2SO_4), potasyum hidroksit çözeltisi (KOH) ve sodyum sülfat çözeltisidir.

(Na₂SO₄) (Yu vd. 2013, Zhong vd. 2015). Sulu elektrolitlerin termal kararlılığına ilişkin en büyük problem, yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşmasıdır, buharlaşma ile çözelti derişimi değişmektedir, dolayısıyla da de 80 °C'nin üzerinde çalışılma mümkün olmamaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise suyun donması kısıtlayıcı bir faktördür.

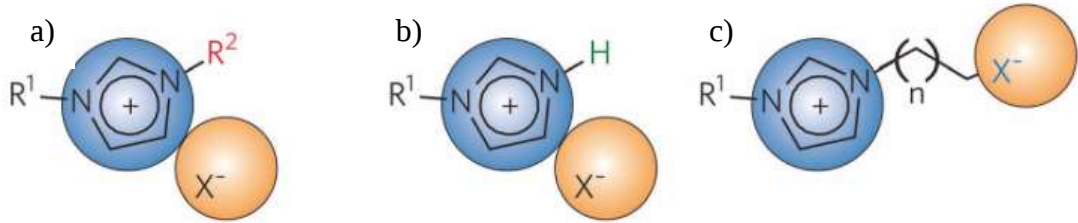
Sulu elektrolitlerin iyonik iletkenliği organik ve iyonik sıvı elektrolitlere göre daha yüksektir, dşen yüksek güç yoğunluğu sağlamaktadır. Düşük derişimlerde iyonların su molekülleri ile güçlü hidrojen bağı oluşturmaları iletkenliği düşürmektedir, yüksek sıcaklıklarda ise iyonik iletkenlik yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşmasından dolayı iyon derişiminin artmasından ve iyon titreşimlerinin daha hızlı olmasından dolayı artmaktadır (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).

- İyonik sıvı elektrolitlerin termal kararlılığı

İyonik sıvılar, erime ve camsı geçiş sıcaklıkları oda sıcaklığının altında olduğu için oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak tanımlanmaktadır. Bu elektrolitlerin alevlenebilirliği ve uçuculuğu oldukça düşüktür, neredeyse koroziif değillerdir, geniş çalışma voltajları (>3.5 V) ve geniş sıcaklık aralığında çalışma özellikleri yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık sağlamaktadır, bu nedenle süperkapasitörlerde kullanımı yoğun ilgi görmektedir. Çeşitli katyon ve anyon kombinasyonları yapılarak IL'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir. Literatürde ağırlıklı olarak yüksek sıcaklık uygulamaları yer almaktadır (Armand vd. 2009).

İyonik sıvılar, bileşimlerine göre temel olarak aprotik, protik ve zwitteriyonik tipler olmak üzere farklı sınıflara ayrılır ve her biri belirli bir uygulamaya uygundur (şekil 2.4) (Yurttas 2019, Zhong vd. 2015). Aprotik iyonik sıvılar lityum bataryalar ve süperkapasitörler için, protik iyonik sıvılar yakıt hücreleri için, zwitteriyonik ise iyonik sıvı temelli membranlar için yaygın olarak tercih edilmektedir. İyonik sıvılar, temel olarak, çok çeşitli bileşenlerinin kolay hazırlanabilmesi sayesinde neredeyse sınırsız yapısal değişime uğrayabilen organik iyonlardan oluşur. Bu nedenle, belirli bir uygulama için istenen özelliklere sahip iyonik sıvıyı tasarlamak için çeşitli tuz türleri kullanılabilir. Bunlar arasında, katyon olarak imidazolyum, pirolidinyum ve kuaterner

amonyum tuzları ve anyon olarak bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI⁻), bis(florosülfonil)imid (FSI⁻), tetrafloroborat (BF₄⁻) ve hekzaflorofosfat (PF₆⁻) bulunmaktadır (Armand vd. 2009). Protik iyonik sıvılar, organik veya inorganik bir Brønsted asidinden bir Brønsted bazına proton transferi yoluyla hızlı ve ucuz bir şekilde üretilmektedir. Protik iyonik sıvılar, aprotik iyonik sıvılara göre üstün iletkenlik ve önemli ölçüde azaltılmış viskozite gibi bazı özel elektrolit özelliklerine sahiptir (Usman vd. 2025). Anyonlar ve katyonlar arasında van der Waals kuvveti bulunan aprotik iyonik sıvılar, daha küçük arayüz temas açılarına sahip oldukları için daha yüksek enerji yoğunluklu süperkapasitörler inşa etmek için daha uygundur. Aprotik iyonik sıvıların potansiyel faydalarına rağmen, yine de yüksek viskozite ve düşük iletkenlikten muzdariptirler ve bu da süperkapasitörlerin genel performansını olumsuz etkileyebilmektedir (Lu vd. 2024). İmidazolium temelli iyonik sıvılar daha iyi iyonik iletkenlik sağlarken, pirrolidinyum içeren iyonik sıvılar daha geniş çalışma voltajı aralığına sahiptirler. IL'lerin dezavantajları ise yüksek viskozite, düşük iyonik iletkenlik ve yüksek maliyetleridir (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).



Şekil 2.4 İyonik sıvıların kimyasal yapısı, a) aprotik, b) protik, c) çift kutuplu

İyonik sıvılar 300-400 °C sıcaklıklarına kadar termal kararlılığa sahiptirler. Ancak bu malzemelerde de yapısal bozunma görülebilmektedir. Bu yapısal bozunmalar karmaşık bir sürece sahiptir ve birçok parametreden etkilenmektedir. Bazı imidazolium tuzları üzerinde yapılan çalışmalarda, termal ayrışmanın inorganik anyonlarla endotermik ve organik anyonlarla ekzotermik olarak gerçekleştiği görülmüştür (Maton vd. 2013).

Daha önce de belirtildiği gibi süperkapasitörlerin çalışma sıcaklığını kullanılan elektrolitin termal kararlılığı belirlemektedir. İyonik sıvıların tuz yapıları, çevre şartları ve hatta kullanılan elektrot malzemeleri gibi çeşitli faktörler iyonik sıvıların termal

kararlılığını etkileyebilmektedir. Bunların yanı sıra su, halojenler ve metal iyonları gibi safsızlıklar da iyonik sıvıların termal kararlılığını bozabilmektedir. Bu safsızlıklar arasında özellikle su varlığı elektrokimyasal performansı ciddi anlamda etkilemekte, şarj/deşarj sırasında anormal oluşumlara sebep olabilmektedir. Bazı hidrofilik fonksiyonel gruplar tersinmez faradik reaksiyonlara neden olarak döngü kararlılığını bozabilmektedir. Elektrot yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ise elektrolit ıslanabilirliğini azaltarak, erişilebilir yüzey alanını azaltabilmektedir (Xiong vd. 2015).

İyonik sıvıların bazıları sıvı haldeyken, bazıları da katı kristal yapıda bulunabilmektedir, sıvı olanların da genellikle viskoziteleri yüksektir. Süperkapasitör performansını olumsuz etkileyecek yüksek viskoziteyi azaltmak ve iyonik iletkenliğini arttırmak amacıyla organik çözücülerle çözeltileri hazırlanmıştır. Bu sayede düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliğin artması sağlanabilmektedir (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).

İyonik sıvılar oda sıcaklıklarında genellikle düşük iyonik iletkenliklere sahiptir. Ancak sıcaklık arttıkça artan iyonik iletkenlikleri, yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmelerini sağlamaktadır. İyonik iletkenliği etkileyen diğer kritik faktörler ise iyon boyutu ve kullanılan çözücülerdir. İyonik sıvı kullanılan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları değerlendirilirken bu faktörlerin de dikkate alınması gerekmektedir. Organik çözücüler iyonik sıvıların viskozitesini düşürerek oda şartlarındaki iyonik iletkenliklerini geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Kullanılan çözücülerin termal kararlılıkları iyonik sıvılardan düşük olduğu için elektrolitin termal kararlılığı azalmaktadır, buna karşın daha iyi iyonik iletkenlikler elde edilebilmektedir. İyonik sıvıların anyon ve katyon boyutu iyonik iletkenliklerini doğrudan etkilemektedir; yapılan çalışmalar genellikle daha küçük iyonların, hızlı iyon hareketliliği nedeniyle, daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir (Vila vd. 2007). Ancak bir süperkapasitör üretimi için elektrot ve elektrolit seçimi yapılırken çözücü bazlı elektrolitlerin iyon boyutları ayrıca değerlendirilmelidir.

İyonik çözünme (solvasyon), iyonlar ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimdir ve bu etkileşim çözünmüş iyonların oluşumuna yol açmaktadır. Sulu çözeltilerde iyonik hidrasyon ve hidratlanmış iyonlar terimleri de kullanılmaktadır. Çözünmeyen iyonlar

çözeltilerde kararsızdır. Çözünmeyen iyonlar ile polar çözücü molekülleri arasında elektrostatik iyon-dipol kuvvetleri ve bazen de çözünmeyi oluşturan kimyasal etkileşim kuvvetleri ortaya çıkmaktadır. Bu kuvvetlerin varlığı çeşitli etkilerle karşımıza çıkmaktadır: belirli elektrolitlerin (örneğin sülfürik asit) konsantre çözeltilerinin seyreltilmesi sırasında ısı açığa çıkması, birçok tuzun çözeltilerinin buharlaşması sırasında kristal hidratların çökmesi, sulu çözeltilerin elektrolizi sırasında suyun transferi vb. örnek gösterilebilmektedir. Çözünme, iyonların daha büyük etkin yarıçaplara sahip olmasına neden olmaktadır ve böylece hareketliliklerini etkilemektedir.

Çözücü bazlı sulu, organik, iyonik sıvı elektrolitler söz konusu olduğunda, çözünmüş iyonlar karmaşık bir yapıya sahiptir. İyona en yakın çözücü molekülleri, birincil veya en yakın solvasyon kabuğu (solvation shell) oluşturmaktadır. Kısa mesafeler sayesinde, bu kabuktaki iyon-dipol etkileşimi güçlüdür ve kabuk karardır. İyon veya çözücü moleküllerinin termal hareketinden etkilenmez ve bir iyon hareket ettiğinde, tüm birincil kabuğunu beraberinde taşır. Bu koşullarda etkin iyon boyutu, iyonun kendisine kıyasla solvasyon kabuğundan dolayı daha büyüktür. Bu kabuk iyonun çözeltildeki etkin büyüklüğünü ve hareketliliğini belirler. İkincil veya daha uzak kabuklarda etkileşimler daha zayıftır; iyonun etkisi altındaki çözücü moleküllerinin yönelimi fark edilebilmektedir. İyonların çözücü molekülleri arasında neden olduğu bozulma, artan mesafe ve artan sıcaklıkla zayıflamaktadır. Bu nedenle, iyonik çözünme, çözücü yapısının önemli ölçüde yeniden düzenlenmesiyle ilişkilidir; birincil yapısı iyonun bulunduğu yerde bozulur ve molekülleri iyonun etrafındaki belirli bir hacim içinde yeniden düzenlenir (yeniden yönelim). Bu kabuk çözünen iyonun yapısına katkıda bulunur ancak birincil kabuğa kıyasla hareketliliğe daha az etkisi vardır (Kalayan ve Henchman 2021).

Birincil ve ikincil çözünme kabuklarının iyon karakterine etkilerini özetlemek gerekirse; küçük, yüksek yüklü iyonlar (Li^+ , Mg^{2+}) birincil kabukta çözücü molekülleri ile güçlü bağlıdır, çözünmüş iyon boyutu çözünmemiş iyona göre büyüktür. Büyük, zayıf yüklü iyonlar (TFSI^- , PF_6^-) daha zayıf çözünme gösterirler ve ikincil çözünme kabuğuna sahiptirler, bu nedenle çözünmemiş ve çözünmüş iyon boyutu arasındaki fark

daha küçüktür. İkincil çözünme kabuğuna sahip iyonlar her zaman iyonla tamamen hareket etmeyebilir, ancak yine de viskoziteyi, iletkenliği ve iyon-iyon etkileşimlerini etkilemektedir (Ong vd. 2015, Rigo vd. 2019, Yu vd. 2022).

Yapılan çalışmalarda da EDLC'lerde gözenekli karbon elektrotların rasyonel tasarımı için iyonların giremeyeceği kadar küçük gözeneklerden kaçınmak gerektiği belirtilmiştir (Bagotsky 2005, Beguin vd. 2014). Doktora tez çalışmasında kullanılan elektrolitlerin ve organik çözücülerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Zhong vd. 2015). İyonik iletkenlik verileri Mylon L Company/Ultrameter 4P ölçüm cihazından ölçüm alınarak elde edilmiştir.

Çizelge 2.2 Kullanılan elektrolitlerin fiziksel özellikleri

Elektrolit	Viskozite (25 °C, mPa.s)	Donma Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	İyonik iletkenlik (25 °C, mS/cm)
PC	2.5	-49	242	0.0001
1 M Et ₄ NBF ₄ /PC	4	-	-	6.1
1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC				5.1
1 M Et ₃ NHPF ₆ /PC				2.7
1 M Et ₃ NHTFSI/PC				0.110

Çözünmemiş ve çözülmüş iyon boyutları Çizelge 2.3'te verilmiştir. İyon çapları (iyonik) literatür çalışmaları referans alınarak paylaşılmıştır. Çözülmüş iyon çapları ise, literatürde yapılan çalışmalarda farklı konstastrasyonlarda ve sıcaklıklardaki değişen difüzyon katsayılarına bağlı olarak elde edilen veriler doğrultusunda değer aralığı olarak verilmiştir. Çalışmalarda difüzyon katsayısı iyon çapı ilişkisi için Stokes–Einstein formülü kullanılmıştır. TFSI⁻ anyonunun en uzun bağ uzunluğu için Largeot vd. 2008 yılında yaptığı çalışma referans alınmıştır. Han vd. 2014 yaptıkları çalışmada TFSI⁻'nin propilen karbonat içerisinde zayıf çözünme gerçekleştirmesi nedeniyle solvasyon

kabuğunun çok geniş olmayacağını belirtmişlerdir. İyonik PF_6^- iyon çapı için Khuyen vd. 2019 yılında yaptıkları çalışma, çözünmüş iyon çapı için ise Karatrantos vd. 2024 yılında yaptıkları çalışma referans alınmıştır. BF_4^- için belirtilen veriler için Richardson vd. 2014 yılında yaptıkları çalışma referans alınmıştır. Et_4N^+ 'in çözünmüş iyon çapı için d'Entremont ve Pilon'un 2014 yılında yaptıkları çalışma, iyonik çapı için Tyunina vd. 2013 yılında yaptıkları çalışma referans alınmıştır. Çalışmaların hepsinde 1 M PC çözeltisi kullanılmıştır. Çözünmüş iyon çapı için konsantrasyon da bir parametredir, seyreltik çözeltilerde çözücü molekülleri iyon çevresini sıkı bir düzen içinde sararken, konsantrasyon arttıkça iyon etrafındaki çözücü molekülleri dağınıklaşmaktadır. Et_3NH^+ 'nin PC çözücüsünde iyonik veya çözünme yarıçapını doğrudan bildiren açık bir kaynak bulunmamaktadır. Et_4N^+ ve Et_3NH^+ yapısal olarak benzer kuaterner amonyumlardır; yalnızca tek bir alkil grubuyla farklılık gösterirler (Et_4N^+ 'de dört etil grubu bulunurken, Et_3NH^+ 'da üç etil grubu ve bir hidrojen bulunur). Fedorova ve Safonova'nın 2018 yılında yaptıkları çalışma da referans alınarak veriler için varsayım yapılmıştır.

Çizelge 2.3 Tez çalışması kapsamında kullanılan elektrolitlerin çözünmemiş ve çözünmüş iyon boyutları

İyon	İyon çapı (nm)	PC'de çözünmüş iyon çapı (yaklaşık en uzun bağ, nm)
Et_4N^+	0.68	~ 0.7
Et_3NH^+	0.60	~ 0.62
BF_4^-	0.46	~ 0.52
PF_6^-	0.5	~ 0.8
TFSI ⁻	0.79	~ 0.85

2.4 Elektrokimyasal Test Yöntemleri

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin performanslarını analiz etmek amacıyla çeşitli ekipmanlar ve yöntemler geliştirilmiştir. Süperkapasitör elektrotu (üç elektrotlu

hücreler) veya süperkapasitör hücresini (iki elektrotlu hücreler) karakterize etmek için genellikle iki tür teknik kullanılmaktadır. Geçici teknikler (voltaj ve akımın değiştiği) ve sabit teknikler vardır.

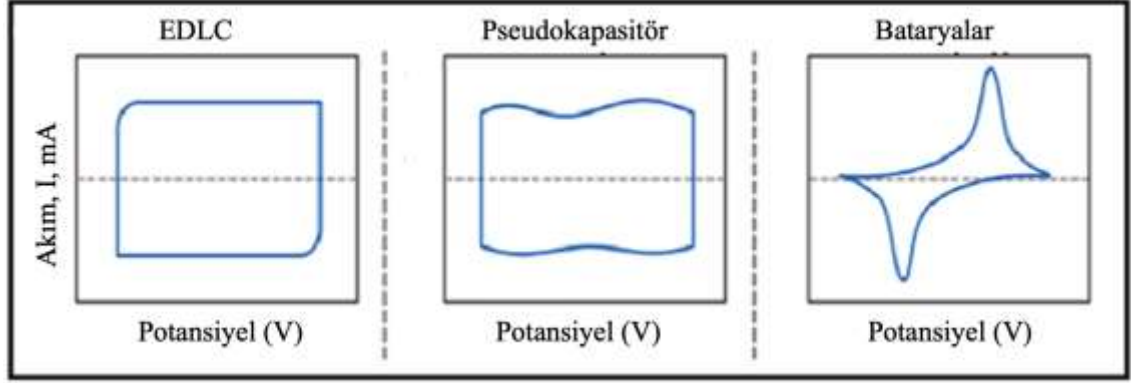
Döngüsel Voltametri (CV) ve Galvanostatik Şarj/Deşarj (GCD) geçici tekniklerdir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ise sabit tekniktir. Bu yöntemler süperkapasitör analizlerinde yaygın olarak uygulanan test yöntemleridir ve süperkapasitör performansını karakterize eden gerilim, akım ve zamanı incelemek için kullanılırlar. Analizlerden elde edilen veriler sayesinde kapasitans, eşdeğer seri direnç, çalışma voltajı ve ardından süperkapasitörlerin zaman sabiti, enerji ve güç performansı değerlendirilmektedir. Bu analizler yalnızca malzemeleri değil tüm süperkapasitör paketini incelemek için de kullanılabilir (Beguine ve Frayckowiak 2013, Zhang ve Pan 2015).

2.4.1 Döngüsel voltametri (CV)

Bir sistemin hem termodinamik hem de kinetik olarak tüm davranışını anlamak için kullanılan güçlü ve yaygın bir elektrokimyasal tekniktir ve elektrokimyasal analizin ayırt edici özelliğidir. Karmaşık bir potansiyometrik ve voltametrik yöntemdir. Potansiyometri, statik koşullar altında bir elektrokimyasal hücrenin elektrik potansiyelini ölçme yöntemidir ve voltametri akım ölçülürken iki elektrot arasındaki potansiyel değiştirilir. CV ölçümleri, sabit akım yoğunluğu A/g cinsinden mV/s biriminde farklı tarama hızlarında gerçekleştirilir. V potansiyeline göre yük Q 'nın türevi, süreç hakkında ilgili bilgileri veren diferansiyel kapasitans C' 'dir (Sharma ve Chand 2023).

CV testi, 3 elektrotlu sistemler için referans ile çalışma elektrotları arasında veya iki elektrotlu sistemlerde pozitif ile negatif elektrotlar arasında doğrusal olarak değişen bir elektrik potansiyeli uygular. Potansiyel değişiminin hızı (mV/s) tarama hızı olarak, potansiyel değişim aralığı ise potansiyel pencere, potansiyel fark veya çalışma potansiyeli (voltajı) olarak tanımlanmaktadır. Veriler akıma (A) karşı potansiyel (V)

grafiğinde, bazen de akım (A) veya potansiyelin (V) zamana (saniye) karşı grafiğinde gösterilmektedir (Şekil 2.5) (Zhang ve Pan 2015, Sharma ve Chand 2023).



Şekil 2.5 EDLC, pseudokapasitör ve pil tipi malzemeler için CV grafikleri

EDLC malzemeler için CV eğrisi dikdörtgendir, anodik tepelerin pozitif ve katodik tepelerin negatif yönde kayması olmadan tarama hızının artışıyla ideal dikdörtgen şeklini korursa, bu üstün kapasitif doğayı göstermektedir. Pseudokapasitif malzemeler için CV eğrisi, bazı dönüm noktalarıyla yaklaşık olarak dikdörtgendir. Kapasitans birimi, F ile gösterilen Farad'dır ve yük depolama kapasitesini ifade eder. Batarya tipi malzemeler için CV eğrisi, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi yarı-geri dönüşümlü bir elektron transfer süreci gösteren redoks tepelerine sahiptir. Tüm malzemeler için tarama hızı düşüktür çünkü yüksek tarama hızında ohmik katkı önemli bir rol oynar. CV verilerini kullanarak üretilen elektrotların spesifik kapasitansı C_s , enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğunu değerlendirilebilmektedir. Düşük tarama hızında elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyona uğraması için uzun süreye sahip olması nedeniyle C_s değeri daha yüksek elde edilmektedir (Sharma ve Chand 2023).

Aşağıdaki eşitliklerde yer alan ΔQ ;uygulanan gerilim altında depolanan elektriksel yük verisine CV analizi ile ulaşılabilir, ΔV uygulanan gerilimi ifade etmektedir. Eşitlikte yer alan Π ise elektrot malzemesinin kütlesi, hacmi ve yüzey alanı ile tanımlanabileceği gibi elektrot boyutu olarak da tanımlanabilmektedir. Bu veriler Eşitlik 2.3'de yerine yazılarak toplam kapasitans Eşitlik 2.4'de yazılarak süperkapasitör malzemesinin spesifik kapasitansı hesaplanabilmektedir. Spesifik kapasitans kütleye

bağılı kapasitans (F/g), hacime bağılı kapasitans (F/m³), normalize kapasitans (mF/cm²), alana bağılı kapasitans (F/cm²) veya doğrusal kapasitans (F/cm) olarak tanımlanabilmektedir (Zhang ve Pan 2015).

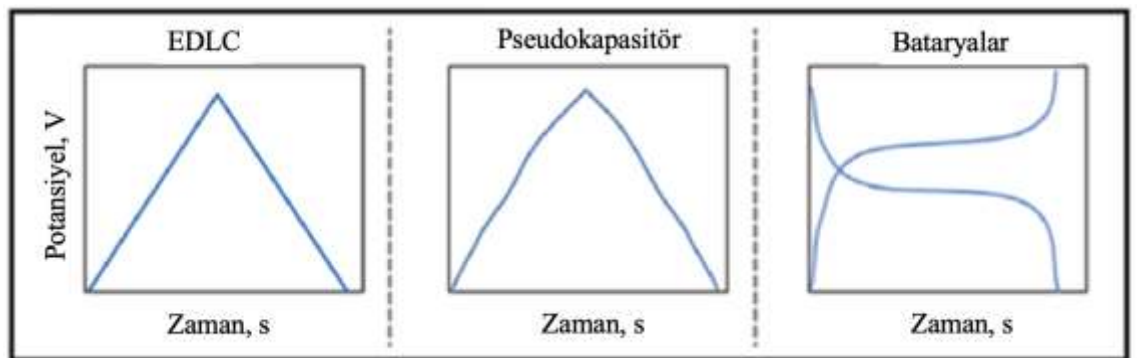
$$C_T = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (2.3)$$

$$C_S = \frac{\Delta Q}{\Delta V \cdot \Pi} \quad (2.4)$$

2.4.2 Galvanostatik şarj/ deşarj (GCD)

CV analizinde olduğu gibi, GCD verileri de spesifik kapasitans C_S , enerji ve güç yoğunluklarını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu ölçümler farklı şarj yoğunluklarında, örneğin 1 A/g, 2 A/g vb. gerçekleştirilir ve zamanla potansiyel değişimini kaydeder. Döngüsel kararlılık, şarj-deşarj süresini ölçerek GCD eğrisi tarafından belirlenir. Akım yoğunluğu ve spesifik kapasitans ters orantılı ilişkiye sahiptir (Sharma ve Chand 2023).

EDLC'ler için, GCD eğrisi doğrusaldır, bu da iyi elektrokimyasal kapasitif göstergesidir. Pseudokapasitörler için, şarj-deşarj profilleri yarı geri dönüşümlü faradik reaksiyonlar nedeniyle doğrusal olmayan bir değişime sahiptir. Bu faradik reaksiyonların şarj/voltaj oranı artık sabit kalmaz ve zamanla değişir, simetrik olmayan bir eğri verir. Bataryalar için, GCD eğrisi Şekil 2.6'da gösterildiği gibi platolara sahiptir.



Şekil 2.6 EDLC, pseudokapasitör ve pil tipi malzemeler için GCD grafikleri (Sharma ve Chand 2023)

GCD testi süperkapasitörün doğru akım altında karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Süperkapasitör hücresinin veya çalışma elektrotunun sabit bir akım değerinde ard arda şarj/deşarj edilmesiyle test gerçekleştirilmektedir.

GCD yöntemi ile süperkapasitörün üç ana parametresi olan C_T , R_{ES} (ESR), V_0 (pik gerilimi) değerlerinin yanı sıra zaman sabiti, güç ve enerji yoğunlukları, kaçak ve pik akımları da analizlenebilmektedir. Özellikle süperkapasitörlerin döngü kararlılığını incelemek için oldukça uygun bir yöntemdir.

Aşağıdaki eşitlikler yardımıyla GCD testinden elde edilen veriler kullanılarak da toplam kapasitans ve süperkapasitör malzemesinin spesifik kapasitansı elde edilebilmektedir.

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

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

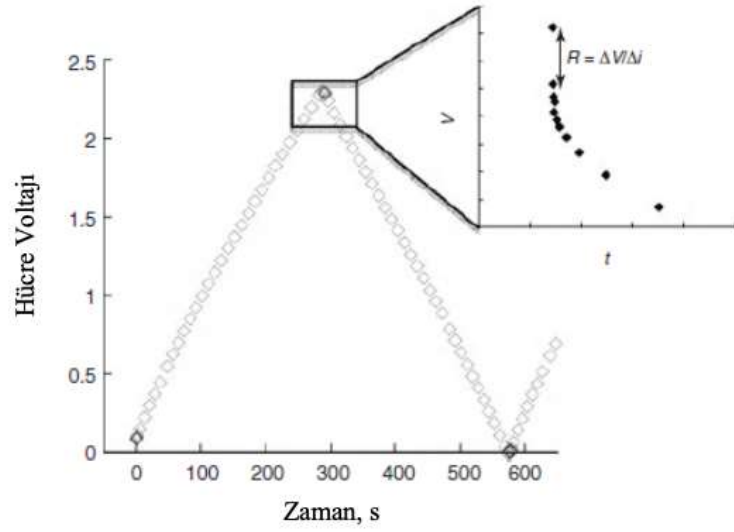
Deşarj sırasında görülen gerilim düşmesi IR drop olarak tanımlanmaktadır ve bu durumda gözlemlenirse 5 ve 6 numaralı eşitlikler aşağıdaki gibi kullanılmalıdır.

$$C_T = \frac{I_{deşarj} \cdot \Delta t_{deşarj}}{V - V_{IR}} \quad (2.7)$$

$$C_S = \frac{I_{deşarj} \cdot \Delta t_{deşarj}}{(V - V_{IR}) \Pi} \quad (2.8)$$

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

Şekil 2.7’de IR drop özetlenmiştir (Beguin ve Frackowiak 2013). Sistemde IR drop olduğu durumda eşdeğer seri direnç Eşitlik 2.9’a göre hesaplanabilmektedir. Eşitlikte yer alan ΔV ve ΔI gerilim düşmesi ve akım değişimini ifade etmektedir.



Şekil 2.7 Örnek GCD grafiği, grafikte belirtilen R , R_{ES} 'i temsil etmektedir

$$R_{ES} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2.9)$$

Süperkapasitörün enerji (Wh/kg) ve güç (W/kg) yoğunlukları Eşitlik 10 ve Eşitlik 11 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{1}{2} C_S \Delta V^2 \quad (2.10)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_{deşarj}} \quad (2.11)$$

Süperkapasitörün daha iyi elektrokimyasal performansı için hızlı şarj-deşarj ve ihmal edilebilir voltaj düşüşü (düşük iç direnç) gereklidir. Akım yoğunluğundaki artışla güç yoğunluğu azalır ve enerji yoğunluğu tam tersine artar (Sharma ve Chand 2023).

2.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve devre modeli

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), difüzyonla oluşturulan seri direnç R_{ES} , yük transfer direnci R_{ct} , çift katman kapasitansı C_{dl} ve Warburg empedansı Z_w hakkında bilgi sağlayan güçlü bir testtir.

EIS, 0.01 Hz ile 1 mHz frekans aralığında alternatif akımlı süperkapasitörler sağlar. Bu elektrik devreleri Nyquist ve Bode diyagramlarına sahiptir. Bode grafiği, faz açısı ile empedans arasındaki hücre tepkisini gösterirken, Nyquist grafiği hücre empedanslarının karmaşık bir düzlemde hayali ve gerçek parçalarını göstermektedir.

EIS Nyquist grafikleri, faradik redoks reaksiyonlarının veya elektrotun elektronik iletiminin bir özelliği olan yüksek frekans bölgesinde yarım daireler, Warburg bölgesi olarak bilinen moleküler difüzyonla ilgili orta frekanslarda 45° düz çizgi ve düşük frekansta elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşumunu gösteren 90° düz çizgi ile göstermektedir. Eşdeğer seri direnç R_{ES} , yarım dairenin gerçek ekseninde kesişimi ile temsil edilmektedir. Bununla birlikte EIS testinden elde edilen R_{ES} değerinin GCD testinden elde edilenden daha düşük olması beklenmektedir.

Analizde gelen frekans cevapları yük transferi, kütle taşınımı ve yük transfer mekanizmasını karakterize etmektedir. Elektrokimyasal performansı karakterize eden kapasitans, enerji ve güç özellikleri hakkında yorum yapmayı sağlamaktadır (Zhang ve Pan, 2015).

Elde edilen Nyquist grafiklerinin ve elde edilen verilerin doğru yorumlanabilmesi için EDLC cihazı için eşdeğer elektrik devresi modeli referans alınması gerekmektedir. Çalışılan her hücreyi temsil edecek bir devre modeli vardır. Bir devre modeli temelde aşağıdaki devre elemanlarını içermektedir (Kang vd. 2013):

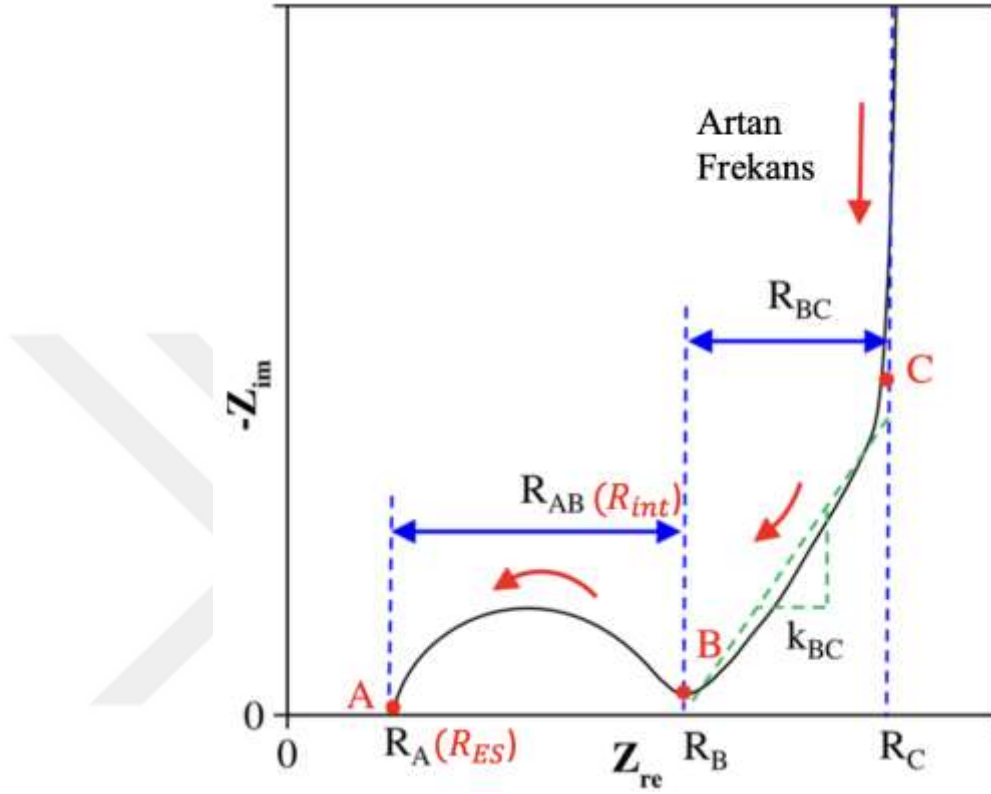
- CPE (constant phase element/sabit faz elemanı): Elektriksel çift tabaka kapasitörler, kullanılan elektrot malzemelerinin gözenekli yapısı, homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal bir kapasitör değildir. Bu nedenle, çift katmanlı kapasitör, saf kapasitör değil sabit faz elemanı (CPE) gösterimi ile değiştirilmektedir.

- R_{ES} : Elektrolit, ayırıcı ve dış devre dirençlerinde çözelti direncinden kaynaklanan hücrelerin seri direncidir. Özetle elektrolit direncini temsil etmektedir.
- W : Difüzyon direncini temsil etmektedir, iyon hareketlerini anlamak için önemli bir faktördür. Warburg empedansı, redoks türlerinin elektrot yüzeyine kütle transferini temsil eden karmaşık bir unsurdur ve Nyquist grafiğinin düşük frekans aralığı üzerinde 45° 'lik bir çizgi olarak gösterilir (Lazanas ve Prodromidis 2023).
- R_{int} : Çift tabakalı bölgelerde elektrotlar ve elektrolitler arasındaki arayüzey direncidir. Şarj transfer direnci (R_{ct}) ve adsorpsiyon direncine (R_{ads}) bağlıdır. R_{ads} ise adsorpsiyon tabakasında adsorplanmış iyonlara bağlı olarak değişen yüzey yük yoğunluğundan kaynaklanan dirençtir.

Tipik bir Nyquist grafiği örneği Şekil 2.8’de verilmiştir. R_s ve R_{int} değerleri devre modeline bağlı olarak analiz verilerinden elde edilebileceği gibi Nyquist grafiğinden de okunabilmektedir. Şekil 2.8’de belirtildiği gibi sırasıyla yarım dairenin en yüksek frekansta x eksenini kesiği noktayı ve yarım daire çapını ifade etmektedir (Kang vd. 2014). Bu grafik üzerinden de detaylandırmak gerekirse: A noktasındaki R_A direnci, toplu elektrolit direncine veya toplu elektrolit, elektrot ve elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direncinin toplamı olarak tanımlanan iç direnç olarak da bilinen eşdeğer seri dirence (R_{ES}) atfedilmiştir. Yarım dairenin çapı ($R_{AB} = R_B - R_A$); elektrotların gözeneklerindeki elektrolit direncine, elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direncine, elektrot ve akım toplayıcı arasındaki temas dirençlerinin toplamı olan elektrot direncine ve yük transfer direncine atfedilmiştir.

Ayrıca, ara frekanslarda BC çizgisinin EDL yapısı için dike yakın bir eğri sergilemesi beklenmektedir. Dikey olmayan BC çizgisinin varlığı iyon difüzyon direncine atanmıştır, bu direnç gözenekli elektrot yapılarında elektrolitte iyon taşıma sınırlamasına, toplu elektrolitte iyon taşıma sınırlamasına veya toplu elektrolitten gözenekli elektrot yüzeyine iyon taşıma için homojen olmayan yollara, homojen olmayan elektrot gözenek boyutu ve elektrot pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. Bazı araştırmacılar R_{BC} direncine “eşdeğer dağılım direnci” adı vermiştir. Son olarak, C

noktasının ötesindeki düşük frekanslardaki dikey çizgi, elektrot/elektrolit arayüzünde oluşan elektriksel çift tabakanın baskın kapasitif davranışına bağlanmıştır (Mei vd. 2018).



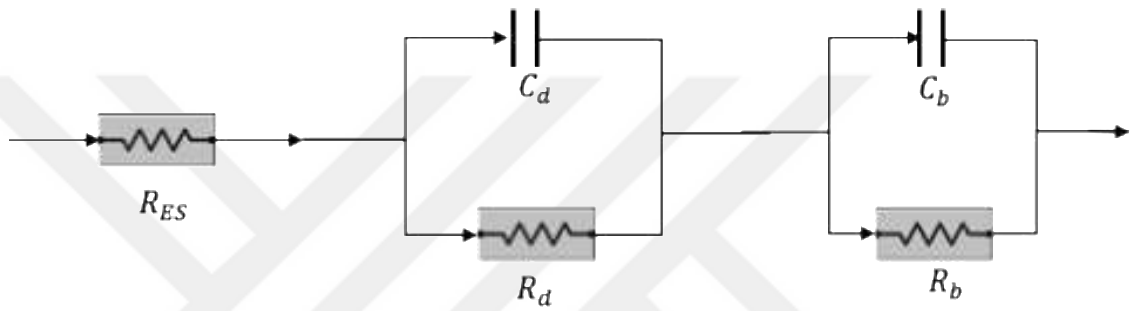
Şekil 2.8 Örnek Nyquist grafiği

2.4.4 Referans alınan devre modelleri

Tez kapsamında farklı konfigürasyonlarda (farklı elektrot ve elektrolit) hazırlanan süperkapasitör hücrelerini temsil eden devre modellerini belirleyebilmek amacıyla literatür çalışmaları incelenmiştir. İncelenen devre modelleri aşağıda sıralanmıştır.

1. **Devre Modeli:** Bandara vd. 2024 yılında yaptıkları çalışmada, R_{ES} , akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki ve iletkenlerin içsel dirençlerinin kombinasyonel bir direnci olan eşdeğer seri direnç olarak tanımlanmıştır. Nyquist grafiğinde yarım dairenin yüksek frekanslı bölgede gerçek eksenini kestiği noktayla belirlenebileceği belirtilmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki,

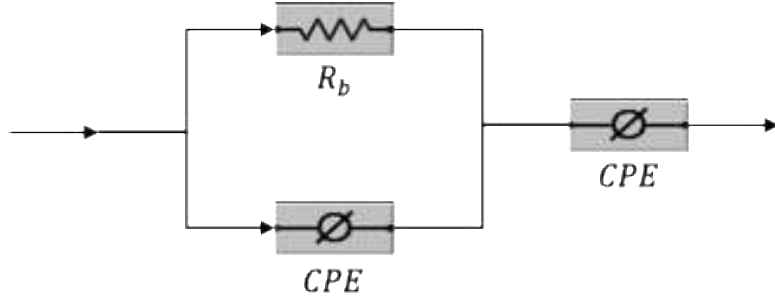
yarım dairenin çapının, elektrolit içindeki yük taşıma direncine (R_{ct}) karşılık geldiği belirtilmiştir, devre modelinde R_d olarak tanımlanmıştır. R_b değeri ise düşük frekans bölgesindeki lineer eğriyi temsil etmektedir. Düşük R_{ct} değerleri, düşük iç direnci ve hızlı yük transfer kinetiği ile ilişkilendirilmiştir. Düşük frekans aralığında yaklaşık dikey olan düz çizginin ise elektrotların EDLC davranışının etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Düşük frekans bölgesinin doğrusal yapısı (yarım dairenin sonsuz yarıçapı), çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 2.9 Devre modeli 1

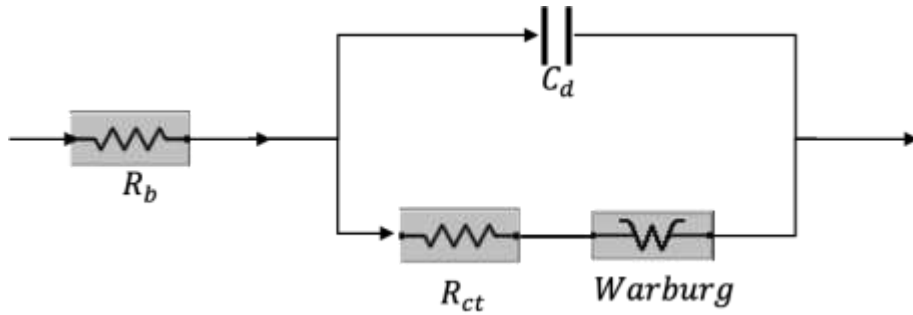
2. **Devre Modeli:** Aziz vd. 2022 yılında yaptıkları çalışmada, düşük frekans bölgesindeki karmaşık empedans grafiklerinin idealde, sanal eksene eşdeğer bir düz çizgide ve 90° derecelik bir açıyla uzanması gerektiğini, ancak elektriksel çift tabakada var olan direncin eğime neden olduğunu belirtmişlerdir. Modelde yer alan R_b toplu direnç olarak tanımlanmış ve yarım dairenin çapı olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, empedans spektrumunda yüksek frekanslı yarım daire alanının bulunmadığı ve bunun genel iletkenlikte bir artışa işaret ettiği de belirtilmiştir. Bu durum ise nispeten yüksek tuz miktarında iyon göçüyle ilişkilendirilmiştir. Burada eşdeğer seri direnci ölçülemeyecek kadar düşük olduğu varsayımı vardır. Düşük ve yüksek frekanslarda sırasıyla bir sivri uç ve eksik bir yarım daire oluşturduğu gözlemlenebilmektedir. R_b ve CPE arasındaki bağlantı yüksek frekans bölgesinde görülebilir ve CPE veya üretilen çift tabaka kapasitans, düşük frekans bölgesinde lokalize olabilir. Bu gibi durumlarda, devredeki CPE terimi bazen ideal kapasitörde kullanılmaktadır. Bunun nedeni,

hücrenin saf yarım daire şeklinde çalışan ideal bir kapasitörden farklı davranmasıdır.



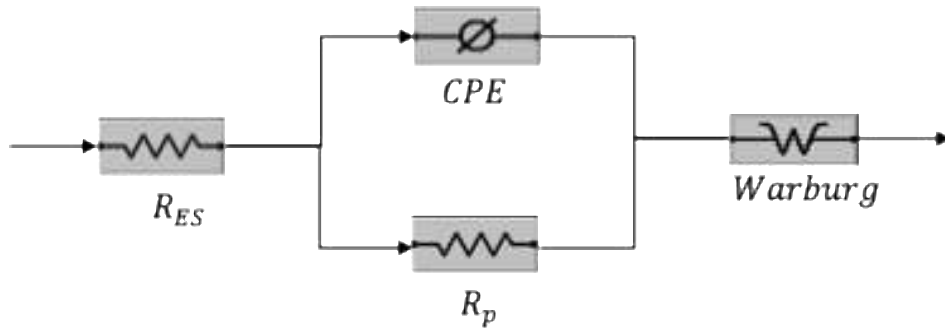
Şekil 2.10 Devre modeli 2

3. **Devre Modeli:** Tripathi ve Tripathi 2017 yılında yaptıkları çalışmada, yüksek frekans bölgesindeki yarım daireyi yığın direnci (R_b) ve yük transfer direnci (R_{ct}) ile ilişkilendirmiştir; düşük frekans düz çizgi ise Warburg empedansından kaynaklandığını belirtmiş ve elektrot-elektrolit arayüzünde çok sayıda iyonun birikmesiyle ilişkilendirmiştir, bunun ise elektriksel çift tabakanın oluşumuyla sonuçlandığını belirtmiştir. C_d çift tabaka kapasitansı, Z_w ise Warburg difüzyonunu temsil etmektedir. Yüksek frekanstan sonra 45° eğimi temsil etmek için açık bir Warburg elemanı eklenmiştir.



Şekil 2.11 Devre modeli 3

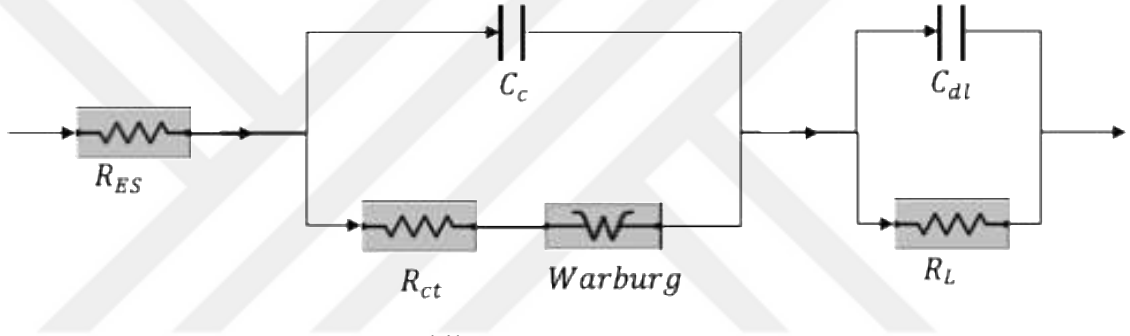
4. Devre Modeli: Ma vd. 2018 yılında yaptıkları çalışmada, ilk bileşen R_{ES} 'i elektrot ve toplu elektrolitin seri direnci olarak tanımlamıştır. İkinci bileşen ise, sabit faz elemanı Z_{CPE} ve R_p paralel iç direnç olarak tanımlanmıştır. CPE'nin varlığı, hiyerarşik gözenek yapısındaki veya elektrottaki heterojenliğe atfedilmiştir. Nyquist grafiğindeki yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin varlığı kapasitans elemanlarıyla paralel yük transfer direncine bağlanmıştır. Ancak, iyonik sıvıların yüksek kararlılığı göz önüne alındığında, EDL süperkapasitör sisteminde elektrot ve elektrolitler arasındaki yük transferi ihmal edilebilir düzeyde olduğunu vurgulamışlardır. Bu varsayımlarını, CV eğrilerinin hiçbir pseudokapasitörlerde tipik olan kimyasal reaksiyon belirtileri göstermemesiyle desteklemişlerdir. Bu nedenle, paralel R_p direncinin, gözenekli karbon elektrodun dışına doğru akım yolu boyunca direnci açıkladığını kabul etmişlerdir. Gözenekler içindeki iyonik hareketlere alternatif bir dal olarak, R_p yalnızca dış yüzey alanından değil, aynı zamanda difüzyon işlemi sırasında iyon erişilebilirliğinden de etkilenecektir. Diğer empedans elemanı olan Warburg elemanı Z_W 'nin, elektrot dış yüzeyinin ötesindeki homojen olmayan iyonik difüzyonun empedansını oluşturduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.12 Devre modeli 4

5. Devre Modeli: Lei vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada, Nyquist R_{ES} 'i çözelti direnci ve R_{ct} 'yi yük transfer direnci olarak tanımlamıştır. R_{ES} , yığın çözelti direncinden geldiği ve büyüklüğünün elektrolit iletkenliğine, ayırıcının malzemesine ve kalınlığına bağlı olduğu belirtilmiştir. R_{ct} , yük transfer direncidir ve iki bileşene ayrılabilir: elektronik ve iyonik dirençler. Elektronik direnç, karbon parçacıklarının içsel elektronik iletkenliğini, parçacıklar

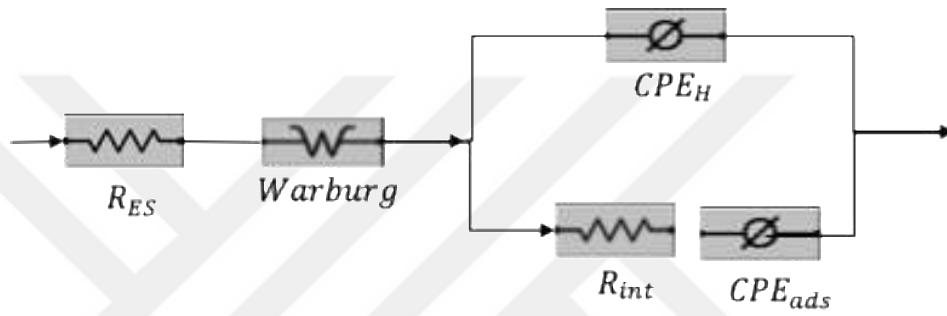
arasındaki elektronik teması ve aktif tabaka ile akım toplayıcı arasındaki teması içerir. İyonik direnç, elektrot gözenekleri içindeki elektrolit iyonik direncidir. Elektrolit iletkenliğine, elektrodun gözenekli yapısına ve aktif tabakanın kalınlığına bağlıdır. C_c , karbon ve alüminyum folyo arasındaki arayüz temas kapasitansını temsil etmektedir. Yarım dairenin, C_c ve R_{ct} 'nin paralel RC dalından geldiği belirtilmiştir. Diğer çalışmalardan farklı olarak Nyquist grafiğinde yarım daire çapının R_{ct} 'yi temsil ettiği, düşük frekans büklegisini temsil eden lineer çizginin x eksenini kestiği noktanın R_{int} 'i (hücre iç direnci) temsil ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, R_L sızıntı direncini, C_{dl} elektriksel çift tabaka direncini, Z_W difüzyon direncini temsil etmektedir.



Şekil 2.13 Devre modeli 5

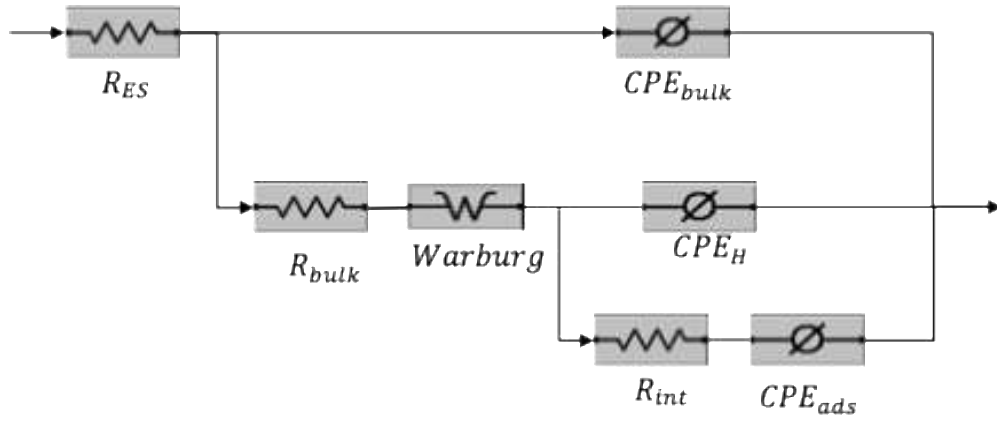
- 6. Devre Modeli:** Kang vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada, gerçek eksenle en yüksek frekanstaki x eksenini ilk kesişim noktasını, genellikle elektrolit, ayırıcı ve dış devre dirençlerindeki çözelti direncinden kaynaklanan bir hücre seri direncini (R_{ES}) olarak tanımlamışlardır. Çalışmada, çift tabaka arayüzünde, elektrokimyasal reaksiyonun genellikle yük transferi, adsorpsiyon ve kütle taşınımından oluştuğu vurgulanmıştır. Bu nedenle de, arayüz direnci (R_{int}); elektrot/elektrolit arayüzünün ideal bir şekilde polarize olmadığı bir yük transfer direnci (R_{ct}) ile ilişkilidir. Bu durum, akım sızıntısına ve arayüz katmanında spesifik olarak adsorbe edilen iyonların kinetiğinden kaynaklanan C_{ads} oluşumuna karşı empedansı temsil eden bir adsorpsiyon direncine (R_{ads}) yol açmaktadır. Doğru bir eşdeğer devre geliştirmek için, EDLC fiziğinin üç temel yönü dikkate alınmıştır. İlk olarak, EDLC'deki arayüz katmanı teorisine dayanarak, toplam kapasitans üç ayrı kapasitansın birleşimi olarak

tanımlanmıştır; adsorpsiyon tabakası (iç Helmholtz katmanı), kompakt çift tabaka (dış Helmholtz katmanı) ve elektrolit içindeki difüzyon katmanı. Daha spesifik olarak, Helmholtz tabakası kapasitansı (C_H) ile seri bağlı difüzyon katmanı (W) ve paralel yerleştirilmiş adsorpsiyon kapasitansı (C_{ads}) kombinasyonu ile temsil edilmiştir. İdeal olmayan davranışı nedeniyle, çift tabakalı kapasitör, saf bir kapasitör yerine sabit faz elemanı (CPE) gösterimi ile değiştirilir. Çoğu durumda, CPE bir devrede bir arayüz direnciyle paralel olarak yerleştirilir.



Şekil 2.14 Devre modeli 6

- 7. Devre Modeli:** Kang vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada, belirttikleri aşağıdaki modelde farklı olarak R_{bulk} (yığın direncini) ve yığın kapasitansını (CPE_{bulk}) kullanmışlardır. Tipik bir deneysel durumda, yığın elektrolit işlemleri baskın olarak yüksek frekanslarda gerçekleşmektedir ve elektrot-elektrolit arayüzündeki elektrokimyasal kinetik daha düşük frekanslarda gözlemlenir. Bunun nedeni, çok yüksek frekansta çift tabaka oluşturmak için yeterli zaman olmaması ve arayüz elektrokimyasal reaksiyonlarından etkilenmemesidir. Bu nedenle, empedans analizi, yığın ve arayüz işlemlerini ayrı ayrı ele alabilir. Yığın işlemi, elektrik akımının yığın empedansını aşması gereken yüksek frekanslarda geçerlidir. Bu, yığın direncine paralel bir kapasitans oluşumuna yol açabilir. Dolayısıyla, yığın çözeltisinden elde edilen yüksek frekanslı empedans ifadesi, yığın direnci (R_{bulk}) ve kapasitansın (C_{bulk}) paralel birleşimiyle modellenebilir.



Şekil 2.15 Devre Modeli 7

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Rani vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada biyokütle olan mısır kabuğundan iki aşamada değişen miktarlarda KOH aktivasyon kimyasalıyla aktif karbon üretimini ve aktif karbonların morfolojisi, gözenek yapısı, kristalliğinin elektrokimyasal performans üzerine etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. Aktif karbon kapasitansı, 1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF_4)/asetonitril (AN) elektroliti kullanılarak değerlendirilmiştir. Bağlayıcı olarak ağırlıkça %10 PvDf kullanmışlardır ve performans testleri 0-2.7 V çalışma potansiyelinde oda şartlarında gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada, tatlı mısır kabuğu parçaları boru şeklinde bir fırında 1000 °C'de Ar atmosferi altında 5 °C/dk ısıtma hızında karbonize edilmiştir (NSCH). İkinci aşamada, NSCH karbon örneğine KOH aktivasyon kimyasalı ağırlıkça 1:1 ve 1:4 karbon/KOH oranında emdirilmiştir. 800 °C'de 2 saat boyunca 5 °C/dk'lık bir ısıtma hızıyla aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (ASCH).

FESEM görüntülerinde aktivasyondan sonra lokalize kristallikte bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Aktivasyon prosesinin gözenek oluşumunu sağladığını yüzey analizleri ile desteklemişlerdir. Aktivasyon öncesi Tip 1 izeotermi görülürken, sonrasında Tip 1 ve Tip 4 izoterm kombinasyonu görülmüştür. Farklı oranlarda gerçekleşen aktivasyon sonrasında 1:1 ve 1:4 örneklerinin yüzey alanlarında farklılık gözlenmemiştir. Ancak 1:4 oranında aktivasyon sonrası mikrogözenek hacminde artış, mezogözenek hacminde azalma görülmüştür. Aktif malzemeler karbonize örneğe göre yüksek akım çekmiş ve dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir, uzun şarj-deşarj süresi, yüksek döngü kararlılığı göstermiştir. 1:4 oranında KOH ile aktive edilen örnekte belirgin şekilde en düşük yük transfer direnci (yarım daire çapı) görülmüştür.

Genel olarak 1:1 ve 1:4 yüzey alanlarında farklılık görülmemesi yüksek (1000 °C) karbonizasyon sıcaklığına bağlanmıştır. Aktivasyon sırasında KOH'un oranındaki artışın her zaman spesifik yüzey alanında artışa yol açmadığını, bunun aktivasyon öncesinde karbonun morfolojisine ve kristalliğine bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Yang vd. 2018 yılında yaptıkları çalışmada çeşitli sıcaklıklarda (450-950 °C) ısıtma işlemi yoluyla dikkatli bir şekilde yüzey fonksiyonel gruplarının miktarının değiştirilmesi amaçlanmıştır. Değişen yüzey fonksiyonel gruplarının AC kapasitansı, kaçak akım, gaz oluşumu ve yaşlanma özelliği üzerindeki etkilerin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada ağırlıkça %12 PvDf bağlayıcı, 1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄)/propilen karbonat (PC) elektrolit kullanılmıştır. Yaşlandırma testleri hücreler 2.5 V ve 70 °C'de tutularak yapılmıştır. Çeşitli sürelerden sonra hücre performansı 25 °C'de değerlendirilmiştir.

Ham malzeme, Pitch, 1:4 oranında KOH emdirilerek 850 °C'de aktive edilmiştir. 2 saat boyunca N₂ altında 450, 600, 750, 850 ve 950 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabi tutulmuş ve çeşitli derecelerde yüzey fonksiyonel grupları uzaklaştırılmıştır. Yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 750 °C ısıtma işlem sıcaklığına kadar artarken bu sıcaklıktan yukarıya doğru çıkıldıkça azalmıştır. Yüzey fonksiyonel gruplarında da bu sıcaklıktan sonra azalma görülmemiştir. Uzun döngü kararlılığı 600 °C'den itibaren benzer sonuç vermiştir. Kaçak akım, hücreler şarj edildikten ve kararlı duruma ulaşıldığında 2 saat boyunca 2.5 V'de tutulduktan sonra ölçülmüştür. İdeal bir kapasitör için kaçak akım tespit edilmemesi gerektiğini vurgulayarak kaçak akımların kapasitörün çalışması sırasında enerji kaybına neden olan elektrotların elektrolit ile tersinir veya geri döndürülemez yan reaksiyonlardan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Akım kaçağı yoğunluğunun ısıtma işlem sıcaklığı arttıkça azaldığını tespit etmişlerdir, bu durum azalan yüzey fonksiyonel gruplarına bağlanmıştır. Şarj/deşarj sırasında oluşan gazların kapasitör performansını olumsuz etkilediği belirterek ölçümler yapmışlardır. Isıtma işlem sıcaklığı arttıkça gaz oluşumunda da azalma gözlemlenmiştir. Bu durumu yine yüzey fonksiyonel grupları ile açıklamışlardır. Yüzeydeki karboksil, fenol, keton gibi fonksiyonel grupların pozitif elektrotta okside olarak CO ve CO₂ oluşturabileceğini, hidrofilik fonksiyonel grupların adsorpladığı H₂O'nun ise negatif elektrotta hidroliz olarak H₂ ve OH⁻ üretebileceğini ve TEA⁺ ile reaksiyona girerek etilen oluşturabileceğini belirtmişlerdir. Yaşlandırma testi 2.5 V'ta 70 °C'de 100 saat tutularak yapılmıştır. Yaşlandırma sonrası nyquist grafiklerine göre en düşük dirençleri 750 °C'de ısıtma işlem gören örnek göstermiştir. 950 °C'de yarı daire çapı küçük olsa da düşük frekans bölgesinde kapasitif davranıştan oldukça uzak bir profil görülmüştür.

Bhattacharjya vd. 2019 yılında yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçeğindeki Swagelok hücresinden çoklu bir hücreye ölçeklenirken süperkapasitörlerin performansını güçlü bir şekilde etkileyen elektrot formülasyonu, perdahlama, elektrot yoğunluğu, akım toplayıcı vb. gibi farklı elektrot işleme ve hücre düzeneği parametrelerinin optimizasyonuna ilişkin ayrıntılı bir rapor hazırlamayı amaçlamışlardır. 25 F punch hücresi prototipi hazırlayarak değerlendirme için sonuçlar ticari olarak temin edilen 25 F silindirik hücreyle karşılaştırılmıştır. Çalışmada Kuraray Co. YP-50F ticari aktif karbon ve ağırlıkça % 5 PvdF bağlayıcı kullanmışlardır. Elektrokimyasal performans testleri 1,5 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄)/asetonitril (AN) elektrolit ile 0-2.7 V çalışma potansiyelinde yapılmıştır.

Başlangıç standart elektrotu, ağırlıkça %90 YP-50F aktif karbon, ağırlıkça %5 Super C45 iletken karbon katkı maddesi ve ağırlıkça % 5 PvdF bağlayıcıdan oluşmuştur ve standart Al folyo üzerine 100 ± 5 µm kalınlıkta, 6.36 ± 0.5 mg/cm² kütle yüklemesi yapılmıştır (0.64 g/cm³). İki elektrotlu Swagelok hücresi CIC olarak adlandırılan bu elektrot ile hazırlanmıştır ve ticari süperkapasitör hücresi içinden çıkarılan 0.87 g/cm³ elektrot yoğunluğuna sahip referans elektrot ile elektrokimyasal performans karşılaştırılması yapılmıştır.

CV analizlerinde CIC elektrot performansı genel olarak referans elektrot performansını yakalamıştır. Ancak CIC elektrotta empedans ölçümlerinde düşük frekans bölgesinde kapasitif davranıştan uzak bir grafik görülmüştür. Referans elektrot yoğunluğu (0.87 g/cm³) ile hazırlanan elektrot CIC (0.67 g/cm³) arasındaki farkın direnç farklılığına neden olduğu, elektrot yoğunluğunun az olmasının elektron hareketini yavaşlattığı şeklinde yorumlanmıştır. CIC elektrotunun ticari elektrotta göre benzer sonuçlar göstermesi nedeniyle 2 elektrotlu 37,5x54,5 mm boyutlarında (elektrot alanı 20.25 cm²) punch hücreyi bununla hazırlamışlardır (CIC-PC).

2 elektrotlu CIC-PC paketi (Swagelok hücresinde 18 kat büyük) hazırlandıktan sonra 0.75 mL elektrolit doldurulmuş ve kapatılmıştır. Paket 24 saat bekletildikten sonra elektrokimyasal testlere başlamışlardır. Karşılaştırma yapabilmek için referans elektrotta aynı prosedürle punch hücre hazırlanmıştır. Düşük tarama hızında (10 mV/s)

yapılan CV analizlerinde benzer dörtingsel kapasitif davranış gözlemlenmiştir, ancak yüksek tarama hızında CIC-PC (200 mV/s) CV grafiğinde yüksek dirençten kaynaklandığı düşünülen bozulma görmüşlerdir. Nyquist grafikleri de bu yorumu destekler niteliktedir, CIC-PC için iç direnci yarım daire çapının x-eksenini kestiği noktada 1.3Ω okurken, referans PC için 0.18Ω okunmuştur. Paketlerin elektrokimyasal performansını daha iyi değerlendirebilmek için empedans değerleri kompleks model kullanılarak incelenmiştir. Kompleks model yardımıyla bir τ_0 değeri hesaplanmıştır. Bu τ_0 değeri hücre direnciyle doğru orantılıdır, dolayısıyla güç dağıtım performansı ters orantılıdır. CIC-PC paketinde bu değer 30 saniye hesaplanırken, referans pakette 7 saniye hesaplanmıştır. Gözenekli elektrottan yapılmış bir elektrokimyasal hücrenin iç hücre direncinin iyonik, elektriksel ve arayüzey direncinin bir kombinasyonu olduğunu belirterek, her 2 pakette benzer elektrolit ve elektrot bileşenleri kullanıldığından iyonik direnç etkisini göz ardı etmişlerdir ve CIC-PC'deki yüksek iç direncin esas olarak elektrot üretim prosesindeki farklılıkların bir sonucu olarak ortaya çıktığını, elektriksel ve arayüzey direncinden kaynaklandığını değerlendirmişlerdir. Referans elektrot yoğunluğu 0.87 g/cm^3 , hazırlanan ise 0.67 g/cm^3 'dir. Artan direnç elektrot yoğunluğu farkına bağlanmıştır, yüksek yoğunluklu elektrotlarda malzemelerin akım toplayıcı üzerinde yoğun bir şekilde paketlenmesi ve elektronların düşük yoğunluklu elektrotlara göre daha hızlı ve daha verimli hareket edebildiği şeklinde yorumlamışlardır. Ayrıca, düşük yoğunluklu elektrotlarda, birincil parçacıklar arasındaki düşük süzülme derecesinin (percolation degree), elektrot malzemesi ve iletken katkı maddeleri arasındaki temas direncinde bir artışa yol açtığını belirtmişlerdir.

Elektrot üretim sürecindeki bazı değişiklikler yapmışlardır. Aktif karbon: iletkenlik katkısı: bağlayıcı oranlarını 90:5:5, 88.5:5:6.5, 88:5:7 ve 85:7.5:7.5 denemişlerdir. İlk iki oranda yüksek katı içeriğinden dolayı elektrot hazırlayabilecek bir karışım elde edememişlerdir. Yaptıkları denemelerde iletkenlik katkısı içeriğinin karışım viskozitesini doğrudan etkilediğini görmüşlerdir.

Kütle yüklemesi etkisini görebilmek amacıyla 85:7.5:7.5 oranında (C85) batarya seviyesi Al folyo üzerine 200-250 ve 300 μm kalınlığında serim yapmışlardır. Serim sonrası elektrot katmanlarını sıkılaştırmak için perdahlama yapmışlardır. 200-250 ve 300

μm serim kalınlıklarına karşılık elektrot kalınlıkları 137, 116, 95 μm 'dir (referans elektrot 110 μm). Elektrot yoğunlukları ise 0.79-0.81-0.82 g/cm^3 elde edilmiştir (referans elektrot 0.87 g/cm^3).

En düşük direnç ve τ_0 değeri 200 μm serilen elektrotta elde edilmiştir. Yüksek kütle yüklemesi yüksek tarama hızlarında CV grafiklerinde bozulmaya neden olmuştur.

İç direncin genellikle akım kolektörü ile elektrot arayüzünden kaynaklandığını vurgulayarak yüzey işlemli akım kolektörün kullanmaya karar vermişler, 1) karbon kaplı Al (oksidasyon olmadığı ve AC'nin yüzeye adhezyonunu arttırdığı için) 2) Etched (alkali çözelti ile) Al folyo (pürüzlülük artışı ile adhezyon artışı için). Parametreler sabit tutularak 3 farklı Al folyo ile CIC-PC paketleri hazırlanmıştır. En düşük direnç ve τ_0 değeri etched Al akım kolektörlü paket göstermiştir. NMP temas açısı bakılmış ve en düşük temas açısı etched Al akım kolektörlü elektrotta görülmüştür, bu da ıslanabilirliğin arttığını temas direncinin azaldığını göstermiştir.

En iyi elektrokimyasal performans hedefiyle son olarak 88:6:7 (AC: iletkenlik katkısı: bağlayıcı) oranlarıyla etched Al folyo üzerine elektrot hazırlamışlardır (C88) ve C85, referans elektrot ile karşılaştırma yapmışlardır. C88 elektrot ile referans elektrottan (0.18 Ω) daha düşük iç direnç elde edilmiştir (0.16 Ω). Üç elektrotta benzer GCD profili sergilemiştir (1 A/g). Maksimum voltajda (2.7 V) 100 saat tutulmuş, her 10 saatte bir 5 döngü alarak hızlandırılmış yaşlandırma testi yapılmıştır. Kapasitans %97 oranında korunmuştur, referans elektrota oldukça yakın elde edilmiştir.

C88 elektrotu en başarılı elektrot seçilerek ölçek büyütme çalışması bu kombinasyon ile yapılmıştır. 4 çift tarafı kaplı-2 tek taraf kaplı elektrot ile ölçek büyütülmüştür, burada 25 F elde etmek ve 25 F'lık silindirik ticari süperkapasitör ile karşılaştırma yapmak hedeflenmiştir.

5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında yapılan CV analizlerinde benzer dörtgensel kapasitif davranış görülmüştür. C88 CV grafiklerindeki potansiyel uçlarda görülen

pikler küçük dirençli polarizasyona bu da geçici hafif elektrolit ayrışmasına atfedilmiştir. C88 paketinde 51 m Ω , referans süperkapasitör için 23 m Ω iç direnç ölçülmüştür. 1 A'de gerçekleştirilen GCD analizinde C88 ve referans süperkapasitör için sırasıyla 26 F ve 25 F kapasitans değerleri elde edilmiştir. C88 enerji yoğunluğu referanstan 1,4 kat fazla olmasına rağmen güç yoğunluğu 2 kat daha düşüktür. Yaşlandırma testi sonrası referans silindirik süperkapasitör % 97 kapasitans korurken, C88 kapasitansı % 80 oranında korumuştur. Yapılan çalışma genel olarak elektrot formülasyonu, yükleme miktarı, hücre yapım yönteminin elektrot performansına etkilerini ortaya koymuştur ve geliştirilmesi gerektiğini vurgulayarak silindirik ürünle karşılaştırılabilir ürün ortaya koyduklarını vurgulamışlardır.

Suarez vd. 2021 yılında yaptıkları çalışmada farklı gözenek boyut dağılımına sahip 6 farklı aktif malzemesi ile hazırladıkları elektrotların süperkapasitör performansına etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. Çalışmada Super-30 aktif karbon (ağırlıklı olarak 2 nm civarında gözenek), CDC-1 aktif karbon (ağırlıklı olarak 0.8 nm), karbon xerogel CX (%50'si 4-11 nm arasında ve 0.93 nm civarında mikro gözenek), karbid türevi karbon CDC-2 (%30 mezogözenekli maksimum 5 nm ve 0.93 nm civarında mikro gözenek), TMC-46 (4-25 nm aralığında) ve TMC-64 (maksimum 5 nm ve toplam hacmin % 4-5'i 1.5 nm civarında) mezogözenekli nano yapıları karbon örnekleri kullanılmıştır.

EMIm⁺ (0.76 nm) ve TFSI⁻ (0.79 nm) iyon çaplarına sahip iyonlardan oluşan elektrolit kullanılmıştır ve kapasitansın temel olarak mikro, mezo veya mikro-mezo gözenek yapılarına bakılmaksızın 0.8 nm'den büyük gözeneklerdeki yüzey tarafından belirleneceğini vurgulamışlardır.

Elektrokimyasal performans analizlerinden elde edilen sonuçlar enerji ve güç yoğunluklarının mezo gözeneklerin hızlı iyon hareketine imkân sağladığını göstermiştir. Mikrogözenekli elektrotlarda süperkapasitörün şarj/deşarj cevap süresinin uzadığı gözlemlenmiştir.

CD2-2 200 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda 1.9 saniyelik cevap süresinde % 85 kapasitans kararlılığı ve 9.3 Wh/kg enerji yoğunluğu sergilemiştir. Bu avantajlı elektrokimyasal karakter, büyük gözeneklerin daha küçük gözeneklere erişimi teşvik eden kanallar olarak hareket ettiği bir mikro-mezo gözenek ağı tarafından sağlanan daha verimli iyon transferi ve adsorpsiyona atfetmişlerdir ve süperkapasitör performansının yalnızca elektrot gözeneklerinin boyutları tarafından kontrol edilmediğini aynı zamanda hücrenin iç direncinin de önemli bir rol oynadığına dikkat çekmişlerdir.

Yapılan elektrokimyasal performans testleri sonucunda; TMC-46, TMC-64 ve CDC-2 örneklerinde daha iyi dörtgensel CV profili, daha az IR düşüşleri ve düşük eşdeğer seri dirençler gözlemlenmiştir. En düşük direnç ise TMC-46'da görülmüştür.

Bu çalışmada, elektrolitin viskozitesinin her durumda aynı olduğu göz önüne alındığında, Warburg tepkisi (EDR: equivalent distributed resistance) esasen iyonik sıvının elektroaktif türlerinin difüzyonu ile ilişkilendirilmiştir ve toplam iç direncin ESR (R_{ES}) ile EDR'nin toplamı olduğunu belirtmişlerdir. Gözenek boyut dağılımının mikrogözenek ağırlıklı olduğu elektrotlarda iyon hareketliliğinin azalarak W elementini arttırdığı görülmüştür. EDR mezogözenekli karbonlarda 1.7–2.2 Ω aralığında iken, mikrogözenekli malzemelerde 3.2–3.7 Ω aralığında dirençler gözlemlenmiştir.

CX örneğinde, CDC-2 ile benzer gözenekli ve SUPER-30'dan daha geniş gözenekli yapıya sahip olmasına rağmen EDR 6.2 Ω elde edilmiştir. Bu durum ayrıca iyon difüzyonuna karşı direncin doğrudan gözeneklilik veya hiyerarşik gözenekli karbon kafesin boyutlarına atfedilemeyeceğini doğrulamaktadır. Diğer faktörler olarak uzun ve rastgele gözenek bağlantısı, kıvrımlılık, gözenek dağılımının yanı sıra sp^2/sp^3 karbon atomlarının oranı, yapısal kusurların ve/veya heteroatomların varlığı, elektriksel iletkenlik, yüzey fonksiyonelliği, elektrolite afinite, ıslanabilirlik ve elektrolit içindeki yayılmaların dikkate değer bir etkiye sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Elektrik devre modelini TMC-46 ve CX malzemeleri ile hazırlanan elektrotlu süperkapasitör hücrelerine uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlar en az ve en fazla difüzyon kontrollü davranışın temsili örnekleri olarak gösterilmektedir. CX örneği ile

hazırlanan elektrotta R_s (elektrolit bulk direnci) ve R_{ct} (elektrot/akım kolektörü arayüz direnci) daha yüksek elde edilmiştir ve yavaş difüzyon nedeniyle difüzyon kontrolü olduğu vurgulanmıştır. TMC-46 ve CX için eşdeğer seri dirençleri grafikten sırasıyla 5,2 ve 10,8 Ω olarak okunmuştur, bu değerler modelden elde edilen 4.99 ve 9.87 Ω değerlerini doğrulamıştır. Eşdeğer seri direnç değerleri R_{ES} ve R_{ct} değerlerinin toplamı ile elde edilmiştir. Öte yandan süperkapasitörler için başarılı bir karbon tasarımının, karbonların ve elektrotların dokusal özelliklerinin, nihai cihazların gerçek potansiyelini belirleyen diğer pratik konulara da yansıdığının gözden kaçırılması gerektiğini vurgulamışlardır.

Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda güç ve enerji yoğunluğunun artırılmasında yüksek akım yoğunluklarında daha geniş gözeneklerin katkısının daha az olduğunu belirtmişlerdir. Süperkapasitörlerin gelişmiş elektrolitlerle performansını etkileyen çok sayıda faktörün spesifik rolünü doğru bir şekilde belirlemek için, geniş fiziko-kimyasal özelliklere sahip karbon çeşitliliğini ve farklı tekniklerin kombinasyonunu içeren daha kapsamlı çalışmalara ihtiyaç olduğunu vurgulamışlardır.

Lu vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmada biyokütle mısır samanından endüstriyel hidrotermal karbonizasyon ve aktivasyon uygulanarak sahip ve dolayısıyla yüksek kapasitans performansına sahip gözenekli aktif karbon (AC-KOH) üretmeyi ve elektrokimyasal performansını ticari aktif karbon YP50 (1493 m²/g) ile karşılaştırarak incelemeyi amaçlamışlardır. Sulu (6 M KOH, 0-1 V), organik (1 M TEABF₄/AN, 0-2.7 V) ve iyonik sıvı (EMIMBF₄, 0-3.5 V) elektrolitler kullanılmışlardır.

Mısır samanını parçaladıktan sonra elekten geçirmiş, 150 μ m altı toz elde etmişler ve 120 °C'de vakum altında 24 saat kurutmuşlardır. Hidrotermal karbonizasyonu teflon kaplı otoklavda 180 °C'de 12 saatte gerçekleştirmişlerdir. Damıtık su ile yıkayarak filtreden geçirmişler ve 120 °C'de vakum altında 24 saat kurutmuşlardır. Hidrotermal ürün farklı aktivasyon kimyasalı ile farklı oranlarda yatay tüplü bir fırında nikel bir kayığa yerleştirilerek 900 °C'de Ar gazı altında 1 saatte aktive edilmiştir. KOH ile 4:1, 5:1 ve 2:1 oranlarında, ZnCl₂, K₂CO₃, Na₂CO₃ ile 4:1 oranda aktivasyon kimyasalı

kullanılmıştır. Ürünler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 0.1 M HCl ve damıtık su ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır ve 120 °C’de vakum altında 12 saat kurutmuşlardır.

Elektrokimyasal performans testleri ağırlıkça 85:5:10 (AC: PTFE bağlayıcı: süper p karbon siyahı) oranlarında hazırlanan elektrotlar ile simetrik EDLC coin hücrede yapılmıştır.

Efektif spesifik yüzey alanı hesabını elektrot iyonlarının çözücü çaplarını referans alarak yapmışlardır. Örneğin; AN içinde çözünmüş TEABF₄ için, çözünmemiş TEA⁺ çapı 0.684 nm iken çözünmüş halde 1.32 nm dir. BF₄⁻ çapı ise 0.458 nm’dir. Bu durumda hesaplamada TEA⁺ çapı referans alınmaktadır.

En yüksek SSA alanı (3237 m²/g) 4:1 KOH (AC-KOH) ile yapılan aktivasyondan elde edilmiştir. Yüksek SSA'ya ek olarak, bol miktardaki mezogözenekler aynı zamanda yüksek oranlı bir performans elektrolit iyonlarının taşınması için arzu edilen uygun ve daha verimli yollar sağlamıştır.

N₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerinde en belirgin histerisis AC-KOH (4:1) örneğinde görülmüştür. AC-KOH’un E-SSA’sı toplam yüzey alanının %55’i olarak hesaplanmıştır (1771 m²/g). Toplam gözenek hacmi 2.27 cm³/g ve mezogözenek hacmi 1.85 cm³/g (% 81.5) olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin ticari aktif karbon da dahil bütün örneklerden yüksek olduğu görülmüştür.

AC-KOH (4:1), AC-ZnCl₂, AC-Na₂CO₃, AC-KOH-2:1, AC-KOH-5:1 ortalama mezo gözenek genişlikleri sırasıyla 3.23, 3.07, 2.27, 2.14 ve 2.58 nm belirlenmiştir. AC-K₂CO₃ ve YP50 ağırlıklı olarak mikrogözeneğe sahiptir ve ortalama gözenek çapları sırasıyla 1.86 ve 1.98 nm olarak belirlenmiştir.

En yüksek yüzey alanı ve mezogözeneklilik AC-KOH örneğinde elde edildiği için EDLC performansı bu malzeme ile incelenmiştir. AC-KOH ve Et₄NBF₄/AN elektrolit ile CV analizleri 0-2.7 V potansiyel uygulanarak 5, 10, 20, 50 mV/s tarama hızlarında

yapılmıştır ve herhangi bir redoks piki olmadan dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir. Galvanostatik şarj/deşarj 0.1, 0.2, 0.5, 1 ve 2 A/g akım yoğunluklarında yapılmıştır, düşük akım yoğunluklarında bile simetrik lineer eğriler elde edilmiştir. Bu sonuç yüksek kapasitif tersinirliğe sahip EDLC'ye atfedilmektedir. 1 A/g'da 202 F/g kapasitans elde etmişlerdir. YP50 malzemesi ile aynı koşullarda 100 F/g kapasitans elde etmişlerdir. Genellikle mikrogözenek baskın malzeme kullanıldığında akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerleri düşmektedir, mezogözenek baskın AC-KOH örneğinde yüksek akım yoğunluklarında bile yüksek kapasitans elde etmişlerdir. Yüksek akım yoğunluğunda kapasitansın yüksek düzeyde kalması, AC-KOH'un uygun gözenekli yapısına atfedilmiştir. Optimum gözenek yapısının elektrolit iyonlarının hızlı taşınması ve elektriksel çift tabakanın hızla oluşturulması için düzgün ve uygun iyon transfer yolları sağlamasına dayandırılmıştır.

Yük transfer direnci ve adsorpsiyon performansı EIS ile analizlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde hem AC-KOH hem de YP50 grafikleri, difüzyon kontrollü bir elektrot prosesini gösteren eğik bir çizgi sergilemiştir. AC-KOH grafiğinin nispeten daha dik eğimi, AC-KOH kullanılan hücrede elektriksel çift tabakanın kurulmasının YP50'ninkinden daha kolay olduğunu göstermektedir. Warburg direnci (45° bölgesi) AC-KOH'da daha kısadır ve daha kısa bir iyon difüzyon yolunu ifade eder. Yüksek frekans bölgesinde, AC-KOH temelli süperkapasitör, YP50 örneğine göre (0.97Ω) daha küçük bir eşdeğer seri direnç (0.42Ω) sergilemiştir; bu, AC-KOH'nin mükemmel iletkenliğinin bir sonucu olan daha düşük bir yük transfer direncine işaret etmektedir. Bütün bunlar mezogözeneklerin baskın olduğu yapıyla tutarlıdır. 2 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngü sonunda kapasitansı %96 oranında korumuştur.

AC-KOH aktif karbon ile $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$, 6 M KOH ve EMIMBF_4 elektrolitle 1 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 202, 222 ve 188 F/g kapasitans, EMIMBF_4 'te 80 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 870 W/kg güç yoğunluğu elde etmişlerdir. YP50'de 120 F/g, 51 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 870 W/kg güç yoğunluğu elde etmişlerdir.

Liu vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada atık pamuktan organik asit tuzları olan sodyum sitrat ve potasyum sitrat aktivasyonu ile aktif karbon üretmiştir. Pamuğun lif

yapısı sitratlarla tamamen temas ederek dikkate değer bir aktivasyon etkisi elde edebilmişlerdir. Heteroatom katkılamanın, malzemelerin hidrofilikliğini önemli ölçüde artırdığından ve pseudokapasitif davranışları tetikleyebildiğinden, karbon malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için etkili bir yaklaşım olduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak, yüksek spesifik yüzey alanının, elektrolit iyonlarının birbirine bağlı gözenek yapısına girmesini kolaylaştırarak, daha fazla elektrolit iyonunun elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşturmasını sağlayacağını vurgulamışlardır.

Çalışmada atık pamuk önce deiyonize su ile yıkanmıştır ve 60 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan atık pamuk öğütülmüş ve elenerek boyutları 0.5 ile 2 mm arasında değişen beyaz parçacıklar elde edilmiştir. 1 g malzeme azot ortamında 350 °C’de 2 saat ön karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen 0.1 g siyah toz örnek 0.3 g üre ve 0.25 gr potasyum citrat içeren 20 ml’lik çözeltide 4 saat bekletilmiştir. Örnek 70 °C’de kurutulduktan sonra 700 °C’de 2 saat aktive edilmiştir. Elde edilen örnek 60 ml %10 HCl çözeltisinde metal safsızlıkları gidermek için 1 gece bekletilmiştir. Deiyonize su ve etanol ile yıkanarak filtre edilmiştir, sonrasında 80 °C’de 12 saat kurutulmuştur (PC-K). Sodyum sitrat numuneside aynı prosedür ile üretilmiştir (PC-Na).

Potasyum sitrat ile üretilen nitrojen katkılı karbon malzemeler (PC-K), pamuk ve ürenin birbirine bağlı 3D hiyerarşik gözenekli yapıya, birinci sınıf heteroatom içeriğine, önemli spesifik yüzey alanına, mükemmel kapasitansa ve hız performansına sahip olmaları nedeniyle, aktivasyon kimyasalı olarak sodyum sitrat kullanılan numuneden (PC-Na) ve aktivasyon kimyasalı eklenmeyen numuneden (PC-Ur) daha iyi performans göstermiştir.

Elektrokimyasal performans testlerinde elektrolit olarak 6 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Elektrot %80 aktif karbon, %10 PTFE bağlayıcı ve %10 karbon siyahı içerecek şekilde 10 ml etanolda hazırlanmıştır.

Potasyum sitratın içerdiği potasyum bileşikler (K_2CO_3 , K_2O), PC-K örneğinin yüksek sıcaklıkta aktivasyonunda önemli bir rol oynadığını vurgulamış ve özellikle K_2CO_3

bileşiminin mikrogözenek üretim sürecinde önemli bir rol oynadığını bir aktivatör görevi görebilirken, ardından karbon iskeletini aşındırabileceğini belirtmişlerdir. K_2CO_3 karbon ile tepkimesi sonucu açığa çıkan K buharı karbon iskeletine gömülerek karbon mikro yapısının genişlemesine ve tahrip olmasına neden olur ve aynı zamanda daha fazla gözenek yapısı oluşturulur. Ayrıca, elementel Na veya K, kısmi gazlaştırma ve grafit düzlemleri arasındaki katmanlar arası boşluğun ardışık arttırılması ve ayrılması ile genişletilmesi yoluyla kimyasal aktivasyon sürecinde önemli bir rol oynar. K'nın yarıçapı Na'nınkinden daha büyük olduğundan, K'nın ara katmanların çok daha fazla genişlemesine neden olması ve dolayısıyla daha çeşitli gözenekler üretmesi beklenmektedir. Sonuç olarak, potasyum sitrat aktivatörünün eklenmesinin hiyerarşik olarak gözenekli morfolojilerin elde edilmesinde yardımcı olduğu çıkarımı yapılmıştır.

Aktivasyon kimyasalı kullanılmayan PC-Ur örneğinde pamuğun fiber yapısının hakim olduğu pürüzlü bir yapı görülmüştür. PC-K TEM görüntülerinde, bazı bölgelerde mikrogözeneklerin ve mezogözeneklerin varlığına işaret eden parlak ve karanlık sınır çizgileri açıkça görülmüştür. PC-K örneğinin bol miktarda gözenek içeren ve yüksek düzeyde erişilebilir yüzey alanı sağlayan iyi tanımlanmış, birbirine bağlı 3 boyutlu ağ konfigürasyonu sunduğu, böylece iyon taşınmasını ve difüzyonunu kolaylaştıracağı değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, önemli miktarda mikro gözenek, şarj/deşarj işlemi sırasında elektrolitin tersine çevrilebilirliğini sınırlayabileceğini ve bu arada, nispeten büyük akım yoğunluklarında iyon difüzyonu da engelleyebileceğini belirtmişlerdir.

Spesifik yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları azot adsorpsiyon desorpsiyon verilerine göre belirlenmiştir. PC-Ur, PC-Na ve PC-K örneklerinin spesifik yüzey alanları sırasıyla 348.4, 1061.2 ve 1727.9 m^2/g hesaplanmıştır. Bu yüzey alanlarının sırasıyla %74.8, %4.1 ve % 97.8'i mezo gözenek alanıdır. PC-K örneğinde tip 4 histerisis görülmüştür. Ağırlıklı olarak mezogözenek içermektedir (0.5 nm-4 nm). PC-Na örneği tip 1 izoterm göstermiştir, ağırlıklı mikrogözenek ifade etmektedir. Örneklerle XPS analizi yaptırılmış ve % elementel içerikleri belirlenmiştir. PC-K numunesinin en yüksek heteroatom içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Heteroatom, malzemelerin hidrofilitesini önemli ölçüde artırabileceği, elektronik yapının optimizasyonuna ve

dolayısıyla elektrokimyasal performansın iyileşmesine katkıda bulunabileceği, heteroatomların belirli bir sözde kapasitif davranışlara neden olabileceği vurgulanmıştır.

Elektrokimyasal performans özellikleri 3 elektrot sisteminde incelenmiştir. CV analizi -1 ile 0 V arasında yapılmıştır ve -1 V'da oksijen içeren fonksiyonel grupların (C-O ve C-OH) tersinir bir redoks reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülen redoks piki görülmüştür. CV analizlerinde genel olarak kapasitif dörtgensel bir grafik elde etmişlerdir. PC-K örneği diğer örneklerle göre daha büyük bir dörtgensel alan sergilemiştir ve bu durum diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha hızlı iyon difüzyon hızı ve iyon erişilebilen daha geniş spesifik yüzey alanına atfedilmiştir. 1 A/g akım yoğunluğunda GCD analizi yapılmıştır ve tüm numuneler yaklaşık olarak eş üçgenlerdir ve üstün elektrokimyasal tersinirlik sergilemişlerdir. Yapılan EIS analizinde PC-K ve PC-Na çok benzer direnç özelliği göstermiştir. Düşük frekans bölgesinde neredeyse 90° grafik serilemişlerdir, ideal EDLC davranışına sahip olduğunu ve yüksek etkili iyon difüzyonuna izin verdiğini ifade ederken, aktivasyon kimyasalı kullanılmayan örnek düşük frekans bölgesinde 90°'den oldukça düşük açılı bir özellik sergilemiştir, bu da iyon difüzyon özelliğinin az olduğunu ifade etmektedir. Bu farkın, PC-Ur örneğinin spesifik yüzey alanının düşük olması ve gözenek yapısının daha az olmasının, iyonların difüzyonunu kısıtlaması nedeniyle olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Yüksek frekans bölgesinde bütün örneklerde belirgin yarım daire çapı görülmüştür, yük transfer direncine atfedilen direnç en düşük PC-K örneğinde elde edilmiştir.

Örneklerin 10 A/g akım yoğunluğunda 8000 döngüde kararlılığı incelenmiştir. PC-K örneği spesifik kapasitansını % 97.49 oranında korumuştur. Kararlılık değerlendirme sonucu, CV ve GCD eğrilerinden elde edilen sonuçlarla tutarlıdır ve ayrıca PC-K malzemesinin süperkapasitörler için uygun bir elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

PC-K örneğinin 2 elektrot sistemde 6 M KOH elektrolit ile 0-1.4 V potansiyel aralığında süperkapasitör performansını incelemişlerdir. Elektrotların her birine 3.2 mg kütle yüklemesi yapmışlardır. CV grafiğinde 0.4-1.2 V aralığından faraday kamburu

gözlemlemişlerdir ve bunun N katkısından kaynaklı pseudo kapasitans kazancı olduğunu belirtmişlerdir. CV grafikleri 200 mV/s tarama hızında dahi dörtgensel şekli koruyarak kararlılık göstermiştir. GCD analizleri 0.5-20 A/g aralığında akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir ve simetrik üçgensel grafik elde edilerek elektrokimyasal tersinirlik elde edilmiştir. Enerji yoğunluğu 9.93 Wh/kg ve güç yoğunluğu of 350 W/kg elde edilmiştir. Bu değerlerin yakın zamanda literatürde bildirilen iki elektrotlu bir hücrede test edilen karbonların çoğuyla kıyaslanabilir sevide olduğu belirtilmiştir. Uzun döngü kararlılığı 5 A/g'da 5000 döngü ile incelenmiştir ve kapasitansı %98 oranında koruduğu görülmüştür. Ayrıca, kırmızı ışık yayan diyot (LED) ampulü, seri haldeki iki simetrik süper kapasitör (SSC) cihazı tarafından 1 dakika boyunca aydınlatılmıştır, bunun gelişmiş PC-K elektrotunun pratik uygulamalar için umut verici olduğunu belirtmişlerdir.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Materyal

Araştırmada aktif karbon üretimi için biyokütle kaynağı olarak fiğ çekirdeği, atık kumaş (% 95 pamuk, % 5 elastan), fosil yakıt kaynağı olarak Mengen Linyiti ve aktivasyon kimyasalı olarak KOH kullanılmıştır. Yıkama için damıtık su, HCl ve HF kullanılmıştır. Aktif karbon katkılama için Thiourea (Merck) kullanılmıştır. Trietilamonyum hekzaflorofosfat, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$, protik iyonik sıvı sentezi için triethyleamine (Sigma-Aldrich) ve hexafluorophosphoric acid (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. İyonik sıvı elektrolit ile test edilecek süperkapasitörler için; elektrot bağlayıcısı olarak sodyum karboksimetil selüloz (Sigma-Aldrich), iletkenlik katkısı olarak N220 karbon siyahı (Kremenchug, Ukrayna) kullanılmıştır. 4 cm^2 süperkapasitör paketleme malzemesi olarak alüminyum akım kolektörü (toplayıcı), antistatik poşet ve ticari membran (Dreamwear Titanium30) kullanılmıştır.

4.2 Yöntem

Doktora tezi kapsamında ilk olarak biyokütle kaynağı olan fiğ çekirdeği ve atık kumaştan, fosil yakıt kaynağı olarak Mengen Linyiti'nden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin SEM, FTIR ve XPS analizleri yapılmıştır. Sonrasında Et_3NHBF_4 , Et_3NHPF_6 ve Et_3NHTFSI iyonik sıvı sentezleri gerçekleştirilmiştir ve sentezleri doğrulamak amacıyla NMR analizleri yapılmıştır. Üretimlerin tamamlanmasının ardından -40°C , 25°C ve 80°C sıcaklıkta elektrokimyasal performansları değerlendirmek üzere 4 cm^2 elektrotlar ile süperkapasitör hücreleri hazırlanmıştır. Malzemenin yetersiz olması nedeniyle Et_3NHTFSI elektrolit performansı yalnızca FC-KOH-IR3 örneği için incelenebilmiştir. Et_4NBF_4 ticari elektrolit ile üretilen aktif karbonların hepsi için bütün sıcaklıklarda elektrokimyasal performans değerlendirilmiştir. FC-KOH-IR3 örneği ile ölçek büyütme yapılarak $1 \text{ M } \text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile 40°C , 25°C ve 80°C sıcaklıkta elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. Ayrıca FC-KOH-IR3 örneğine

Tiourea ile katkılama yapılmış ve elde edilen aktif karbonun 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile süperkapasitör hücresi hazırlanarak ve 25 °C’de elektrokimyasal performansı incelenmiştir.

4.2.1 Aktif karbon üretimi

4.2.1.1 Fiğ çekirdeğinden aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak fiğ çekirdeği taneleri King Grindex marka blenderda öğütülmüştür ve gözenek açıklığı 425 µm olan elek ile elenmiştir.

KOH Aktivasyon Kimyasal ile Üretim

Aktif karbon üretimi biyokütle kaynağı kullanılarak geleneksel yöntem ile gerçekleştirilmiştir. KOH kütlesi:karbonize kütle emdirme oranı 3:1 (FC-KOH-IR3) alınmıştır. Aktif karbon üretimi süreci aşağıda sıralanmıştır ve Şekil 4.1’de fotoğrafları verilmiştir. Bu üretim yönteminde karbonizasyon verimi % 28 (madde kaybı % 72), aktivasyon verimi % 50 (madde kaybı %50)’dir.

1. Öğütülen fiğ çekirdeği krozeye alınarak ısıtma hızı 10 °C/dk, azot akış hızı 0.5 L/dk’ ya ayarlanarak 600 °C fırında 1 saat karbonize edilir.
2. Karbonizasyon sonrası malzeme tartılır ve teflon beher içerisine alınarak, malzeme kütlesinin IR-3 için 3 katı kadar KOH ile karıştırılır (kimyasal emdirme) ve üzerine damıtık su eklenerek önce 1 saat ısıtmadan karıştırılır, sonrasında 1 saat 75 °C’de karıştırılır. Karışma tamamlandıktan sonra 110 °C’lik fırına koyularak belli aralıklarla karıştırılıp kuruması sağlanır. Kuruyan malzeme önce agat havanda sonra King Grindex marka blenderda öğütülür.
3. Malzeme mutlaka tartılır ve krozeye alınarak 10 °C/dk hızıyla ısıtılan 800 °C fırında 0.5 L/dk azot atmosferinde 1 saat aktive edilir. Aktivasyon sonrası fırın oda sıcaklığına soğuyana kadar malzeme içeride bekletilir.
4. Kroze büyük bir beherin içine alınır ve üzerine damıtık su eklenir, örneğin krozeden ayrılması sağlanır.

5. Damıtık su içerisindeki malzeme 15 dk karıştırılır ve çökmesi için beklenir, çöken malzeme filtre kağıdı yardımıyla süzülerek sudan ayrılır. Malzemenin üzeri yine damıtık su ile tamamlanarak karıştırılır, çökmesi beklenir ve yeniden süzülür. Bu işlem 8-9 (pH: ~7-8) defa tekrarlanır. Fazla sudan ayrılan malzeme 110 °C fırında kurumaya bırakılır. Kuruyan malzeme tartılır.
6. Aktif karbon 110 °C etüvde kurutulur. Yüzey analizleri ile demineralizasyon etkisi değerlendirilmiştir.



Şekil 4.1 Fiğ çekirdeğinden KOH ile aktif karbon üretimi aşamaları

4.2.1.2 Mengen linyiti'nden aktif karbon üretimi

Mengen Linyiti'nden aktif karbon üretiminde aktivasyon kimyasalı olarak KOH kullanılmıştır. Mengen Linyiti ile KOH'un kütlece karışım oranı (KOH kütlesi: ham Mengen Linyiti kütlesi) 3:1 olarak belirlenmiştir (MG-KOH-IR3). Çalışma grubunda yapılan deneyler sonucu en iyi yüzey özellikleri bu oranda elde edilmiştir. Üretim aşamaları aşağıda yer almaktadır (Yağlıkçı vd. 2021). Bu üretim yönteminde karbonizasyon/aktivasyon verimi % 15'tir.

1. KOH çözeltisi içine Mengen Linyiti eklenerek yaklaşık 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

2. Bir gece boyunca 110 °C etüvde kurutulur.
3. Kuruyan malzeme karbonizasyon/aktivasyon işlemi için ısıtma fırınına alınır. Karışım azot atmosferinde (0.5 L/dk akış hızında) 10 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C'a ısıtılır ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilir.
4. Isıl işlem sonrası malzemenin üzerine damıtık su eklenerek karıştırılır ve santrifüj yardımıyla 8-9 defa yıkanır, pH kontrolü ile (pH≈ 6-7) sonlandırılır. Katı ürün (aktif karbon) bir gece boyunca 110 °C etüvde kurutulur.
5. Karbonat temelli minerallerin uzaklaştırılması amacıyla 2 M HCl ile yıkama yapılır. Aktif karbon örneği 110 °C etüvde kurutulur.
6. Silikat temelli minerallerin uzaklaştırılması amacıyla 2 M HF ile yıkama yapılır. Aktif karbon 110 °C etüvde kurutulur.

4.2.1.3 Atık kumaştan aktif karbon üretimi

Atık kumaştan aktif karbon üretiminde aktivasyon kimyasalı olarak KOH kullanılmıştır. KOH'un atık kumaş ile kütlece karışım oranı 3:1 olarak belirlenmiştir. Çalışma grubunda yapılan deneyler sonucu en iyi yüzey özellikleri bu oranda elde edilmiştir. Üretim aşamaları aşağıda yer almaktadır. Bu üretim yönteminde karbonizasyon verimi % 26 (madde kaybı % 74), aktivasyon verimi % 56 (madde kaybı % 44)'dır.

- a) Atık kumaş krozeye alınarak ısıtma hızı 10 °C/dk, azot akış hızı 0.5 L/dk' ya ayarlanarak 500 °C fırında 1 saat karbonize edilir.
- b) Karbonizasyon sonrası malzeme tartılır ve teflon beher içerisine alınarak, malzeme kütlelerinin IR-3 için 3 katı kadar KOH çözeltisi hazırlandı ve kumaş içerisine eklenerek 3 saat 75 °C'de karıştırıldı. Kimyasal emdirmeden sonra 110 °C'lik fırına koyularak kuruması sağlanır.
- c) Malzeme mutlaka tartılır ve krozeye alınarak 10 °C/dk hızıyla ısıtılan 800 °C fırında 0.5 L/dk azot atmosferinde 1 saat aktive edilir. Aktivasyon sonrası fırın oda sıcaklığına soğuyana kadar malzeme içeride bekletilir.
- d) Kroze büyük bir beherin içine alınır ve üzerine damıtık su eklenir, örneğin krozedan ayrılması sağlanır.

- e) Damıtık su içerisindeki malzeme 15 dk karıştırılır ve çökmesi için beklenir, çöken malzeme filtre kağıdı yardımıyla süzülerek sudan ayrılır. Malzemenin üzeri yine damıtık su ile tamamlanarak karıştırılır, çökmesi beklenir ve yeniden süzülür. Bu işlem 8-9 (pH: ~7-8) defa tekrarlanır. Fazla sudan ayrılan malzeme 110 °C fırında kurumaya bırakılır. Kuruyan malzeme tartılır.

4.2.2 Aktif karbon katkılama

Üretilen aktif karbon malzemesine hidrotermal yöntem ile Thiourea kullanılarak azot (N) ve kükürt (S) katkılanması yapılmıştır. Katkılama prosesi için Fedoseeva vd.'nin 2020 yılında yaptıkları Zhang vd.'nin 2021 yılında yaptıkları ve Zhao vd.'nin 2023 yılında yaptıkları çalışmalar referans alınmıştır. Ham malzeme olarak fiğ çekirdeğinden üretilen FC-KOH-IR3 aktif karbon kullanılmıştır. 1 gr aktif karbon katkılanması için ağırlıkça %10'u kadar Tiourea 20 mL saf suda çözülmüştür. Sonrasında aktif karbon eklenerek 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Karışım Şekil 4.2'de verilen teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda 180 °C sıcaklıkta (5 °C/dk) 12 saat süreyle fırına yerleştirilmiştir. Reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, katı parçacıklar safsızlıkları gidermek için saf su ile yıkanarak santrifüjleme ile elde edilmiştir. Numune 1 gün boyunca 100 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 4.2 Katkılamada kullanılan teflon beherli paslanmaz çelik reaktör

4.2.3 Aktif karbon karakterizasyonu

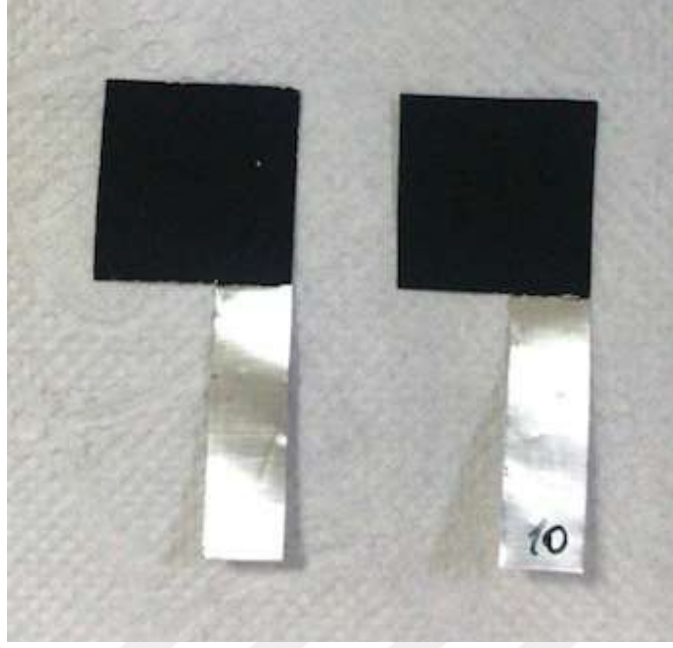
Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları (Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) adsorpsiyon izoterm verisinden belirlenmiştir. Gaz adsorpsiyon-desorpsiyon testlerinde Ouantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılmıştır. Analizörde yüksek saflıkta (% 99.999) azot gazı kullanılmıştır. Örneklerin yüzey fonksiyonel grupları Shimadzu FTIR-8040 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) spektrometresi ile tespit edilmiştir. Her spektrum $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. SEM anlizleri ZEISS Sigma 300 taramalı elektron mikroskobundan gerçekleştirilmiştir. XPS ölçümleri, Al K α x ışını kaynağına (1486.6 eV) sahip Thermo Scientific, K-Alfa, x ışını fotoelektron spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Aktif karbonlara nem tayini sabit tartıma gelme metodu ile yapılmıştır. Vakum etüvünde 100 °C’de kurutulan numuneler vakumda kurtulduktan sonra 4 saat, 24 saat ve 48 saat sonra tartım alınarak (kütle sabitlenince) içerdikleri nem miktarları ilk tartıma göre hesaplanmıştır.

4.2.4 Elektrot hazırlama

Süperkapasitör elektrotlarının üretiminde laboratuvarda fiğ çekirdeğinden, Mengen Linyiti'nden ve atık kumaştan üretilen aktif karbonlar kullanılmıştır. Dr. Blade yöntemi ile hazırlanacak 4 cm² elektrotlar için ağırlıkça % 80 aktif karbon, % 10 bağlayıcı sodyum karboksi metil selüloz ve % 10 karbon siyahı içeren karışım manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır, bağlayıcı çözücüsü olarak su kullanılmıştır. Elektrot malzemesi alüminyum akım kolektörü üzerine Dr. Blade mekanizması kullanılarak 150 µm kalınlığında film halinde sürülmüştür (Şekil 4.3). Elektrotlar etüvde 100 °C' de 1 gece süre ile kurutulmuştur, kurutulan elektrot 4 cm² (bayrak elektrot), kare şekilli 2x2 cm boyutlarında kesilerek paketlemeye hazır hale getirmiştir (Şekil 4.4). En iyi elektrokimyasal performans göstern aktif karbon örneği ile ölçek büyütmesi yapılmış ve 4x4 cm boyutlarında bayrak elektrot hazırlanmıştır.



Şekil 4.3 Dr. Blade mekanizması ile üretilmiş 150 µm malzeme kalınlıklı elektrotun fotoğrafı



Şekil 4.4 4 cm² aktif yüzey alanlı bayrak elektrotların fotoğrafları

4.2.5 Elektrolit hazırlama

Elektrolit olarak kullanılacak olan protik iyonik sıvıları Bronsted asit-baz tepkimesi ile sentezlenmiştir.

4.2.5.1 Triethylammonium tetrafluoroborate sentezi

Triethylammonium tetrafluoroborate protik iyonik sıvısı, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$, tetrafluoroboric acid ve triethylamine 1:1 reaksiyonu ile laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Trietilamin balona koyulmuştur, balon 60 °C su banyosuna daldırılmıştır, deney sistemine geri soğutucu bağlanmıştır ve tetrafluoroborik asit sulu çözeltisi damlatma hunisi ile damlatılmıştır. Damlatma tamamlandıktan sonra su banyosu 80 °C'ye çıkarılarak balon 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışma tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması için elektrolit vakumda 80 °C'da kütle sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir (Wang vd. 2006). Deney sisteminin fotoğrafı Şekil 4.5'te verilmiştir.

Sentezlenen Et_3NHBF_4 , elektrolitin propilen karbontla 1 M çözeltileri hazırlanmıştır. Süperkapasitör hazırlanmasında bu çözelti kullanılmıştır. İyonik sıvıların iyonik iletkenliğini arttırmak ve viskozitelerini azaltmak için organik çözücüler kullanılmaktadır (Pohlmann vd. 2015).



Şekil 4.5 Trietilamonyum tetrafloroborat sentezi deney sistemi

4.2.5.2 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid sentezi

Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid protik iyonik sıvısı, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{TFSI}]$, triethylamine ve trifluoromethanesulfonimide başlangıç kimyasalları ile laboratuvar ortamında sentezlenmiştir (Şekil 4.6). 0.05 mol trietilamin (5.06 g) ve 0.05 mol trifluoromethanesulfonimide (14.08 g) başlangıç kimyasalları ayrı kaplarda tartılmıştır. Sadece trietilaminin hacimce 3 katı su eklenerek sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Asit damlatma hunisine alarak 5-10 °C arasında tutulan sulu trietilamin çözeltisine damlatılmıştır. Damlatma sonunda elde edilen çözelti gece boyu karıştırılır ve ertesi gün elektrolitin suyu döner buharlaştırıcıda 80 °C’de uçurulmuştur.



Şekil 4.6 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid sentezi deney sistemi

4.2.5.3 Trietilamonyum hekzaflorofosfat sentezi

Trietilamonyum hekzaflorofosfat protik iyonik sıvısı, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$, triethylamine ve hexafluorophosphoric acid başlangıç kimyasalları ile laboratuvar ortamında sentezlenmiştir (Şekil 4.7). 7.0833 g trietilamin ve 18.578 g hexafluorophosphoric acid başlangıç kimyasalları ayrı kaplarda tartılmıştır. Sadece trietilaminin 10 mL su eklenerek sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Trietilamin çözeltisi balon içerisine aktarılmıştır ve asit damlatma hunisine alarak 5-10°C arasında tutulan sulu trietilamin çözeltisine damlatılmıştır. Damlatma tamamlandıktan sonra 1 gece karışmaya bırakılmıştır. Damlatma sonunda elde edilen çözelti gece boyu karıştırılır ve ertesi gün elektrolitin suyu döner buharlaştırıcıda 80°C’de uçurulmuştur.



Şekil 4.7 Trietilamonyum hekzaflorofosfat sentezi deney sistemi

4.2.6 Elektrolit karakterizasyonu

Laboratuvar ortamında sentezlenen elektrolitlerin karakterizasyonu için H-NMR ve C-NMR analizleri yapılmıştır. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (H Proton) ile Dimethyl sulfoxide-D6 (DMSO) çözücüsünde analizlenmiştir. Sentezlenen elektrolitlerin nem içeriği Mettler Toledo C30S Kalorimetrik KF Titrator ile belirlenmiştir.

4.2.7 Süperkapasitör paketleme

Süperkapasitör üretiminde kullanılan 4 cm² alanlı elektrotlar ve membran vakum ortamında elektrolite daldırılarak ıslatılmıştır. Islanan elektrotlar ve membran birleştirilerek antistatik poşete yerleştirilmiş ve sıcak presle kapatılarak süperkapasitör hazırlanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Paketlenmiş 4 cm² alanlı süperkapasitörün fotoğrafı

En iyi elektrokimyasal performans elde edilen aktif karbon örneği ile 4x4 cm boyutlarında bayrak elektrot hazırlanmış ve aynı yöntemle paketlenmiştir. 2x2 ve 4x4 cm'lik elektrotlar ile hazırlanan paketlerin karşılaştırması Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 2x2 ve 4x4 cm'lik elektrotlar ile hazırlanan paketlerin karşılaştırması

4.2.8 Elektrokimyasal performans testleri

Hazırlanan 4 cm²'lik süperkapasitör paketlerinin elektrokimyasal performans testleri Gamry Interface 5000P Galvanostat/Potansiyostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Isıl kararlılık için -40 °C ve 80 °C'deki performans testleri Nuve ID 300 iklimatik test kabiniinde (nem ayarı yapılmadan ortam neminde) gerçekleştirilecektir. İklimatik test kabini ve test sisteminin fotoğrafı Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 İklimatik test kabini ve test sistemi

5. BULGULAR

Bu bölümde fiğ çekirdeğinden, Mengen Linyiti'nden ve atık kumaştan elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analiz sonuçları paylaşılmıştır ve sonuçlar tartışılmıştır. Fiğ çekirdeğinden 3:1 (FC-KOH-IR3), emdirme oranı ile, Mengen Linyiti'nden 3:1 (MG-KOH-IR3) KOH emdirme oranı ile, atık kumaştan 3:1 (KM-KOH-IR3) KOH emdirme oranı ile aktif karbon elde edilmiştir. FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlarda ağırlıkça % 10 bağlayıcı CMC içeren Dr. Blade ile üretilen 4 cm² elektrotlar ve 1 M Et₄NBF₄/PC, 1 M Et₃NHBF₄/PC, 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C, 25 °C ve 80 °C'de elektrokimyasal performanslar değerlendirilmiştir. Ayrıca FC-KOH-IR3 ile hazırlanan 4 cm² elektrotları ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolitle hazırlanan süperkapasitörün -40 °C, 25 °C ve 80 °C'de elektrokimyasal performans incelemeleri yapılmıştır. Elektrokimyasal performansının tüm kombinasyonlarda daha iyi olduğu değerlendirilen FC-KOH-IR3 örneğine yapılan katkılama sonrası elde edilen FC-KOH-IR3-DOPED örneği ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitör hücresinin 25 °C'de elektrokimyasal performansı belirlenmiştir. Son olarak FC-KOH-IR3 aktif karbon örneği ile ölçek büyütme yapılarak hazırlanan 4x4 cm'lik elektrotların 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile süperkapasitör hücresi hazırlanmış ve -40 °C, 25 °C ve 80 °C'de elektrokimyasal performansı incelenmiştir. 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılan süperkapasitörler 0-2 V, diğer elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitörler 0-2.7 V potansiyel aralığında incelenmiştir.

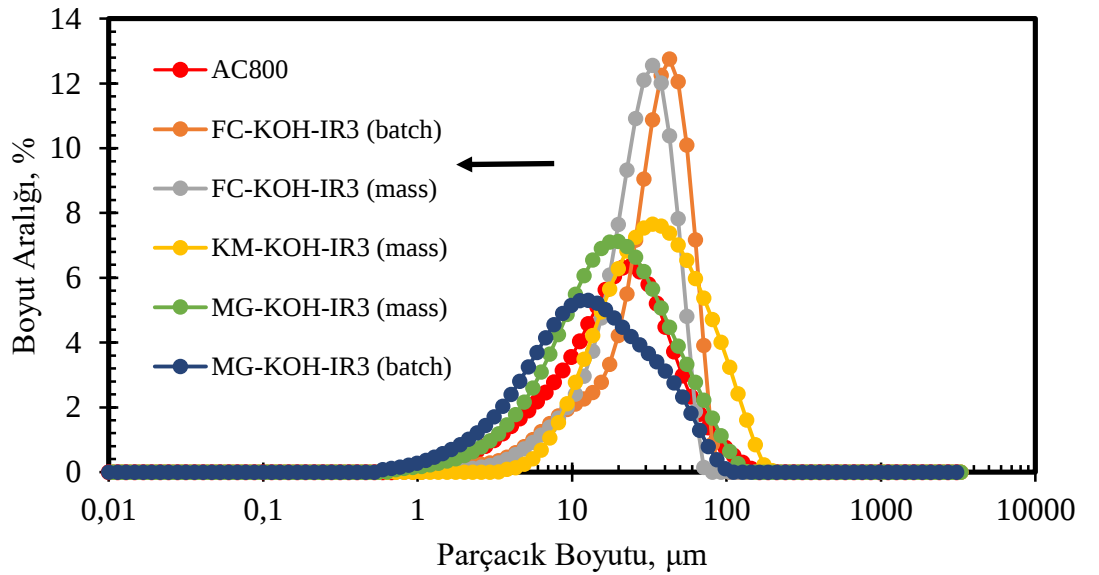
5.1 Aktif Karbon Karakterizasyonu

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

Aktif karbon üretimleri MG ve FC mazlemeleri için hem kesikli hemde yığın üretim, KM için mass üretim şeklinde yapılmıştır. FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3, KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş ticari (Tarkim) aktif karbonun (AC800) yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları azot adsorpsiyon/desorpsiyon

verilerine göre belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların parçacık boyut dağılımları Lazer Parçacık Boyut Analizöründe (Malvern Mastersizer 3000) belirlenmiştir. AC800 karbonun adsorpsiyon izoterminde histerizis yapısı (döngüsü) mezogözeneklerin daha baskın olduğunu göstermektedir. Şekil 5.1’de verilen izoterm uluslararası sınıflandırmaya (IUPAC) göre Tip IV sınıfına girerler (ki bu da mezogözenekli katılarda görülür) (Thommes vd. 2015). FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3, KM-KOH-IR3 aktif karbonların adsorpsiyon izoterminden mikrogözeneklerin daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4’de verilen izotermeler uluslararası sınıflandırmaya (IUPAC) göre Tip I sınıfına girerler (ki bu da mikrogözenekli katılarda görülür) (Sing 1985). FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3, KM-KOH-IR3 ve 800 °C’de ısıtılmış aktif karbon örneklerinin gözenek boyut dağılımları NLDFT yöntemine göre belirlenmiştir.

Yapılan parçacık boyut dağılımı analiziyle farklı yüzde noktalarında parçacık çapları belirlenmiştir. Dağılım grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir, % dağılım detayları ise Çizelge 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımları

Çizelge 5.1 Aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımları

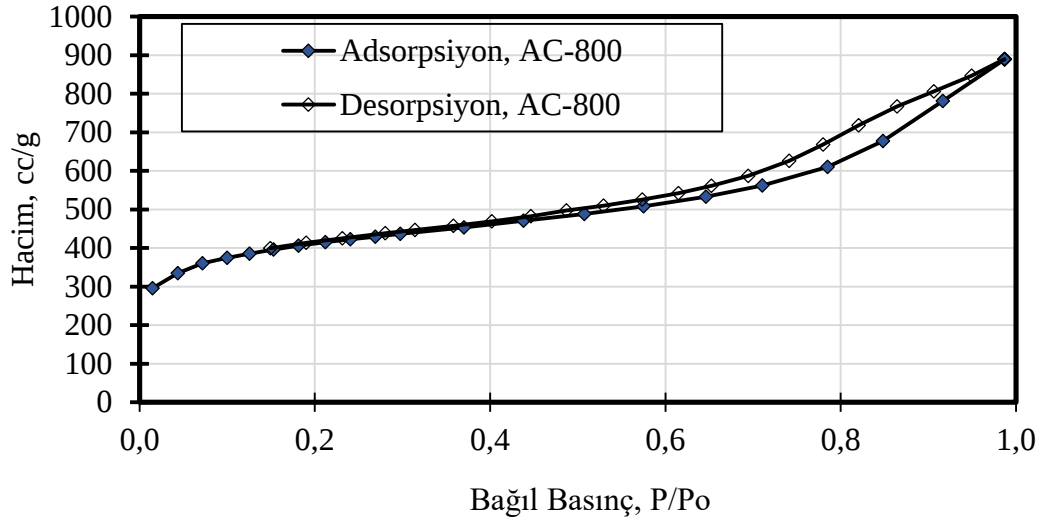
No	Örnek	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
1	AC800	5.47	20.90	54.60
2	FC-KOH-IR3 (batch)	10.50	35.1	58.70
3	FC-KOH-IR3 (mass)	10.80	27.90	47.50
4	KM-KOH-IR3 (mass)	12.50	33.60	87.30
5	MG-KOH-IR3 (mass)	5.41	18.00	51.80
6	MG-KOH-IR3 (batch)	3.74	13.50	44.60

AC800 örneğinin parçacıkların % 90'ının 54.60 µm ve altındaki parçacıklardan, % 50'sinin 20.9 µm ve altındaki parçacıklardan, % 10'unun 5.47 µm ve altındaki parçacıklardan meydana geldiği belirlenmiştir.

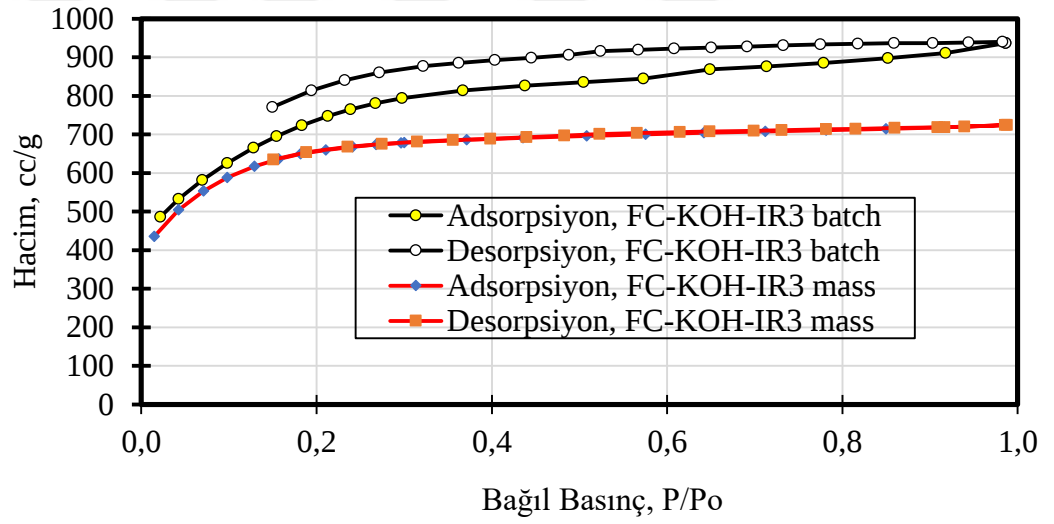
FC-KOH-IR3 örneğinin parçacıkların % 90'ının 58.70 µm ve altındaki parçacıklardan, % 50'sinin 35.11 µm ve altındaki parçacıklardan, % 10'unun 10.50 µm ve altındaki parçacıklardan meydana geldiği belirlenmiştir.

MG-KOH-IR3 örneğinin parçacıkların % 90'ının 44.60 µm ve altındaki parçacıklardan, % 50'sinin 13.50 µm ve altındaki parçacıklardan, %10'unun 3.74 µm ve altındaki parçacıklardan meydana geldiği belirlenmiştir.

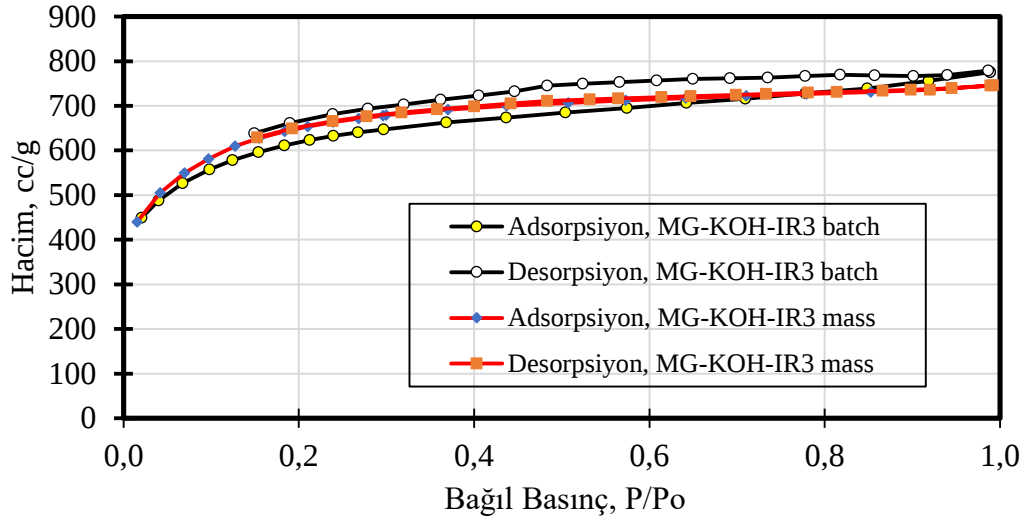
KM-KOH-IR3 örneğinin parçacıkların % 90'ının 87.30 µm ve altındaki parçacıklardan, % 50'sinin 33.60 µm ve altındaki parçacıklardan, %10'unun 12.50 µm ve altındaki parçacıklardan meydana geldiği belirlenmiştir.



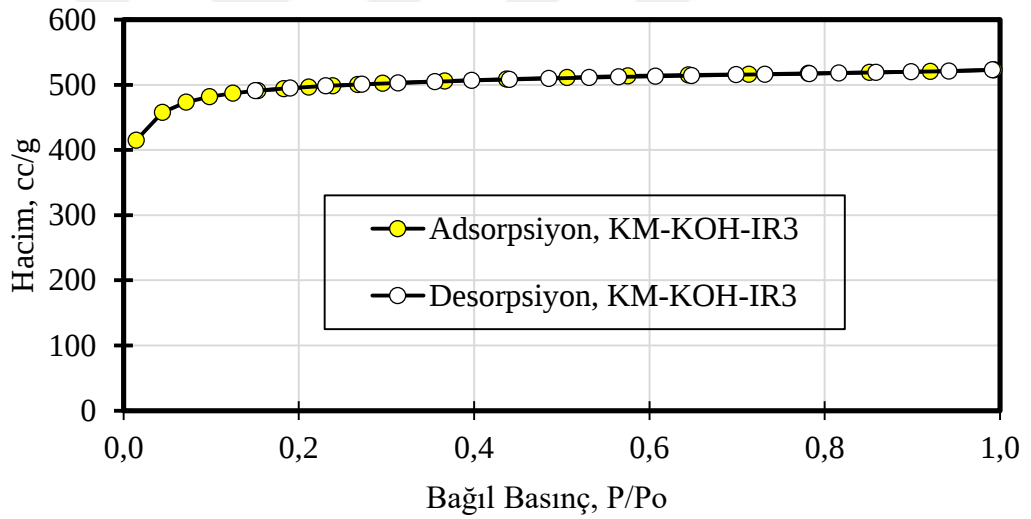
Şekil 5.2 800 °C'de ısıtılmış ticari aktif karbon, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 5.3 FC-KOH-IR3 aktif karbonun, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 5.4 MG-KOH-IR3 aktif karbonun, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

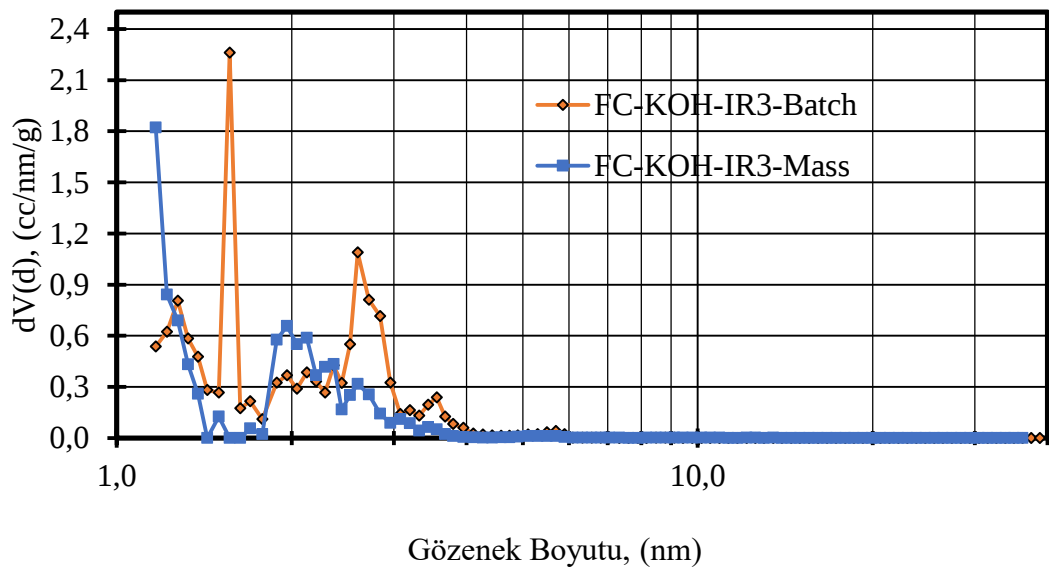
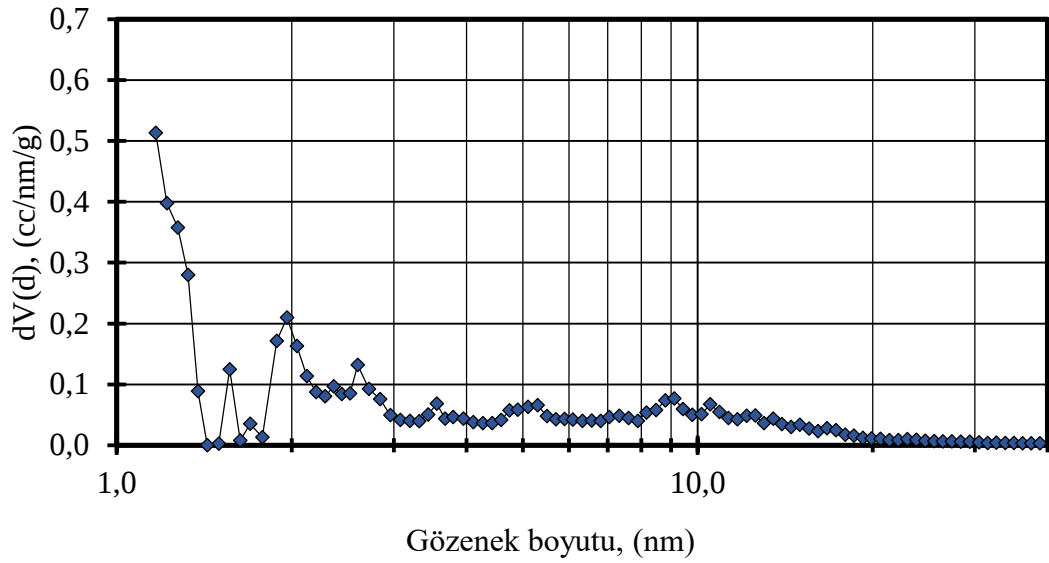


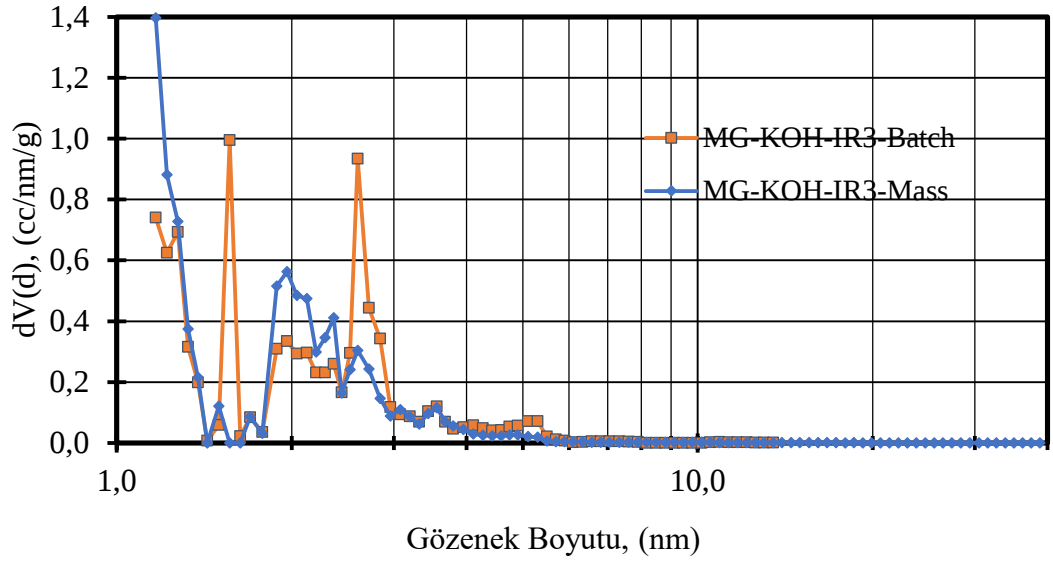
Şekil 5.5 KM-KOH-IR3 aktif karbonun, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 5.6 açıkça AC800 örneğinin gözeneklerinin çok önemli bir kısmının 20 nm'nin altında olduğunu göstermektedir. 2 ve 3 nm aralığında oldukça keskin piklerin, örneklerde bu gözeneklerin baskın olduğunu da işaret etmektedir. 1-2 nm aralığındaki mikrogözenekler de önemli bir fraksiyona sahip oldukları, aynı şekilde gözlenmektedir.

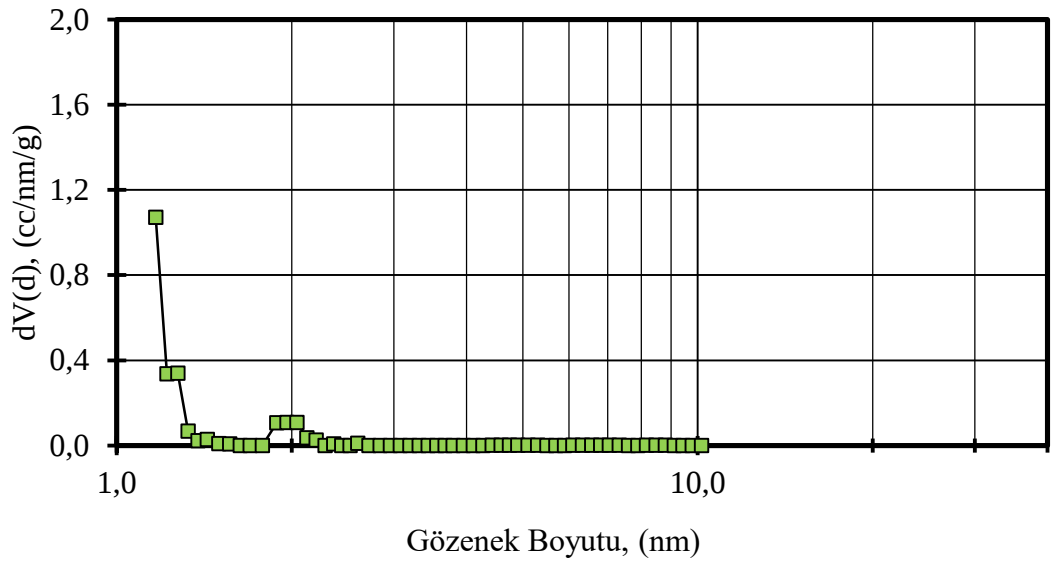
FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinde 2-3 nm aralığında ve 2 nm’de oldukça keskin bir pik görülmektedir (Şekil 5.7).

MG-KOH-IR3 örneğinde 2-3 ve 3-4 nm aralıklarında önemli fraksiyonlarda pikler görülmektedir, bunun yanı sıra 4-6 nm’de düşük fraksiyonda pik görülmektedir (Şekil 5.8). KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinde 1-2 nm aralığında önemli fraksiyonda pik görülmektedir, mikrogözenek hacmi oldukça yüksektir (Şekil 5.9).





Şekil 5.8 MG-KOH-IR3 aktif karbon NLDTF yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



Şekil 5.9 KM-KOH-IR3 aktif karbon NLDTF yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3, KM-KOH-IR3 ve 800 °C’de ısıtılmış aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları, $P/P_0 \approx 0,99$ ’da toplam gözenek hacmi ile mikro ve mezogözenek hacimleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. $V_{\text{mezogözenek}}$ hacmi, V_t ($P/P_0 \approx 0,99$) toplam hacminden mikrogözenek hacminin çıkarılması ile hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2’de en yüksek BET yüzey alanına FC-KOH-IR3 ve MG-KOH-IR3 örneklerinin sahip olduğu görülmektedir. Bu örnekler kesikli ve yığın üretim olmak üzere iki farklı şekilde üretilmiştir. Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi yüzey alan ve gözenek hacimlerinde kabul edilebilir farklılıklar mevcuttur. Yığın üretimlerde yığın reaksiyonu nedeniyle mezogözeneklerde azalma beklenen bir durumdur. Üretilen aktif karbonlardan en yüksek gözenek hacmine sahip olan FC-KOH-IR3’te önemli ölçüde (% 51.18) mezogözenek bulunmaktadır. MG-KOH-IR3 aktif karbonunda ise toplam gözenek hacminin yaklaşık % 45.27’sinin mezogözenek olduğu görülmektedir. Isıl işlem görmüş ticari aktif karbon ile karşılaştırıldığında yüzey alanlarının yüksek olması ve mezo/mikrogözenek hacimlerinin dağılımının farklılığı elektrokimyasal performansa etkisinin değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Üretilen KM-KOH-IR3 örneği hacimce % 91.43 oranında mikrogözenek içermektedir.

Çizelge 5.2 Aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Örnek	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	V _t (cm ³ /g, P/P ₀ ≈0,99)	V _{mikrogözenek} (cm ³ /g)	V _{mezogözenek} (cm ³ /g)	V _{mikro.} (%)	V _{mezo.} (%)
AC-800	1362	1.375	0.4064	0.9686	29.56	70.44
FC-KOH-IR3 (batch)	2522	1.449	0.70744	0.74156	48.82	51.18
FC-KOH-IR3 (mass)	2148	1.121	0.7106	0.4104	63.39	36.61
MG-KOH-IR3 (batch)	2038	1.199	0.65625	0.54275	54.73	45.27
MG-KOH-IR3 (mass)	2142	1.153	0.70279	0.45021	60.95	39.05
KM-KOH-IR3	1563	0.8085	0.7392	0.0693	91.43	8.57

$$V_{\text{meso}} = V_t - V_{\text{mikro}}$$

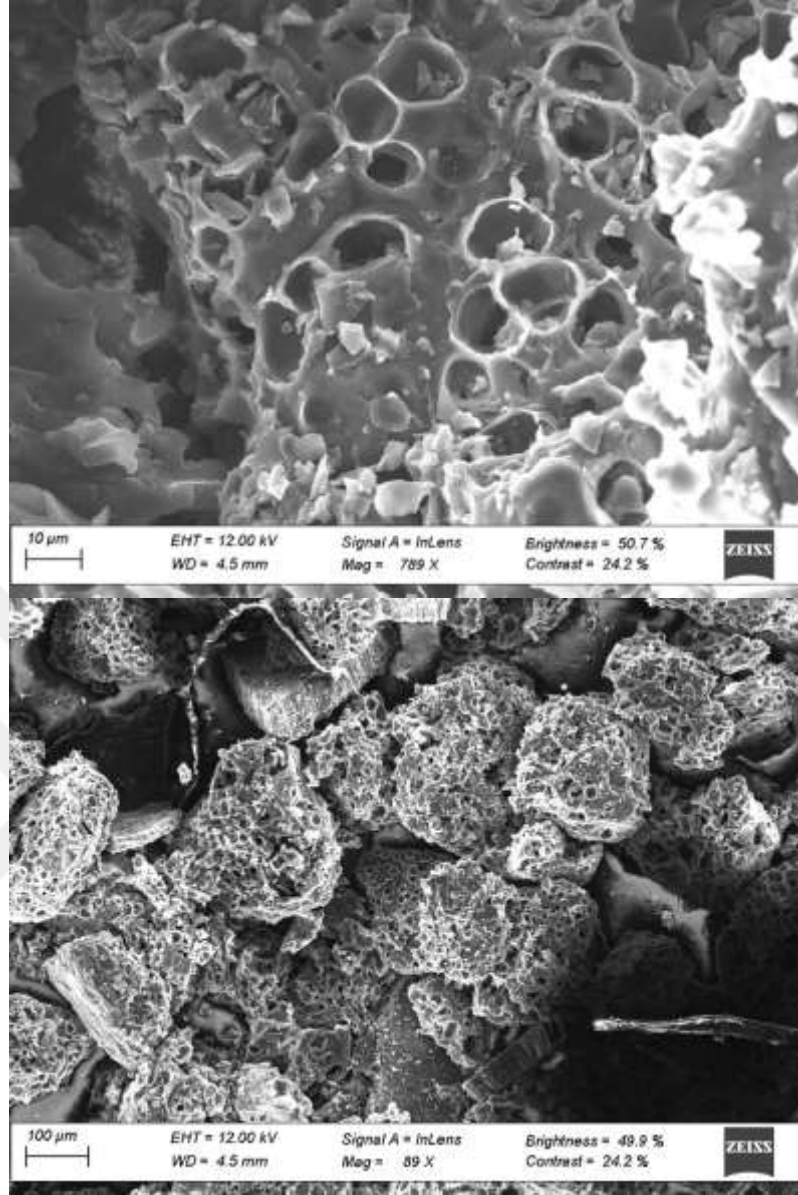
5.1.2 Yüzey özellikleri-SEM, FTIR ve XPS analizi

Aktif karbon üretimleri MG ve FC mazlemeleri için hem kesikli hemde yığın üretim, KM için mass üretim şeklinde yapılmıştır. FC-KOH-IR3 (batch), FC-KOH-IR3 (mass), MG-KOH-IR3 (batch), MG-KOH-IR3 (mass) ve KM-KOH-IR3 (mass) aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek amacıyla SEM analizi yapılmıştır.

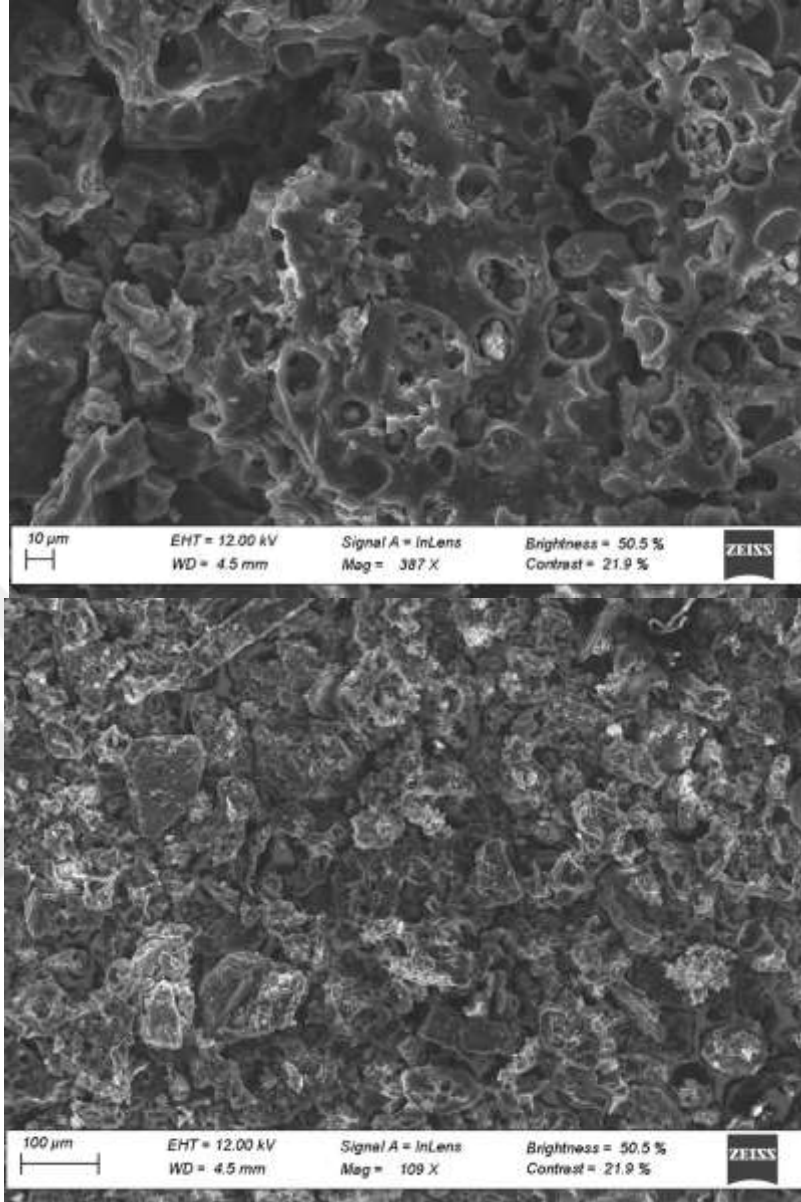
SEM görüntüleri genel olarak incelendiğinde KOH emdirilmesi ile gerçekleşen aktivasyon işlemi sonrası karbon yüzeylerinin her 3 örnekte de boşluk içerdiği ve genellikle pürüzsüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Ancak kullanılan ham malzemeye göre ve üretim yöntemine (yığın veya kesikli) göre farklılıklar gözlemlenmiştir.

FC-KOH-IR3 örneğinin kesikli üretimine ait SEM görüntüleri Şekil 5.10'da verilmiştir. Farklı boşluk boyutlarında düzensiz ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu görülmektedir.

Yüzeyin her tarafına dağılmış çok sayıda çatlak, çukur ve gözenek içeren boşluklarla dolu bir yapı gözlemlenmiştir. Bu, karbonizasyon işlemi sırasında dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonuna yol açan KOH etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Bhomick vd. 2019). Aynı örneğin yığın üretimine ait görseller Şekil 5.11'de paylaşılmıştır. Üretim yöntemindeki farklılığa bağlı olarak yığın üretimde gözeneklerde yer yer kapanmalar olduğu görülmektedir. Bu durumun aktivasyon sırasında yığından gaz çıkışının kesikli üretime göre daha sınırlı olmasının neden olduğu değerlendirilmektedir.

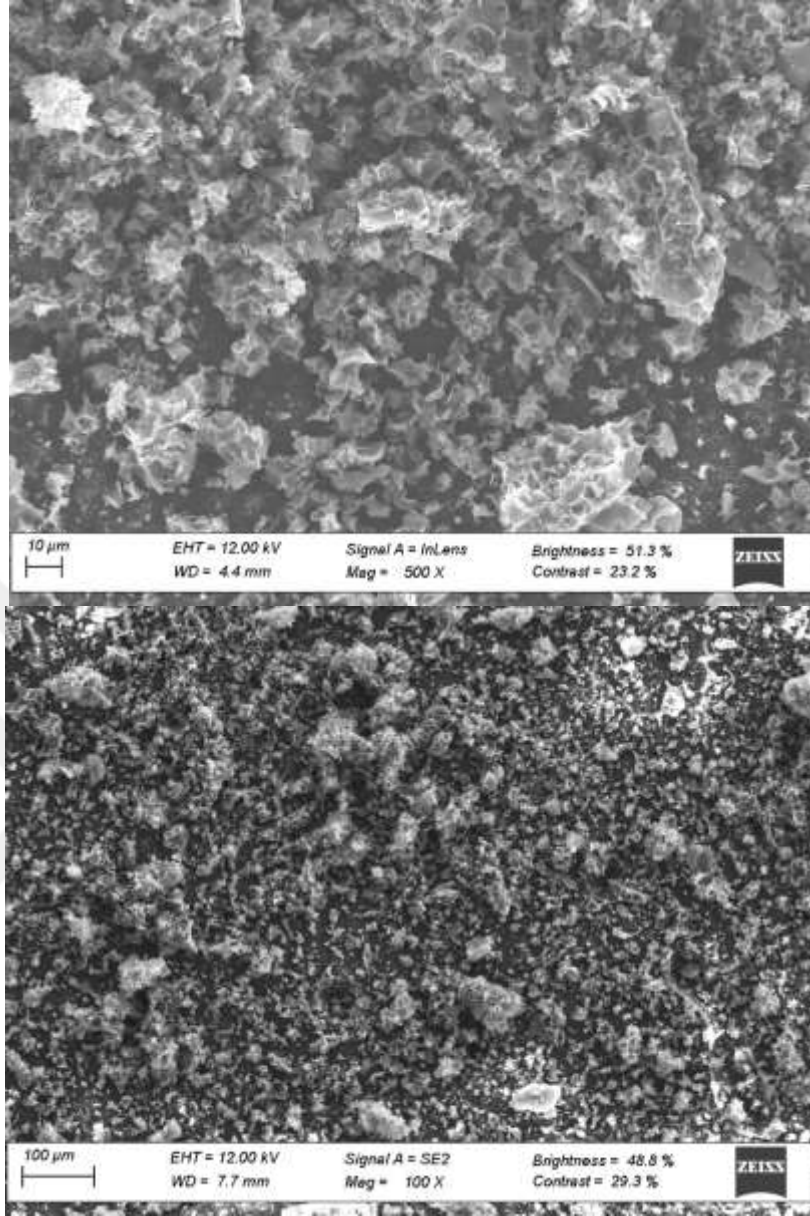


Şekil 5.10 FC-KOH-IR3-Batch örneğinin SEM görüntüleri

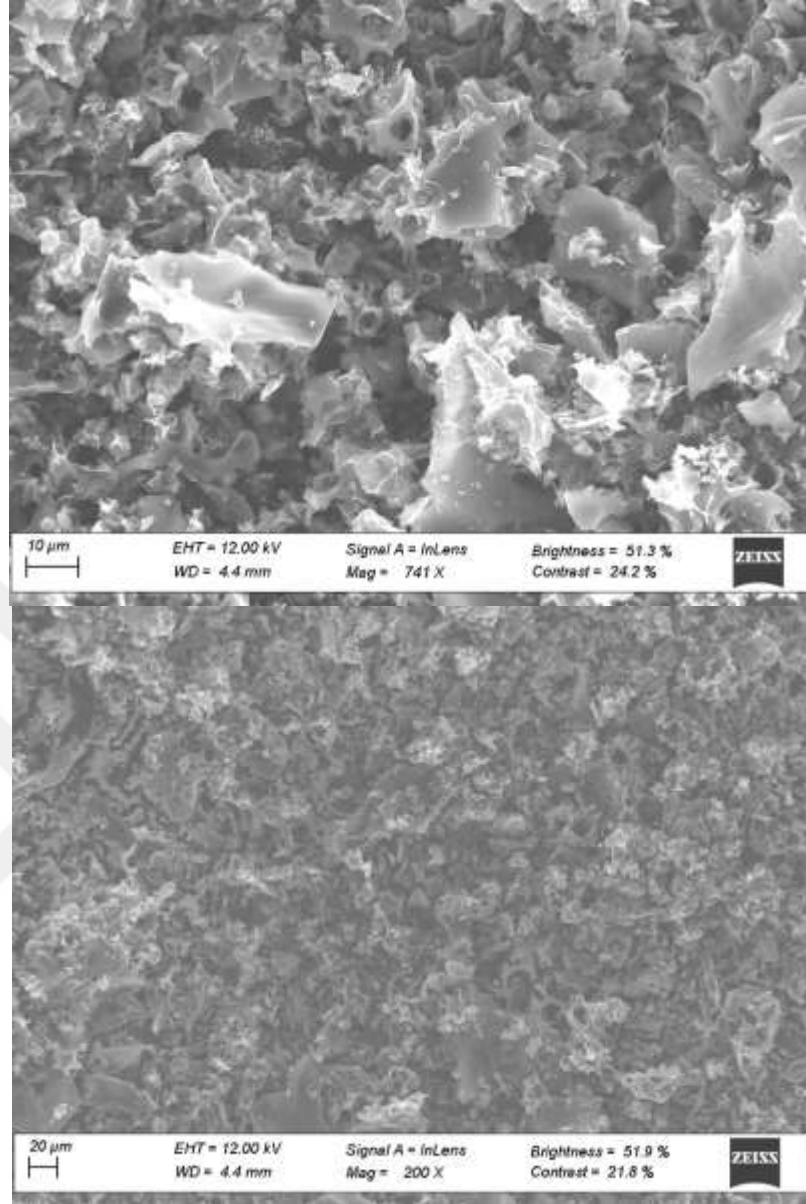


Şekil 5.11 FC-KOH-IR3-Mass örneğinin SEM görüntüleri

MG-KOH-IR3 örneğinin batch ve mass üretimine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te verilmiştir. FC-KOH-IR3 örneklerine kıyasla daha belirsiz olmakla birlikte çatlak, çukur ve gözenek içeren boşluklarla dolu bir yapı gözlemlenmiştir. Bu örnekte de mass üretimin etkisiyle yer yer tıkanmış gözenek yapıları görülmüştür.

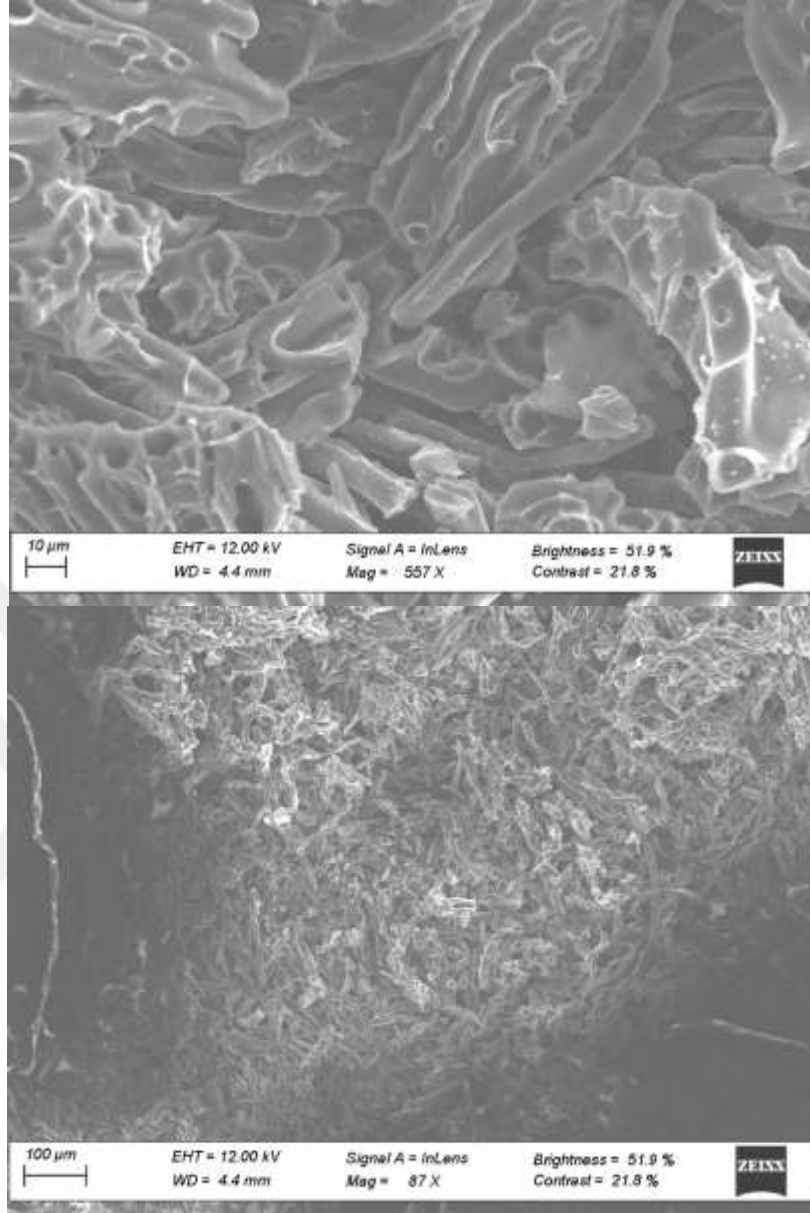


Şekil 5.12 MG-KOH-IR3-Batch örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 5.13 MG-KOH-IR3-Mass örneğinin SEM görüntüleri

Atık kumaştan üretilen KM-KOH-IR3 örneğinin fiğ çekirdeği ve Mengen Linyiti'nden üretilen aktif karbon örneklerinden oldukça farklı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 5.14). Yüzey gözenekliliği oldukça düşük boru tipi bir yapıya sahiptir.

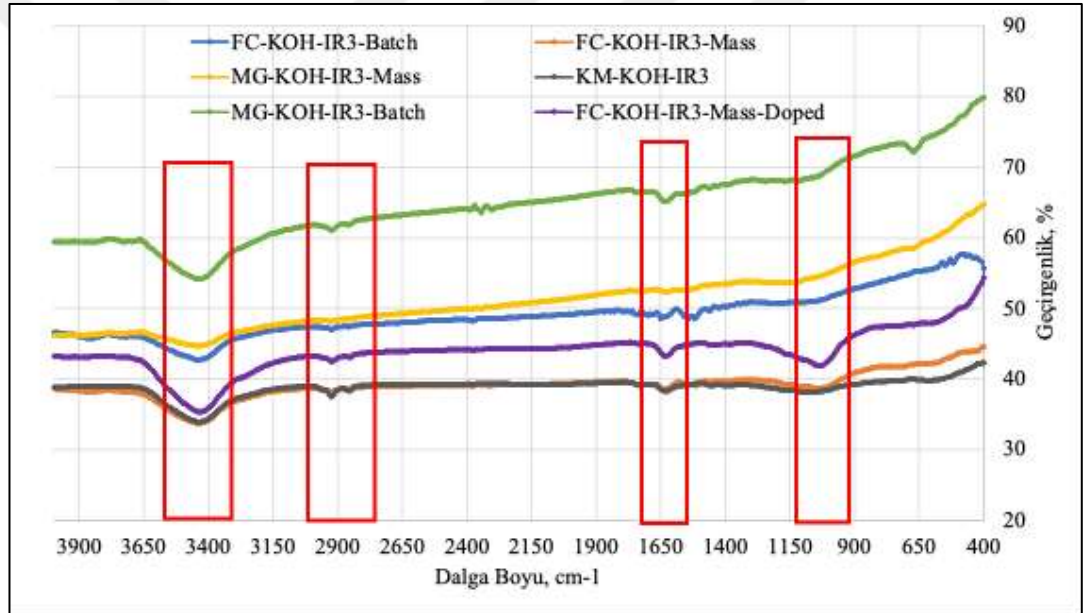


Şekil 5.14 KM-KOH-IR3 örneğinin SEM görüntüleri

FC-KOH-IR3 (batch), FC-KOH-IR3 (mass), MG-KOH-IR3 (batch), MG-KOH-IR3 (mass) ve KM-KOH-IR3 (mass) aktif karbon örneklerinin yüzey fonksiyonel gruplarının değerlendirilmesi amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Örneklerin FTIR analizi karşılaştırmaları Şekil 5.15’de verilmiştir.

3600-3300 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pik, O-H (çoğunlukla fenolik hidroksil, karboksilik hidroksil ve emilen sudan türetilen) ve N-H gerilme titreşimlerinin birleşme

piklerine atfedilmektedir. 3000-2850 cm^{-1} aralığındaki gözlenen bantlar, alifatik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Üretim süreçlerinde ısıtma işlem uygulanması nedeniyle aktif karbon numunelerinde bu grubun az olması beklenmektedir (3400-3650 cm^{-1}). Isıl işleme duyarlı bir diğer yüzey fonksiyonel grubu ise karboksilik asit grubudur. 1650-1550 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon bandı, aromatik yapılarındaki kinetik gruplar, C–C ve C–N gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmektedir. 1150 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} çevresindeki iki bant ise sırasıyla S– O ve O– S– O'nun asimetrik gerilme titreşimlerine ve aynı zamanda C–O ve C–C titreşimlerine atfedilmektedir (Fedoseeva vd. 2020, Yağlıkcı vd. 2021). 1630 cm^{-1} civarında ve 1150 cm^{-1} -1000 cm^{-1} arasındaki pik şiddetlerindeki artış N ve S katkılamasının başarılı olduğunu gösterdiği olmuştur.



Şekil 5.15 Aktif karbon örneklerinin FTIR analiz sonuçları

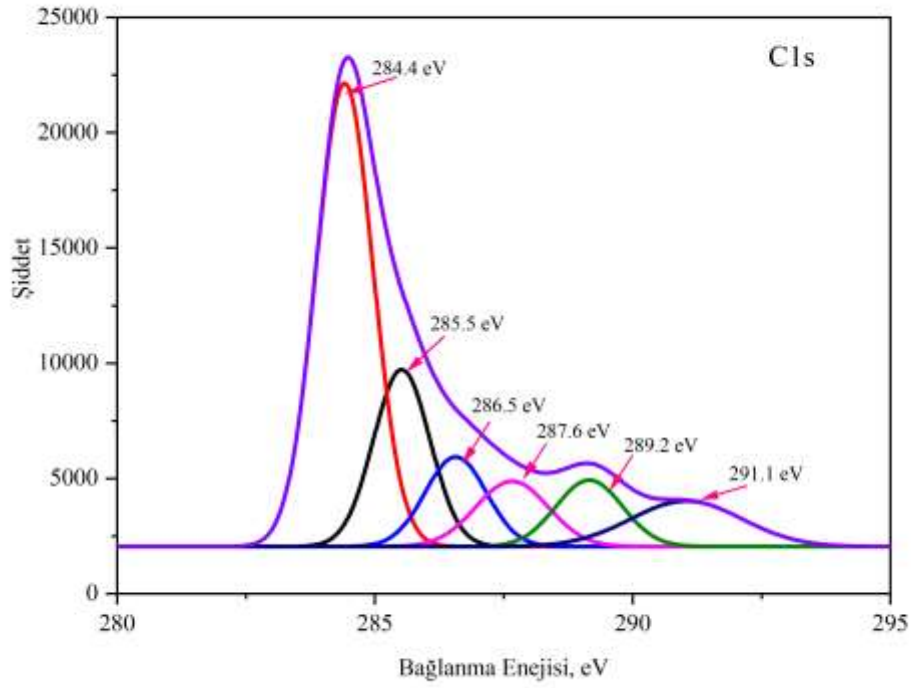
FC-KOH-IR3 (batch), MG-KOH-IR3 (batch) ve KM-KOH-IR3 (mass) aktif karbon örneklerinin yüzey (kimyasal) özelliklerini incelemek için XPS analizleri yapılmıştır. Bu analiz yüzey fonksiyonel gruplarının tipinin ve bu grupların miktarındaki değişikliklerin belirlenmesine yardımcı olmuştur. Aktif karbon örneklerinin yüzey bileşimi (% atomik), her bir elementin pik alanı ve ölçüm taraması ile elde edilen toplam pik alanı kullanılarak belirlenmiştir. Çakışan piklerin ayrıştırılması (deconvolution) ve C1s ve N1s grafikleri; FC-KOH-IR3 için Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de, MG-KOH-IR3

için Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da, KM-KOH-IR3 için Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de verilmiştir. C1s ve N1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonelliklerinin tipi ve bağıl içerikleri Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5’te verilmiştir (Su vd. 2018, Wang vd. 2019, Oglou vd. 2022)

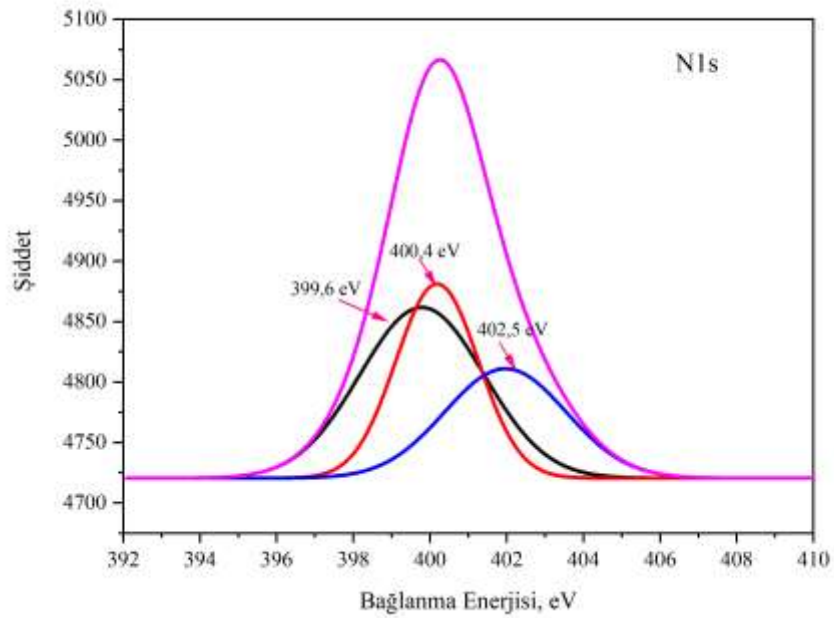
Sonuçlara göre FC-KOH-IR3 örneği karbon, oksijen, fosfor, azot, bor, kalsiyum ve magnezyum içermektedir. Bu örneğe aktivasyon sonrası demineralizasyon yapılmadığı için eser miktarda B, Ca ve Mg içerdiği düşünülmektedir. MG-KOH-IR3 örneği karbon, oksijen, azot ve kükürt, AC-800 örneği karbon, oksijen ve fosfor içermektedir. Karbon hepsi için yüzeyde bulunan ana elementtir. En düşük karbon içeriği ve en yüksek oksijen içeriği KM-KOH-IR3 örneğinde görülmüştür. Oksijen içeriği, yüzey fonksiyonel gruplarının varlığının göstergesidir ve yüksek O/C oranı hidrofilik yüzey karakterini ifade etmektedir, elektrotun ıslanabilirliğini iyileştiren bu özelliğin, elektrokimyasal performansı artırıcı etki yarattığı değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra yapıdaki N varlığının iletkenliği artırarak temas direncini azalttığı ve S varlığının da elektrokimyasal performansı arttırdığı değerlendirilmektedir (Su vd. 2018, Wang vd. 2019, Oglou vd. 2022). XPS analizinden elde edilen örneklerin elementel bileşimi ve O/C oranları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Örneklerin elementel bileşimi ve O/C oranları

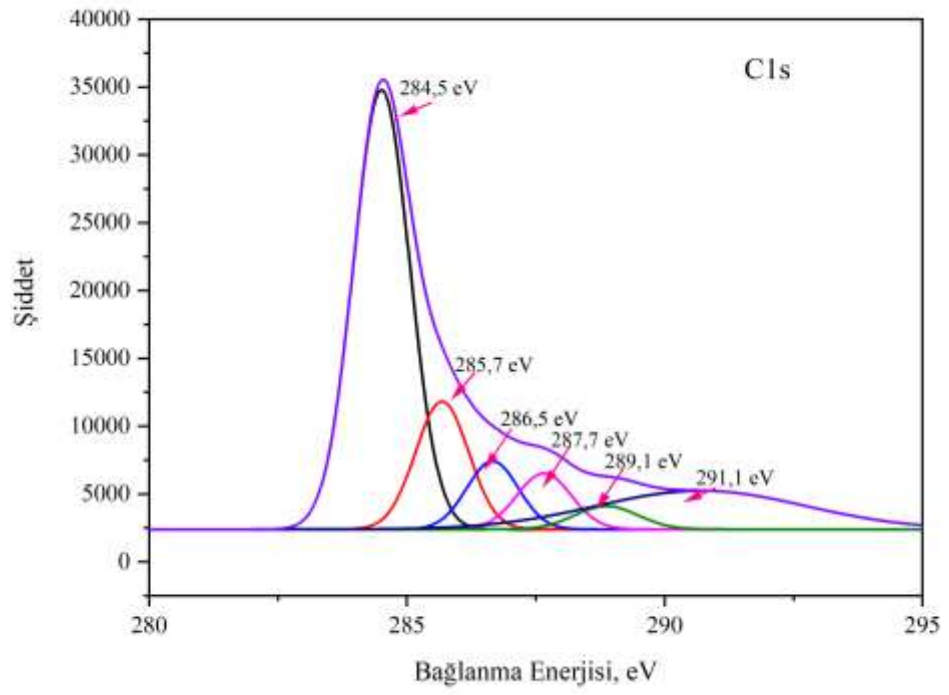
Örnek	% Atomik										
	C	O	P	N	B	Ca	Mg	S	Al	Si	O/C
FC-KOH-IR3	77.18	14.98	0.77	1.76	0.81	1	3.51	-	-	-	0.19
MG-KOH-IR3	90.56	6.11	-	0.98	-	-	-	2.35	-	-	0.07
KM-KOH-IR3	72.09	19.72		0.7	-	-	4.34	-	0.85	2.29	0.27
AC-800	94.2	4.9	0.9	-	-	-	-		-	-	0.05



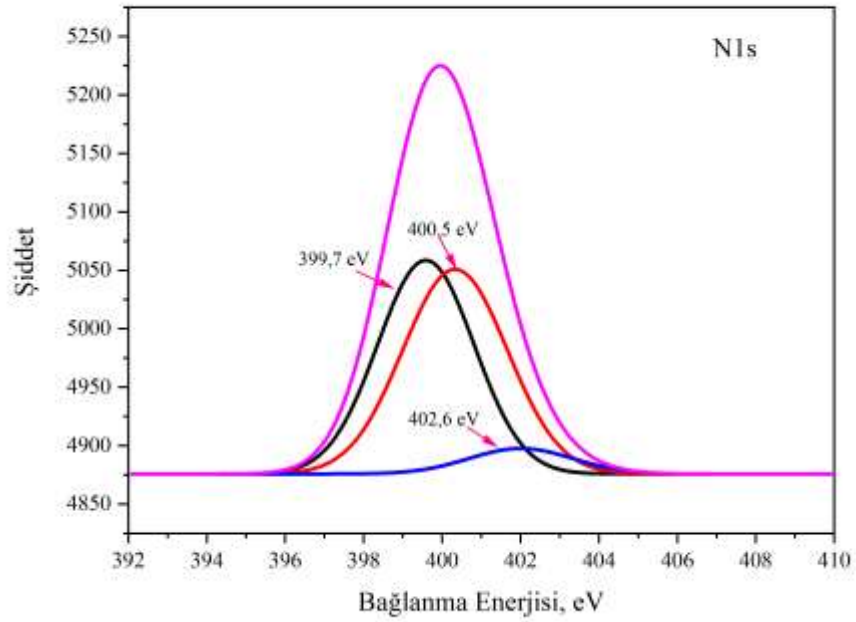
Şekil 5.16 XPS C1s taraması, FC-KOH-IR3



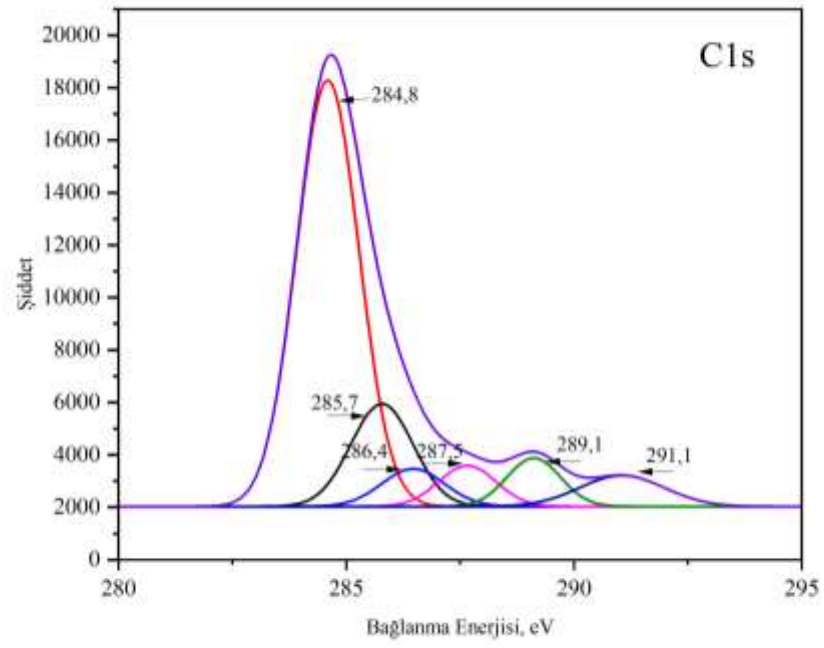
Şekil 5.17 XPS N1s taraması, FC-KOH-IR3



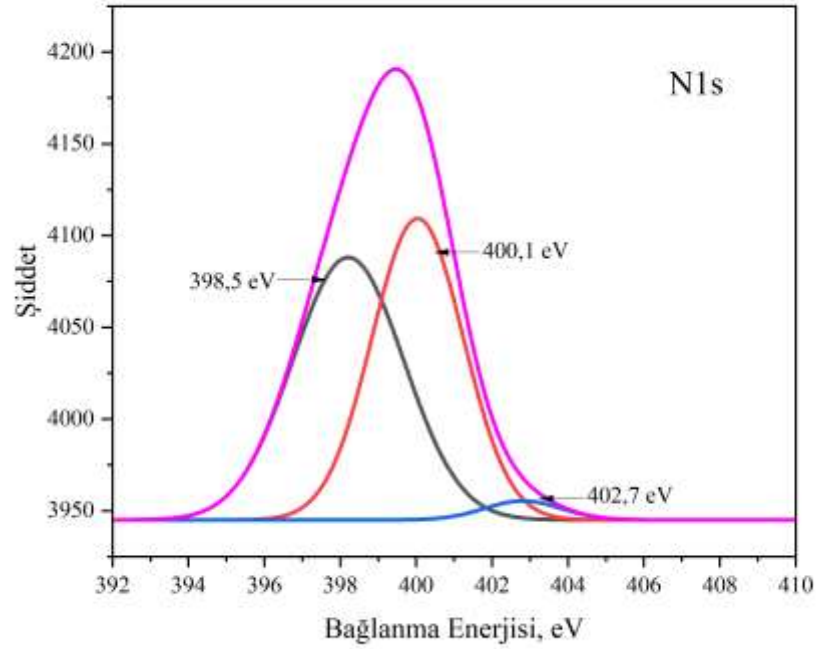
Şekil 5.18 XPS C1s taraması, MG-KOH-IR3



Şekil 5.19 XPS N1s taraması, MG-KOH-IR3



Şekil 5.20 XPS C1s taraması, KM-KOH-IR3



Şekil 5.21 XPS N1s taraması, KM-KOH-IR3

Çizelge 5.4 C1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonel grupların tipi ve bağlı içeriği

Pik	BE, eV	% İçerik				Yüzey Grupları	Atıf
		AC-800	FC-KOH-IR3	MG-KOH-IR3	KM-KOH-IR3		
1	284.8±0.1	62.41	46.89	51.89	44.40	C=C/C—C	sp ² graphitic, aromatic
2	285.7±0.1	9.36	17.86	14.26	14.73	C—C	sp ³ carbon
3	286.4±0.1	6.74	9.80	7.4	14.46	—C—OH/ —C—OR/ —C—OP	Hydroxyl, phenol, ether
4	287.5±0.1	5.99	8.47	6.4	10.57	—C=O	Carbonyl (quinone, ketone)
5	289.1±0.2	6.43	7.89	3.1	2.29	O=C—O—	Carboxyl, ester, anhydride, lactone
6	291.1±0.2	9.07	9.1	17	13.55	$\pi - \pi^*$ satellite	The transitions in aromatics

C1s XPS spektrumlarında sp²/sp³ oranı grafitizasyon derecesi ile ilişkilendirilmektedir. Bu oranın yüksek olması yüksek iletkenliği ifade etmektedir. N1s XPS spektrumlarında görülen 3 pik elektrokimyasal aktiviteye sahip olmaları nedeniyle pseudokapasitif davranışa katkı sağlamaktadır. Özellikle pyrrolic/pyridone-N grubunun iyon

geçirgenliğine katkı sağladığı bilinmektedir (Su vd. 2018, Wang vd. 2019, Tian vd. 2020, Oglou vd. 2022).

Çizelge 5.5 N1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonellerinin tipi ve bağlı içeriği

Pik	BE, eV	% İçerik			Yüzey Grupları	Atf
		FC-KOH-IR3	MG-KOH-IR3	KM-KOH-IR3		
1	398.3±0.4	42.02	49.94	62.47	C—N/C≡N	pyridinic-N
2	400.2±0.1	31.69	44.69	23.27	C=N	pyrrolic/pyridone-N
3	402.4±0.1	26.29	5.37	14.26	N—O	pyridine-N-oksit

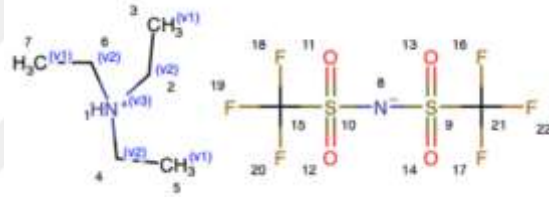
5.2 Elektrolit Karakterizasyonu

İyonik sıvı sentezinin doğrulanması için kullanılan Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Yapıdaki protonların yeri spektrumdaki kimyasal kayma (chemical shift) değerleri ve proton rezonans sinyallerinin komşu protonlarının sayısının bir fazlası (n+1) ile belirlenmektedir. Yani yapıdaki -CH₂ grubuna komşu olarak -CH₃ grubu bulunduğu için -CH₂ grubu 4 (3+1) sinyal (quartet) ile gösterilmektedir. Diğer taraftan -CH₃ grubuna komşu -CH₂ olduğu için de metil grubu triplet ile gösterilmektedir. Azota doğrudan bağlı komşu bir H yoktur. O yüzden o da spektrumda singlet olarak gösterilmektedir (Balcı 2000). Yüksek lisans döneminde sentezlenen Triethylammonium Tetrafluoroborate, Et₃NHBF₄, için tekrar NMR yapılmamıştır, NMR sonucu başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. Aynı yöntem ile tekrar üretim yapılmıştır. Triethylammonium Tetrafluoroborate ve Trietilamonyum hekzaflorofosfat nem içerikleri Mettler Toledo C30S Kalorimetrik KF Titrator ile sırasıyla 14435.83 ve 12123.98 ppm ölçülmüştür.

Sentezlenen iki protik iyonik sıvının sentezlerini doğrulamak için NMR shiftDB uygulamasından yararlanılmıştır (<https://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/nmrshiftdb>; 2023)

^{13}C -NMR spektrumunda 40 ppm’de çözücü sinyali yani DMSO- d_6 piki mevcuttur. Aynı şekilde ^1H -NMR spektrumunda 2.5 ppm’de ise; solvent sinyali görülmektedir.

Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid NMR analizlerine göre başarıyla sentezlenmiştir. ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 46.1 (CH_2), δ 9.1 (CH_3), ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 1.2 (CH_3), δ 3.0(CH_2), δ 7.3 (NH). Şekil 5.22’da elektrolitin yapısı ve Şekil 5.23’da NMR sonuçları verilmiştir.



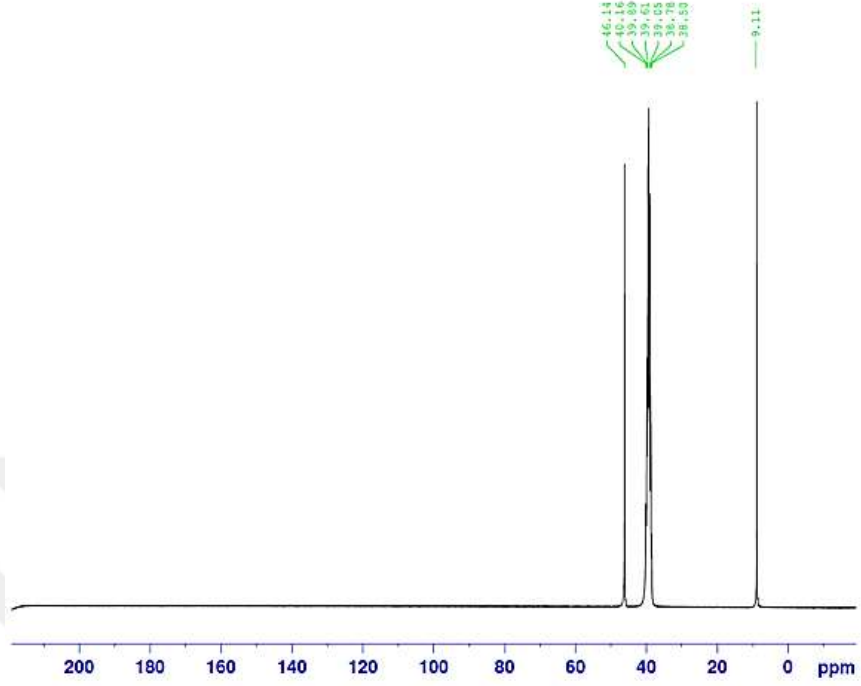
Şekil 5.22 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid kimyasal yapısı

Trietilamonyum hekzaflorofosfat sentezi NMR analizine göre başarıyla gerçekleştirilmiştir. NMR sonucu Şekil 5.24’te verilmiştir. 4.44 (s (br), HSO_4^- , N-H $^+$), 3.02 (q, 6H, N- CH_2), 1.13 (t, 9H, N- CH_2 - CH_3). ^1H -NMR spektral verileri (δ , ppm, 300MHz: (Mcalister, 2007)

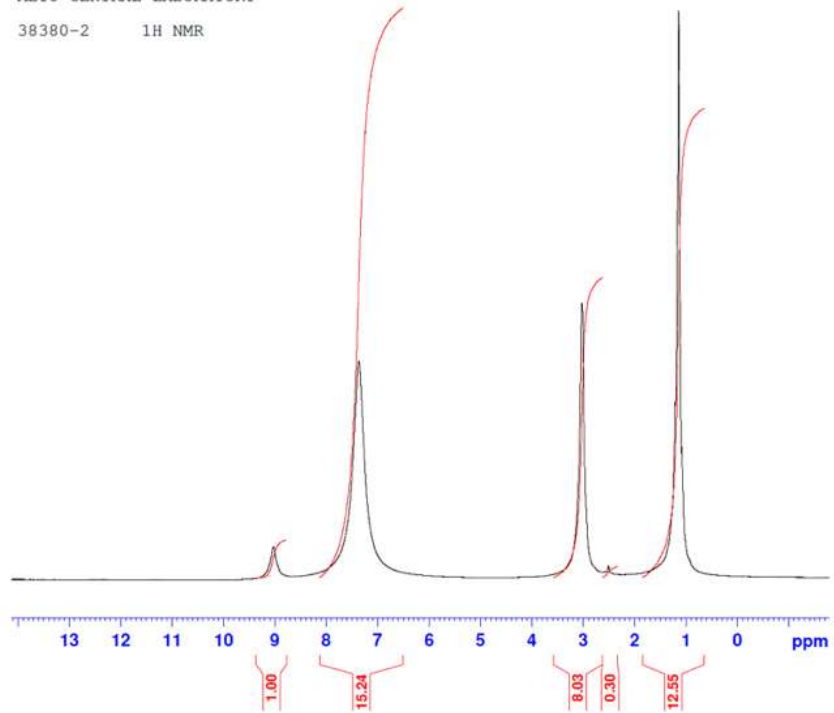
Çizelge 5.6 Trietilamonyum hekzaflorofosfat fonksiyonel grupları

δ (ppm)	Fonksiyonel grup
1.25	N- CH_2 - CH_3
2.5	DMSO- d_6
3.1	N- CH_2
6.7	N-H $^+$

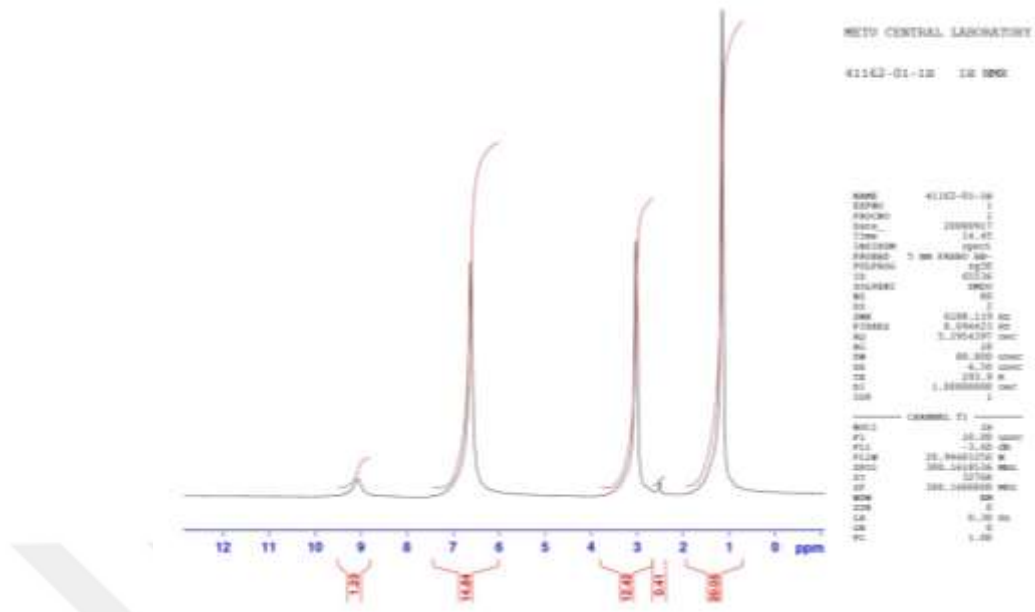
METU CENTRAL LABORATORY
38380-2 13C NMR



METU CENTRAL LABORATORY
38380-2 1H NMR



Şekil 5.23 Trietilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid a) C-NMR b) H-NMR analiz sonuçları



Şekil 5.24 Trietilamonyum hekzaflorofosfat H-NMR analiz sonucu

5.3 Elektrokimyasal Performans Testleri

FC-KOH-IR3 (KOH kütlesi: karbonize kütle, 3:1) ve MG-KOH-IR3 (KOH kütlesi: ham Mengen Linyiti, 3:1) ve KM-KOH-IR3 aktif karbonların elektrokimyasal performanslarını değerlendirmek üzere 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$, 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektroliti kullanılarak 4 cm^2 'lik süperkapasitör paketleri hazırlanmıştır ve bu paketlerin 25°C , -40°C ve 80°C sıcaklıklarda analizleri yapılmıştır. FC-KOH-IR3 örneği için 1 M $\text{Et}_3\text{NHTFSI}/\text{PC}$ elektrolit ile de 4 cm^2 elektrotlarla süperkapasitör hücresi hazırlanmıştır ve 25°C , -40°C ve 80°C sıcaklıklarda analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ticari aktif karbonda aynı koşullarda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca FC-KOH-IR3 örneği ile 16 cm^2 elektrot ölçüleri ölçek büyütme yapılmış ve elektrokimyasal performansı 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile 25°C , -40°C ve 80°C sıcaklıklarda analizleri yapılmıştır. Son olarak FC-KOH-IR3 örneğine Thiourea ile katkılama yapılarak elde edilen aktif karbon örneğinin 4 cm^2 elektrotu hazırlanarak 25°C 'de 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile elektrokimyasal performansı incelenmiştir.

1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak yapılan analizler 0-2 V çalışma potansiyelinde yapılmıştır. Laboratuvarda sentezlenen iyonik sıvılar ile hazırlanan 1 M Et₃NHBF₄/PC, 1 M Et₃NHPF₆/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolitler kullanılarak yapılan analizler 0-2.7 V çalışma potansiyelinde yapılmıştır.

5.3.1 FC-KOH-IR3 Aktif Karbon ile hazırlanan 4 cm² süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları

Fiğ çekirdeğinden (biyokütle kaynak) üretilen aktif karbonla hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizlerine yaygın olarak kullanılan 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile 25 °C’de analizi ile başlanmıştır ve tekrarlı 3 deney yapılmıştır. Sonrasında 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile -40 °C ve 80 °C, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler kullanılarak -40 °C, 25 °C ve 80 °C elektrokimyasal performans testleri tekrarlı ikişer deney ile gerçekleştirilmiştir. Son olarak 1 M Et₃NHTFSI/PC elektolit ile 25 °C’de 1 deney, -40 °C ve 80 °C ‘de 2’şer deney yapılmıştır. İncelemelere ilk olarak CV analizleri ile başlanmıştır. CV ve GCD analizleri 1 M Et₄NBF₄/PC için 0-2 V voltaj aralığında, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler için 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır.

5.3.1.1 FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 25 °C sıcaklıktaki performans testleri

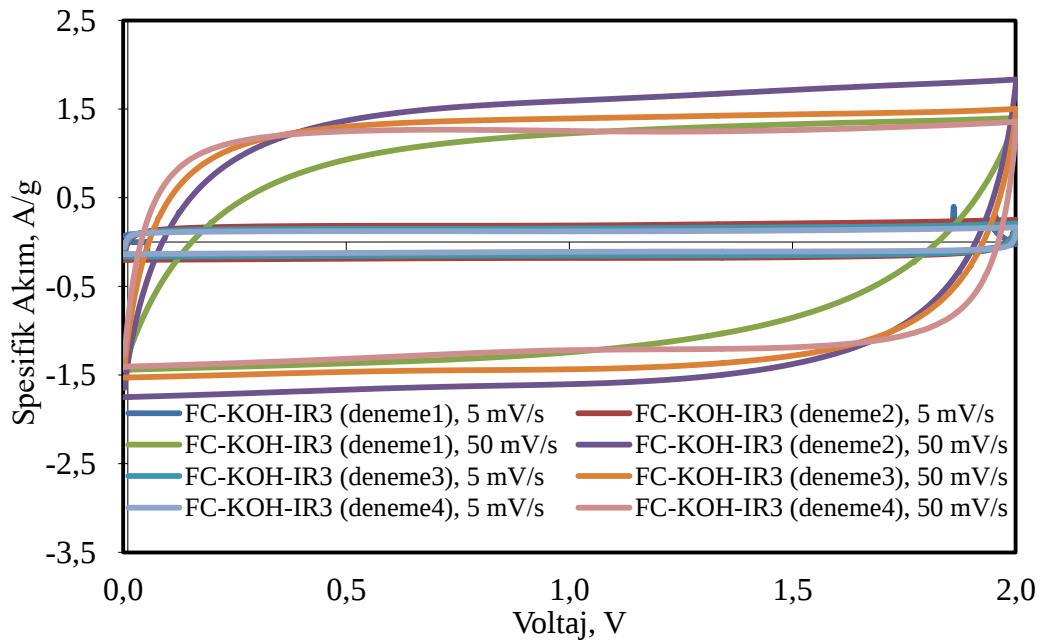
1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC, 1 M Et₃NHPF₆/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

5.3.1.1.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 3 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. 25 °C’de elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2 V voltaj aralığında yapılmıştır. Art arda 3 döngü şeklinde yapılmış ve son döngü referans

alınmıştır. 25 °C’de yapılan CV analizleri her üç denemenin de simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış sergilediğini göstermiştir (Şekil 5.25). Karbon malzemelerin hem sulu hem de organik elektrolitlerde neredeyse dikdörtgen şeklinde bir döngüsel voltamogram göstermesi beklenmektedir (Scibioh ve Viswanathan 2020). Artan tarama hızları ile çektiği akım yoğunlukları da artmıştır. Deneme 4, farklı üretimlerin performansa etkisinin incelenmesi amacıyla yeni yığın üretimle hazırlanan elektrotla test edilmiştir.

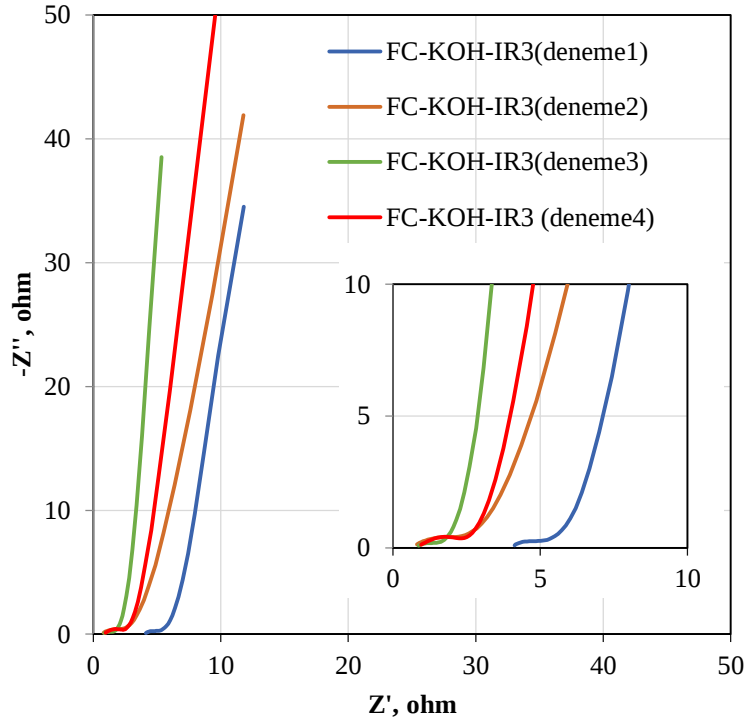
5 mV/s tarama hızındaki CV analizleri neredeyse aynı sonucu verirken, 50 mV/s tarama hızında yaklaşık 0.5 A/g akım yoğunluğu farkı görülmüştür. Bhattacharjya vd. (2019) yaptıkları çalışmada kütle yüklemesindeki bir artışla (buna bağlı elektrot kalınlık artışı) yüksek tarama hızındaki CV grafiklerinde, daha dirençli çarpık doğrusal şekle doğru bozulma gözlemlenmişlerdir. Tez kapsamında üretilen elektrotlarında elle serilmesi kütle farklılıklarına neden olmaktadır. Daha ağır olan deneme 1 ve deneme 3 örneğinin yüksek tarama hızında daha düşük akım çekmesinin ağırlık/kalınlıktan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. EIS Nyquist grafikleride, hücre direncinin kütle yüklemesine bağlı bu yorumu destekler şekildedir.



Şekil 5.25 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 25 °C

1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.26). Yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire (R_{int}) her üç örnekte de basık ve çapı küçüktür, bu da elektrot-elektrolit arasındaki yük transferinin iyi olduğunu göstermiştir (Xu vd. 2019). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir. Eşdeğer seri direnç, R_{ES} (x eksenini kestiği ilk nokta) kütlece ağır olan deneme 1 örneğinde daha yüksektir, bunun oluşan kalınlık farkına bağlı olarak oluşan transfer direnci farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. R_{ES} olarak tanımlanan toplu çözelti direnci büyüklüğü elektrolit iletkenliğine, ayırıcının malzemesine ve kalınlığına bağlıdır. R_{ct} , iki bileşene ayrılabilen yük transfer direncidir: elektronik ve iyonik dirençlerdir. Elektronik direnç, karbon parçacıklarının içsel elektronik iletkenliğini, parçacıklar arasındaki elektronik teması ve aktif katman ile akım toplayıcı arasındaki teması içerir. İyonik direnç, elektrotun gözenekleri içindeki elektrolit iyonik direncidir. Elektrolit iletkenliğine, elektrotun gözenekli dokusuna ve aktif tabakanın kalınlığına bağlıdır (Lei vd. 2013). Belirtilen bu dirençlerin tamamı süperkapasitör performansını azaltıcı etki yaratmaktadır. Elektrotların hazırlanmasındaki farklılıkların bu dirençlerin oluşmasına ve performansın düşmesine neden olacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Nyquist grafiğini temsil eden devre modelin belirlenmesi amacıyla Deneme 2 üzerinden çalışma yapılmış ve MODEL-6'nın uyumluluğu ve dataların tutatlılığı ile hücreleri temsil ettiği belirlenmiştir. MODEL-6; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC'leri temsil eden sabit faz elemanı (CPE) ve difüzyon direncini temsil eden Warburg empedansı içermektedir. CPE varlığı hiyerarşik gözenek yapısındaki heterojenliğe ve düzensiz elektrota, atfedilmektedir (Ma vd. 2018). Elde edilen grafikler devre elemanlarını destek niteliktedir, veriler EK-2'de verilmiştir.

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.27). 5000 döngü sonunda, deneme 1 kapasitesini yaklaşık % 95 oranında korurken deneme 2 % 77, deneme 3 %93 oranında korumuştur. Deneme 4'ün uzun döngü performansının paketleme kaynaklı rastgele bir problem olduğu değerlendirilmiştir, CV ve EIS analizleri benzer performans göstermiştir.

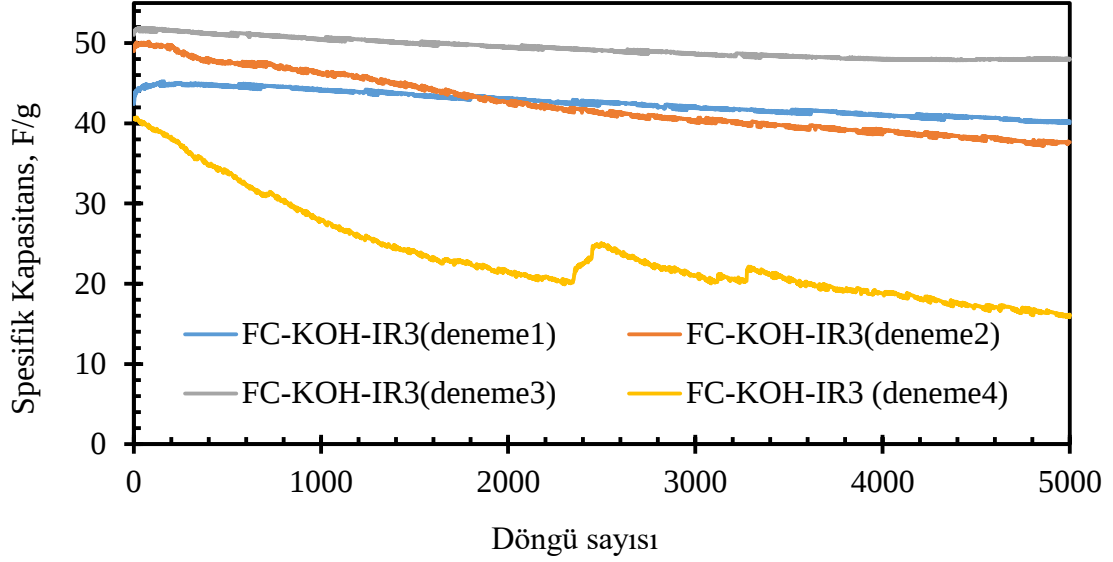


Şekil 5.26 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 25 °C

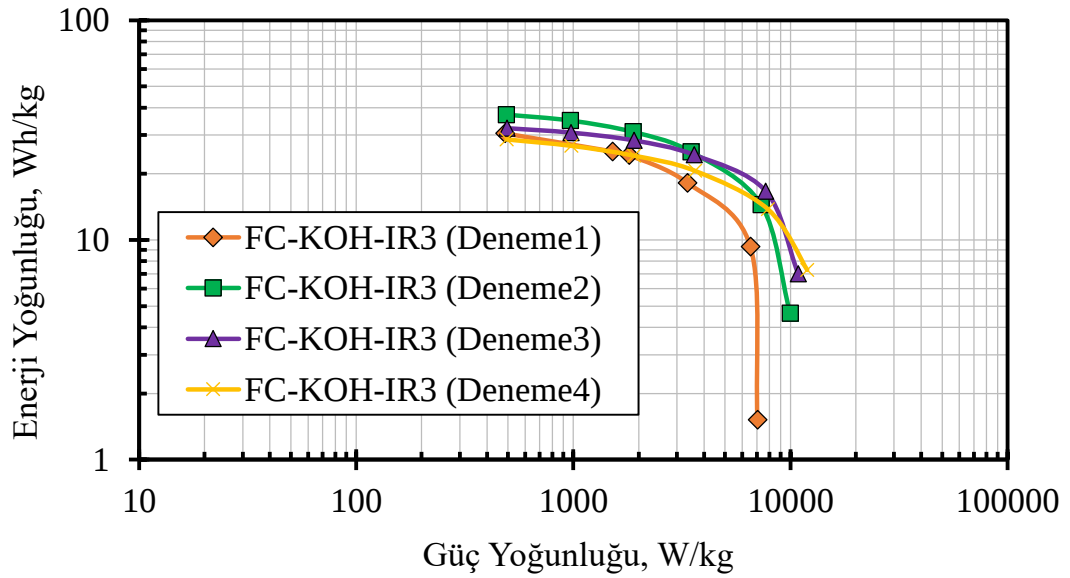
Literatürde 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolitin aktif karbon ile kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde spesifik kapasitansın 20 F/g ile 100 F/g arasında değiştiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar aktif karbonun yüzey özelliklerine, süperkapasitör hücresinin yapısına, ölçüm yapılan akım yoğunluğuna, çalışma sıcaklığına vb. parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Hulicova vd. 2006, He vd. 2013). GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri EK-1’de verilmiştir.

Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj verileri ile hesaplana değerler yardımıyla Ragone diyagramı çizilmiştir. Hazırlanan dört hücre için de 0.25, 0.5, 1, 2, 5 ve 10 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Genel anlamda süperkapasitörler için beklenen enerji yoğunluğu 10^{-1} -10 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 10^2 - 10^4 W/kg’dir (Sharma ve Chand 2023). FC-KOH-IR3

aktif karbonu ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanan hücreler 25 °C gerçekleştirilen testlerden elde edilen enerji ve güç yoğunlukları süperkapasitör limitleri içerisinde.



Şekil 5.27 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık

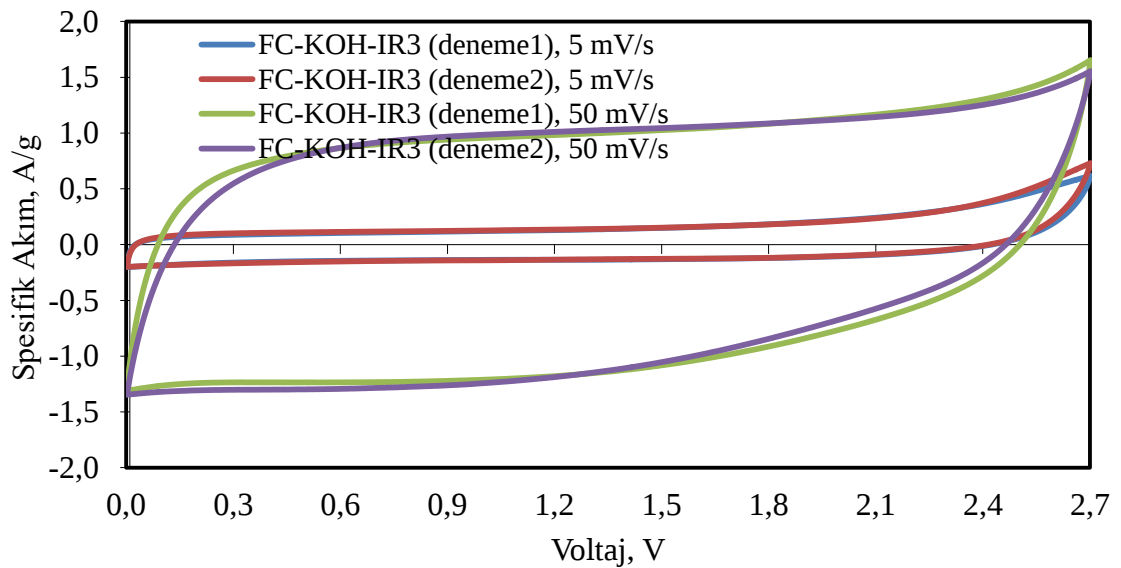


Şekil 5.28 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit 25 °C’de karşılaştırma

5.3.1.1.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

1 M Et₃NHBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 2 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. 25 °C’de elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır. 25 °C’de yapılan CV analizleri her iki denemenin de simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış sergilediğini göstermiştir (Şekil 5.29). Düşük tarama hızlarında dahi redoks pikine rastlanmamıştır.

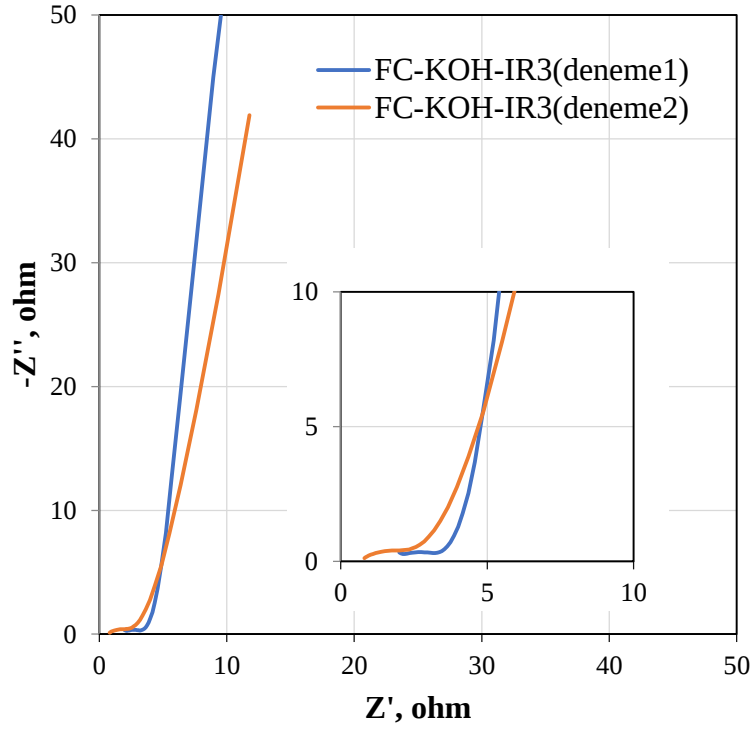
1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.30). Yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire her iki örnekte de basık ve çapı küçüktür, bu da elektrot-elektrolit arasındaki yük transferinin iyi olduğunu göstermiştir (Xu vd. 2019). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir. Hücreyi temsil eden devre modeli uyumluluğu ve verilerin tutarlılığı ile MODEL-2 olarak belirlenmiştir. MODEL-2; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC’leri temsil eden sabit faz elemanı içermektedir. Model verileri EK-2’de verilmiştir.



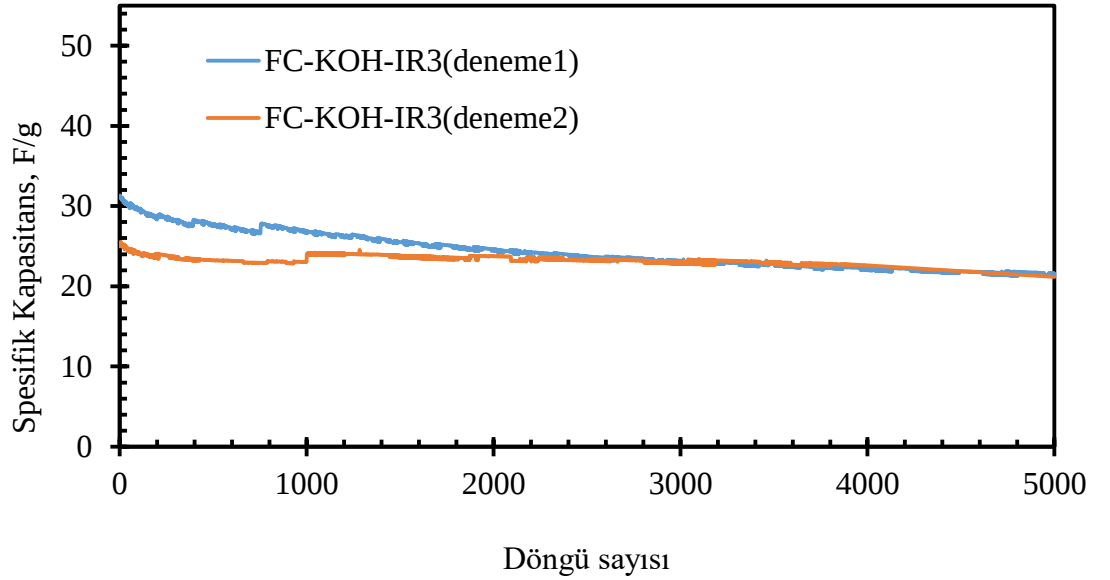
Şekil 5.29 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit, 25 °C

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.31). Hazırlanan paketlerin 25 °C sıcaklıkta kapasitans değişimleri karşılaştırılmıştır. Süperkapasitör 5000 döngü sonunda, deneme 1 kapasitansını yaklaşık % 68.43 oranında korurken deneme 2 % 84.79 oranında korumuştur. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanmış hücrelere literatürde rastlanmamıştır. Elde edilen kapasitans değerleri 1 M Et₄NBF₄/PC'e göre düşüktür. Et₃NHBF₄ sulu ortamda asit-baz tepkimesi ile sentezlenmiştir ve elektrokimyasal performans negatif etki yaratmaması için kurutma sonrası su içeriğinin 100 ppm'in altında olması gerekmektedir. Uzaklaştırılamayan suyun süperkapasitör kararlılığı ve çevrim ömrü üzerinde önemli ölçüde etkisi vardır. Su 1.23 V'da hidrolize uğramaktadır, 0-2.7 V potansiyel aralıkta çalışılan sistemde suyun hidrolizi ile oluşan ürünler ve bu ürünlerin sebep olabileceği yan reaksiyonlar kapasitans değerlerinin düşük olmasına neden olabilmektedir. (Stettner vd. 2019, Zheng vd. 2023). Sentezden gelebilecek artık suyun yanı sıra iyonik sıvıların higroskopik (nem tutucu) özellikte olduğunu göz ardı etmemek gerekmektedir. Hücreyi etkileyen su sentezden kaynaklanmanın yanı sıra, hücre üretimi ve kullanımı sırasında da nemli havadan emiliyor olabilmektedir (Bi vd. 2018).

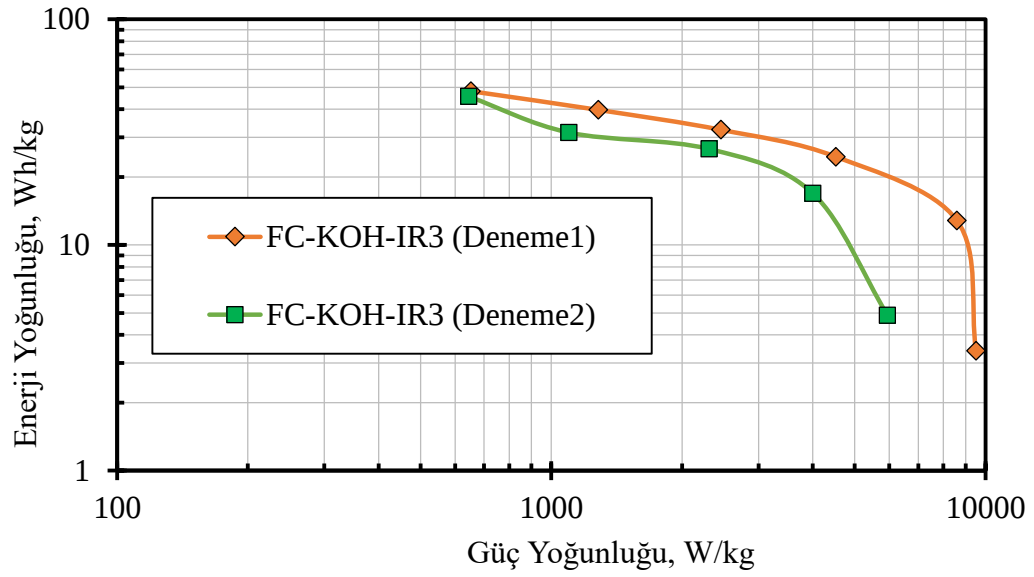
Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj verileri ile hesaplana değerler yardımıyla Ragone diyagramı çizilmiştir (Şekil 5.32). Deneme 1 için 0.25, 0.5, 1, 2, 5 ve 10 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Deneme 2 için 10 A/g'da veri alınamamıştır. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Düşük kapasitans değerlerine rağmen enerji ve güç yoğunluğu değerleri süperkasitör limitleri içerisinde.



Şekil 5.30 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 25 °C



Şekil 5.31 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit 25 °C'de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.32 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma

5.3.1.1.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

1 M Et₃NHPF₆/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 2 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. 25 °C’de elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır. 25 °C’de yapılan CV analizlerinde her iki denemenin de simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış sergilemediği görülmüştür (Şekil 5.33). Yapılan çalışmalar CV eğrilerindeki açısallık kaymaların sistemin sahip olduğu dirençlerden kaynaklandığını göstermektedir (Giannakou 2020, Aziz vd. 2020). Et₃NHPF₆ iyonik sıvısı oda şartlarında oldukça viskoz bir yapıya sahiptir, propilen karbonat ile hazırlanan 1 M çözeltisinde tam çözünmenin gerçekleşmediği daha çok çözücü içinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun yük transfer dirençlerini doğrudan etkileyerek CV grafiklerinde açısallık kaymalara ve EIS ölçümlerinde yüksek yarım daire çaplarına neden olduğu değerlendirilmektedir.

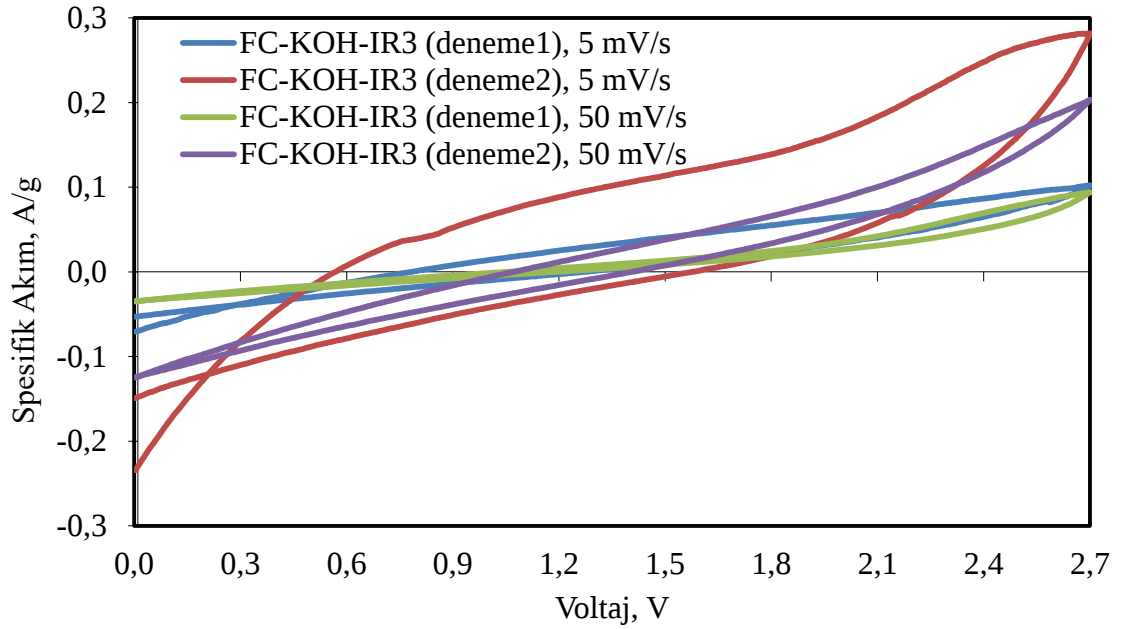
1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum

yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.34). Yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire her iki örnekte de oldukça büyük çaptadır, bu da elektrot-elektrolit arasındaki yük transferinin yüksek olduğunu göstermiştir (Xu vd. 2019). Et_3NHPF_6 iyonik sıvısı viskozitesi yüksek, neredeyse jel yapıda bir elektrolittir ve PC ile çözücüsü hazırlanırken çözünmenin düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir, karışma sırasında dağılan iyonik sıvı karışma durduktan bir süre sonra toplanma eğilimindedir. Elde edilen yüksek transfer direncine karşılaşılan bu durumun neden olduğu düşünülmektedir. EIS ölçümlerinde düşük frekans bölgesinde kapasitif davranışı temsil eden kuyruk belirgin değildir. Frekans aralığı genellikle cihazın yüksek frekans sınırındaki kapasitesiyle sınırlıdır (yüz kHz ile birkaç MHz arası yaygındır), düşük frekans sınırı ise çoğunlukla sistemin kararlılığına bağlıdır. Yani, her bir noktanın tek dalga empedans spektrum ölçümü en az tek bir dalga kadar zaman alır. Dolayısıyla, frekans aralığında düşük bir değere inmek uzun ölçüm süreleri anlamına gelir. Sistem bu ölçüm sırasında değişebileceğinden (pasif katman büyümesi, kendi kendine deşarj ve diğer istenmeyen yan reaksiyonlar nedeniyle), spektrumlar bozulabilir ve daha sonraki analizlerden yanlış sonuç alınabilir. Dikey kapasitif kuyruk tam olarak gözlemlenemiyorsa, bunun nedeni genellikle EDLC'nin kapasitansının olmaması değil, ölçüm ve hücre sınırlamalarıdır (Talian vd. 2022).

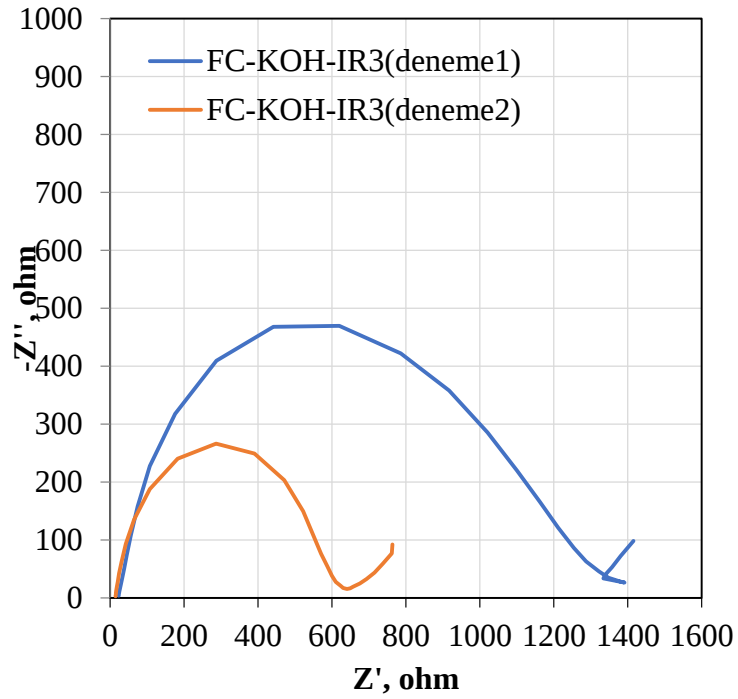
Literatürde 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolitin elektrokimyasal performansının incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak 1 M $\text{Et}_4\text{NPF}_6/\text{PC}$ elektrolit ile yapılan bir çalışmada 20 ppm altındaki su içeriğinde bile PF_6^- iyonu hidrolizinin tetiklendiği, hidrolizi sonucu ise florofosfatların ve hatta fosforik asit oluşabileceği görülmüştür. Ayırışma sonucu oluşan HF'nin şarj/deşarj performansını düşürdüğü görülmüştür (Hu vd. 2014, Barnes vd. 2020). İlerleyen bölümlerde paylaşılan sonuçlarda da görüleceği üzere 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit hiçbir aktif karbon ile hiçbir sıcaklıkta ve akım yoğunluğunda şarj edilememiştir ve GCD verisi alınamamıştır.

Hücreyi temsil eden MODEL-4'ün uyumluluğu ve grafik verileri ile tutarlılığı en yüksektir. MODEL-4; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC'leri temsil eden sabit faz elemanı ve difüzyon direncini temsil eden Warburg empedansı içermektedir,

elde edilen grafikler devre elemanlarını destek niteliktedir. Elde edilen veriler EK-2’verilmiştir.



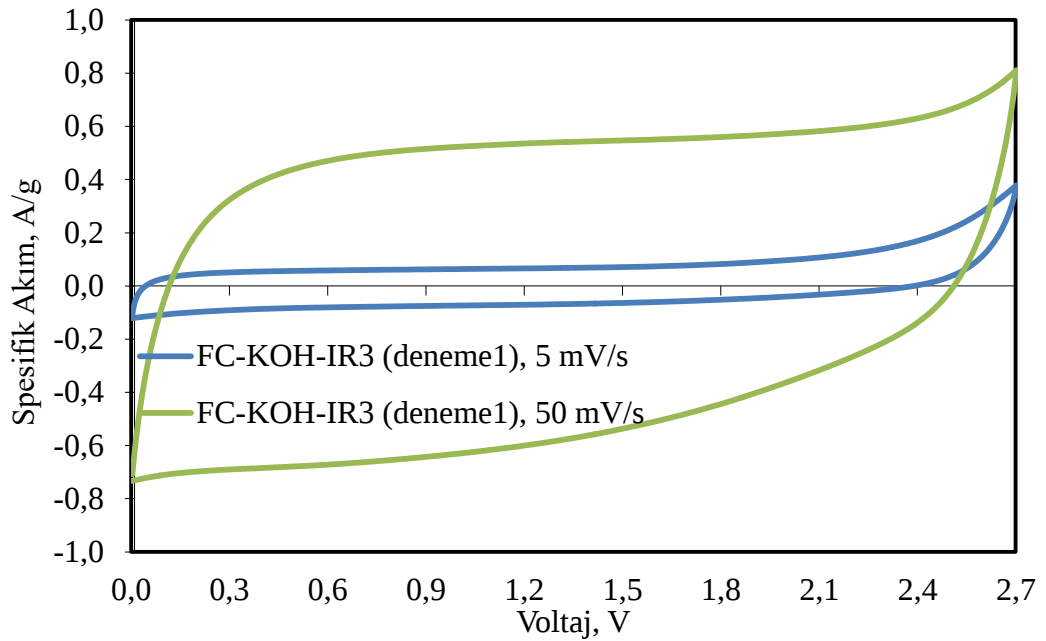
Şekil 5.33 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit, 25 °C



Şekil 5.34 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit, 25 °C

5.3.1.1.4 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit

1 M Et₃NHTFSI/PC organik elektrolit ile sınırlı miktarda elektrolit olması nedeniyle 25 °C’de yalnızca bir hücre hazırlanarak elektrokimyasal performansı incelenmiştir. 25 °C’de elektrokimyasal performans incelemesi ilk olarak CV analizi ile yapılmıştır. CV analizi 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır. 25 °C’de yapılan CV analizinde hücrenin simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış sergilediği görülmüştür (Şekil 5.35).



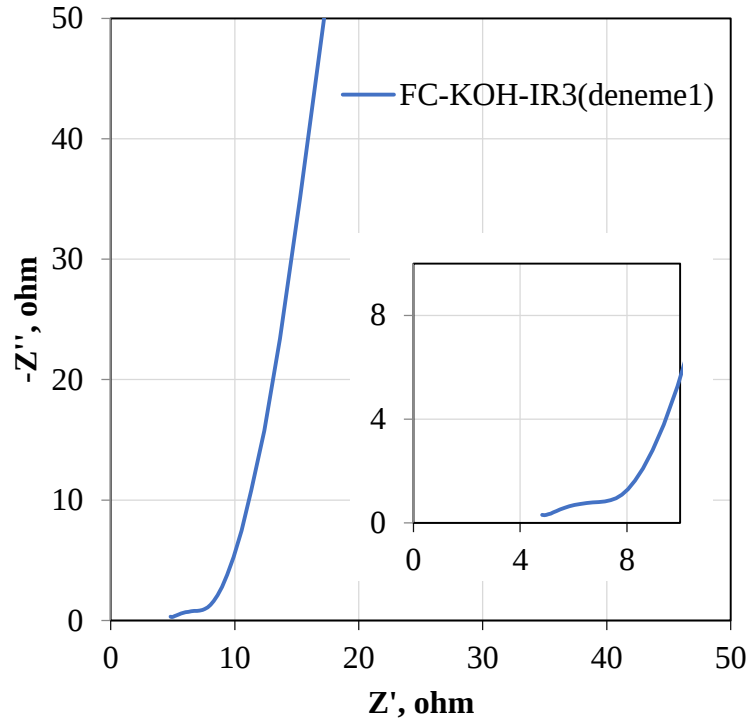
Şekil 5.35 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit, 25 °C

1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.36). Yüksek frekans bölgesindeki basık ve çapı küçük yarım daire yük transfer dirençlerinin düşük olduğu yönünde fikir vermektedir. Düşük frekans bölgesindeki dike yakın eğri ise elektriksel çift tabaka kapasitör davranışı sergilediğinin bir göstergesidir. Yarım dairenin yüksek frekans bölgesinde x eksenini kestiği nokta yaklaşık 5 Ω civarındadır, model uyumluluklarının değerlendirildiğinde MODEL-6’nın uygun olduğu belirlenmiştir. MODEL-6 ilk 5 modele göre daha karmaşıktır, 2 adet birbirine paralel sabit faz elemanı ve seri Warburg

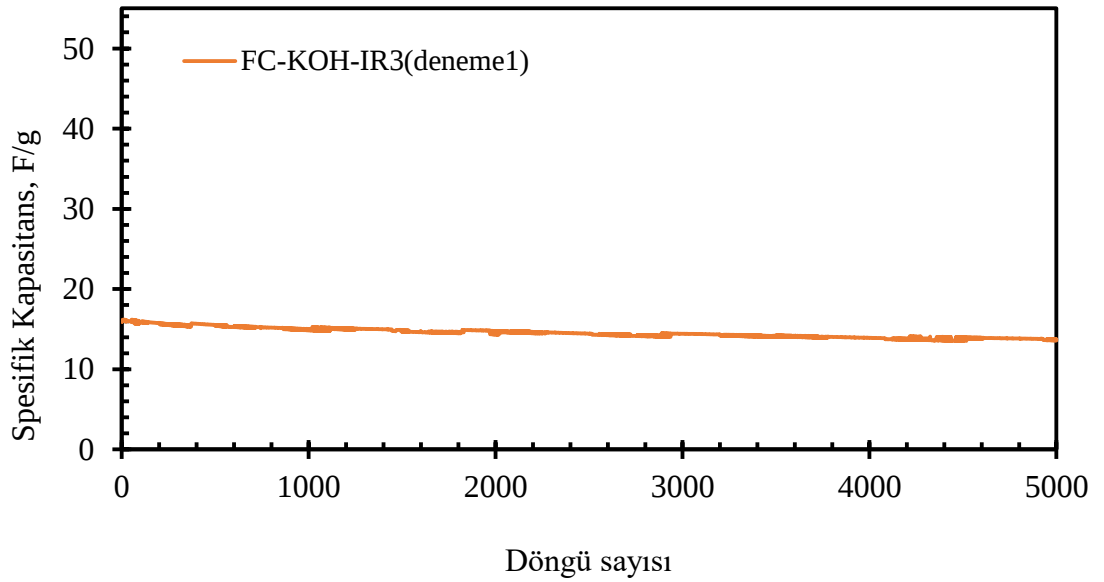
empedansı içermektedir. Grafikten elde edilen direnç değerleri ile model verileri birbirini destekler niteliktedir. Elde edilen veriler EK-2’de verilmiştir.

Üretilen süperkapasitör hücresinin döngü ömrünün incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.37). Süperkapasitör 5000 döngü sonunda, kapasitansını yaklaşık % 86.44 oranında korumuştur, ancak elde edilen kapasitans değerleri oldukça düşüktür. Laboratuvarıda ölçülen iyonik iletkenlik değeri referans alındığında 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolitin iletkenliği diğer elektrolitlere göre oldukça düşüktür, bununla birlikte iyon çapı da oldukça büyüktür ve mikro gözeneklere iyon erişimi sınırlıdır. Bu parametrelerin performansı düşürdüğü değerlendirilmektedir. Yapılan çalışmalar EDLC’lerde, organik veya sulu bir çözünmüş tuz kullanımı, iyonların etrafındaki solvasyon kabuğunu dikkate almayı önemli hale getirmektedir. İyonik çapı genellikle 1 nm’nin altındadır, ancak solvasyon kabuğu çapı önemli ölçüde artırabilmektedir. Gözenek boyutunun iyon boyutunun birkaç katı büyük olmasının da kapasitansı azaltıcı etki yarattığı görülmüştür. İki uç durum söz konusudur: Büyük gözenek hacimleri ve sınırlı özgül yüzey alanıyla birlikte aşırı büyük gözenekler düşük enerji depolama kapasitesine yol açarken, çok küçük gözenekler sterik etkiler nedeniyle iyon erişimini kısıtlayacak ve iyon taşınımına engeller oluşturacaktır (Jackel vd. 2016).

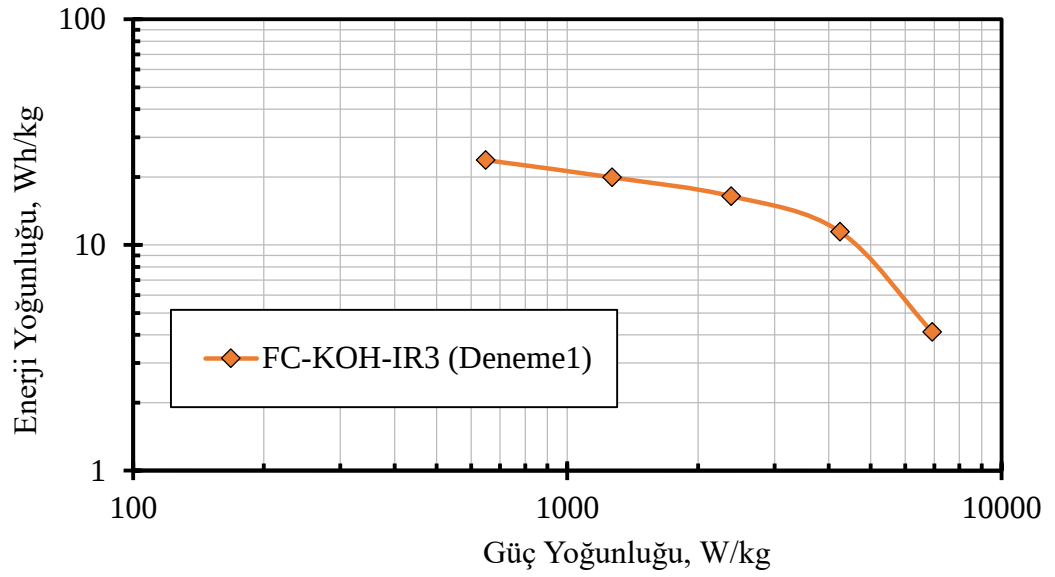
Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj verileri ile hesaplana değerler yardımıyla Ragone diyagramı çizilmiştir (Şekil 5.38). Deneme 1 için 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Düşük kapasitans değerlerine rağmen enerji ve güç yoğunluğu değerleri süperkapasitör limitleri içerisinde.



Şekil 5.36 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit, 25 °C



Şekil 5.37 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit 25 °C'de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.38 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma

5.3.1.2 FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin -40 °C sıcaklıktaki performans testleri

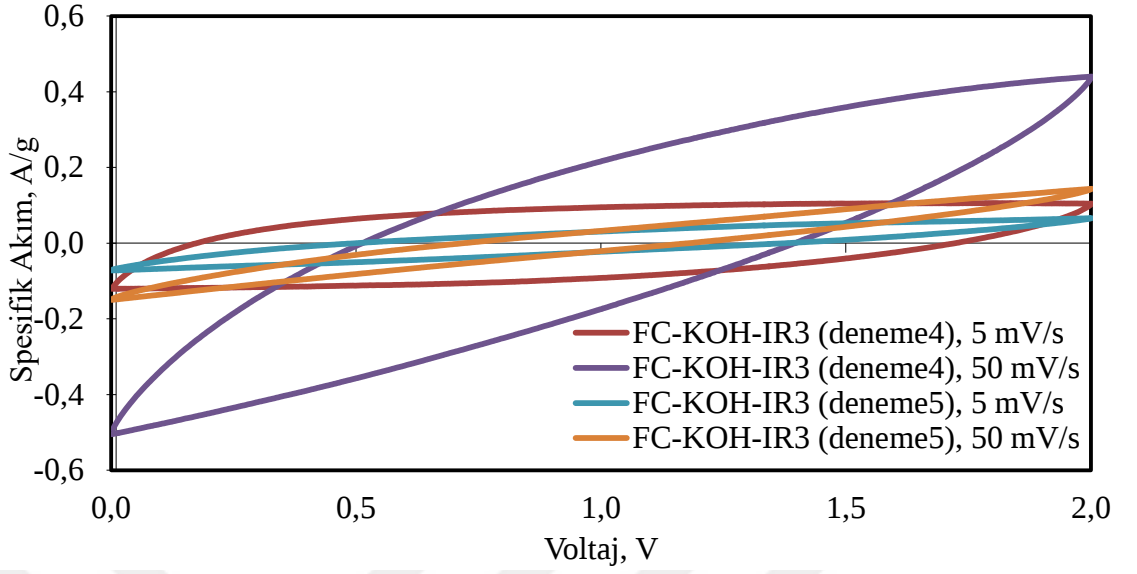
1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC, 1 M Et₃NHPF₆/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

5.3.1.2.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 6 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. Bu deneylerden 2 tanesi paket hatası nedeniyle, 2 tanesi de elektrik kesintisi nedeniyle tutarsız sonuçlar verdiği için değerlendirmeye alınmamıştır. -40 °C’de elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2 V voltaj aralığında yapılmıştır. -40 °C’de yapılan CV analizlerinde ulaşılan akım yoğunluklarının düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.39). Akım yoğunluklarındaki düşüş azalan sıcaklık ve buna bağlı artan viskozitenin neden olduğu düşük iyon hareketliliği ile ilişkilendirilmiştir. Deneme 4 50 mV/s tarama hızı dışındaki analizler düşük akım yoğunluğuna rağmen kapasitif davranış

sergilemiştir. Yapılan çalışmalar CV eğrilerindeki açısai kaymaların sistemin sahip olduğu dirençlerden kaynaklanabileceğini göstermektedir (Xiong vd. 2015, Giannakou 2020, Aziz vd. 2020).

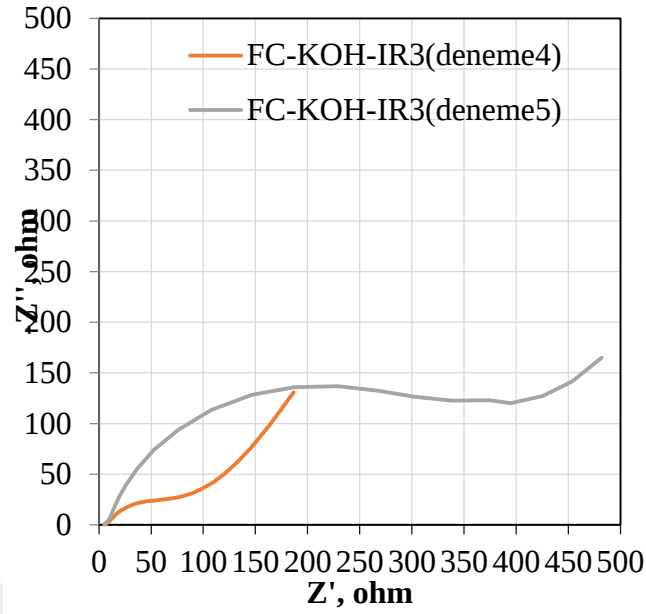
1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.40). Grafik, yüksek frekanslı yarım daire ve düşük frekanslı düz çizgi bölgesi olmak üzere iki bölgeye ayrılmıştır. Yüksek frekanslı yarım daire, yığın direnci (R_{ES}) ve yük transfer direnci (R_{ct}) ile ilişkilidir; düşük frekanslı düz çizgi ise Warburg empedansından kaynaklanır ve elektrot-elektrolit arayüzünde çok sayıda iyonun birikmesiyle ilişkilidir ve bu da elektriksel çift tabaka oluşumuna neden olmaktadır (Tripathi ve Tripathi 2017). Yüksek frekans bölgesinde düşük frekans bölgesine uzanan yarım daire görülmüştür. Nyquist grafiklerinde düşük frekans bölgesinde daha az veya daha çok dik görülen düz çizgi EDLC davranışının etkisinden kaynaklanmaktadır, eğer x eksenine doğru eğimli (sonsuz yarım daire çapı) görülürse çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir (Bandara vd. 2024). Hücre için MODEL-4 uygun devre modeli olarak belirlenmiştir. MODEL-4; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC'leri temsil eden sabit faz elemanı ve difüzyon direncini temsil eden Warburg empedansı içermektedir, elde edilen grafikler devre elemanlarını destek niteliktedir. Model verileri EK-2'de verilmiştir.



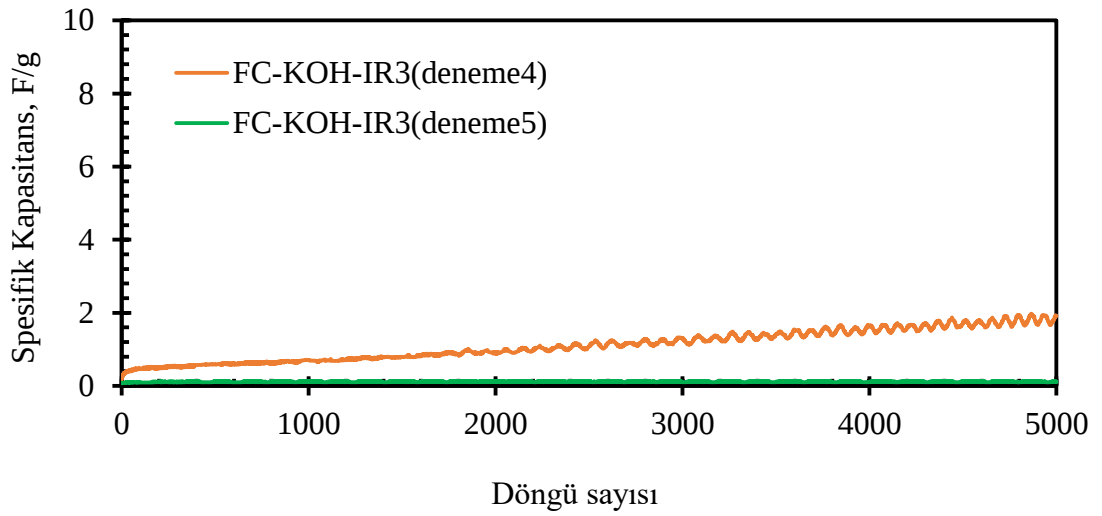
Şekil 5.39 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, -40 °C

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücrelerin döngü kararlılığını değerlendirmek amacıyla GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.41). Nyquist grafiklerinin de gösterdiği yüksek yük transfer dirençleri nedeniyle GCD şarj/deşarj işlemleri başarılı gerçekleştirilememiştir, elde edilen kapasitans değerleri yaklaşık 1 F/g'dır.

Düşük sıcaklıkta çalışan EDLC'lerde, sıcaklık azaldıkça elektrolit iyonları arasındaki hidrojen bağı kuvveti artar ve iyon taşıma özellikleri hızla azalır; bu da hücrenin kapasite ve hız performansını ciddi şekilde etkiler, bu nedenle elektrot malzemesinin gözenek yapısı performansını yüksek performans için büyük öneme sahiptir. Düşük sıcaklıklı elektrot malzemeleri üzerinde yapılan çalışmalar da, gözenek yapısının iyon boyutuna uyumunun özellikle önemli olduğunu göstermiştir. İyonların gözeneklerden başarıyla geçip düşük sıcaklıklarda kanallara girebilmesini sağlamak için gözenek boyutunun tamamen çözünmüş iyonların boyutundan küçük olmaması gerektiğini, gözeneklerdeki iyonların hareketliliğinin ise elektrolit içindeki hareketlilikle orantılı olduğu belirtilmiştir (Ding vd. 2024). Çözünmüş iyon çapı Et₄N⁺ için 0.7 nm, Et₃HN⁺ için 0.62 nm olarak paylaşılmıştır, oldukça zorlu bir sıcaklık olan -40 °C'de iyon çapı ile mikrogözenek ilişkisinin limitleyici olduğu değerlendirilmektedir. Aynı kapasitans düşüklüğü çözünmüş iyon çapı 0.85 nm olan TFSI⁻ anyonu sahip 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit kullanılan hücrede de görülmüştür.



Şekil 5.40 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, -40 °C



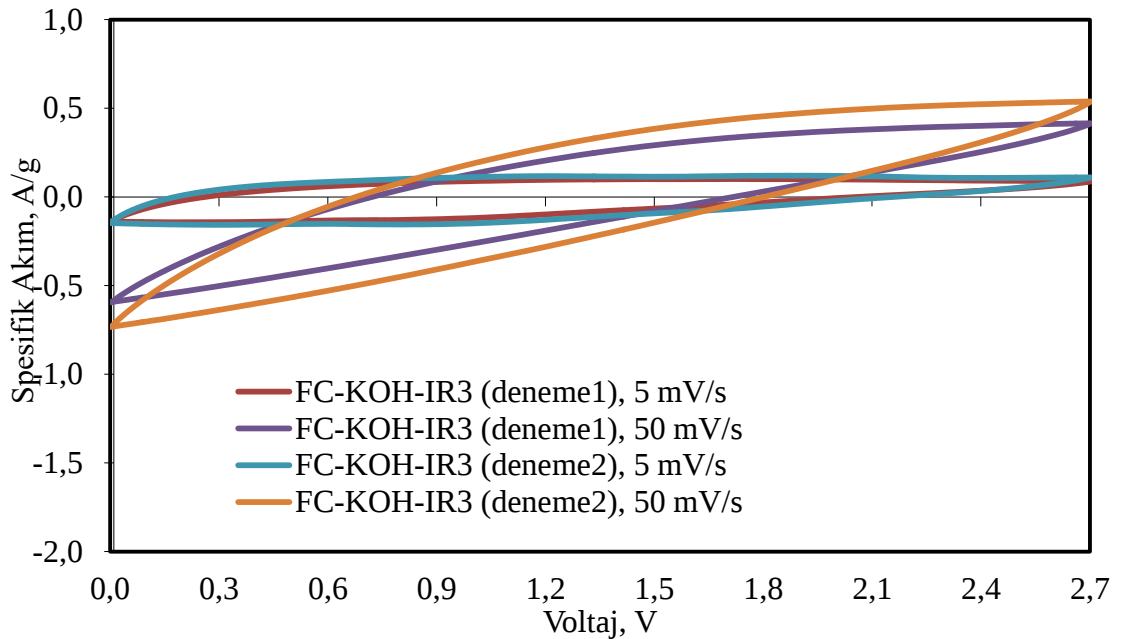
Şekil 5.41 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit -40 °C’de, 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık

5.3.1.2.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 2 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. -40 °C’de elektrokimyasal performans

incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır (Şekil 5.42). Düşük tarama hızında her iki hücre de düşük akım çekmiş ancak kapasitif davranış sergilemiştir. 50 mV/s tarama hızında görülen düşük açısallık kaymalar sınırlı difüzyon süresi ve yine azalan iyonik iletkenlik ile ilişkilendirilmiştir.

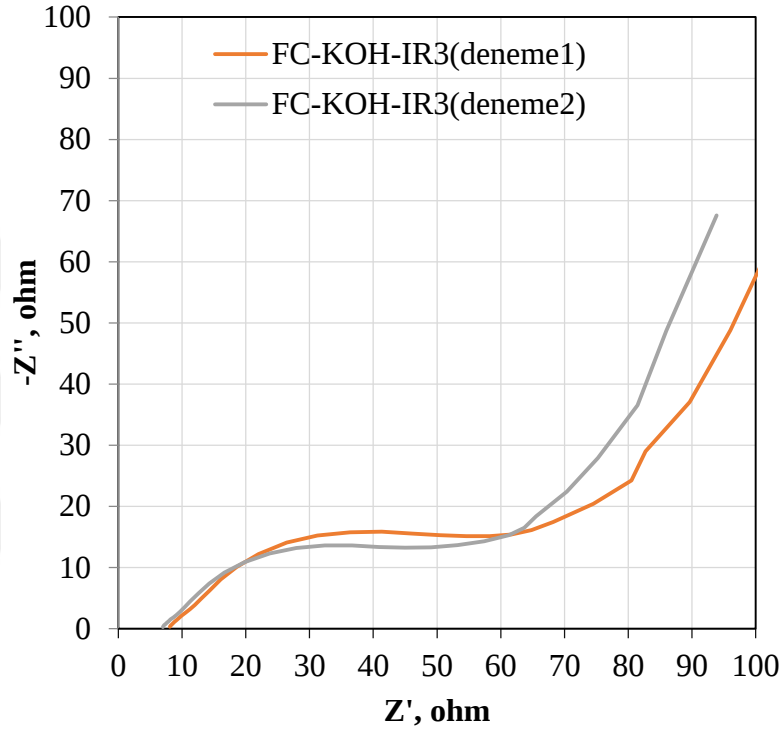
1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.43). Yüksek frekans bölgesinde basık ancak geniş bir yarı daire çapı görülmüştür, ideal kapasitif davranışı gösteren düşük frekans bölgesindeki linear kuyruk x eksenine doğru eğimli bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.42 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit, -40 °C

Yarı daire çapı çift tabaka yapısına ve elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer davranışına bağlıdır (Tyagi vd. 2022). Yarı daire çapının ifade ettiği R_{int} ; elektrot gözenekliliği, yük transfer direnci, elektrot-akım kolektörü arası arayüz direnci, parçacıklar arası direnci kapsamaktadır (Lewandowski vd. 2010). Yüksek R_{int} arayüz direncine; mikrogözeneklerden kaynaklanan yüzey yük yoğunluğunun, R_{ads} direncini ve

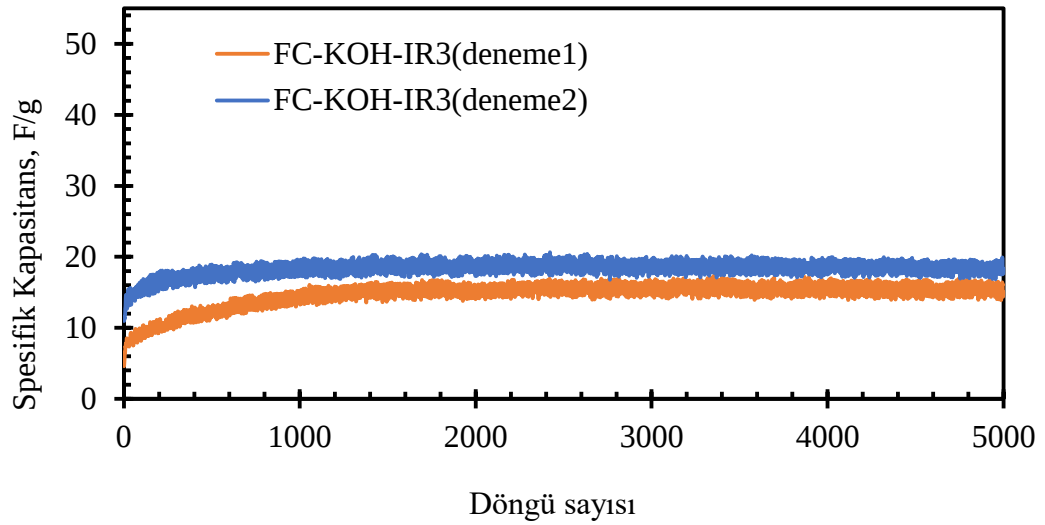
yük transfer direncini arttırmasının neden olduğu düşünülmektedir. Hücreyi temsil eden devre modelinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmıştır ve MODEL-6'nın uyumlu olduğu belirlenmiştir. MODEL-6; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC'leri temsil eden sabit faz elemanı ve difüzyon direncini temsil eden Warburg empedansı içermektedir



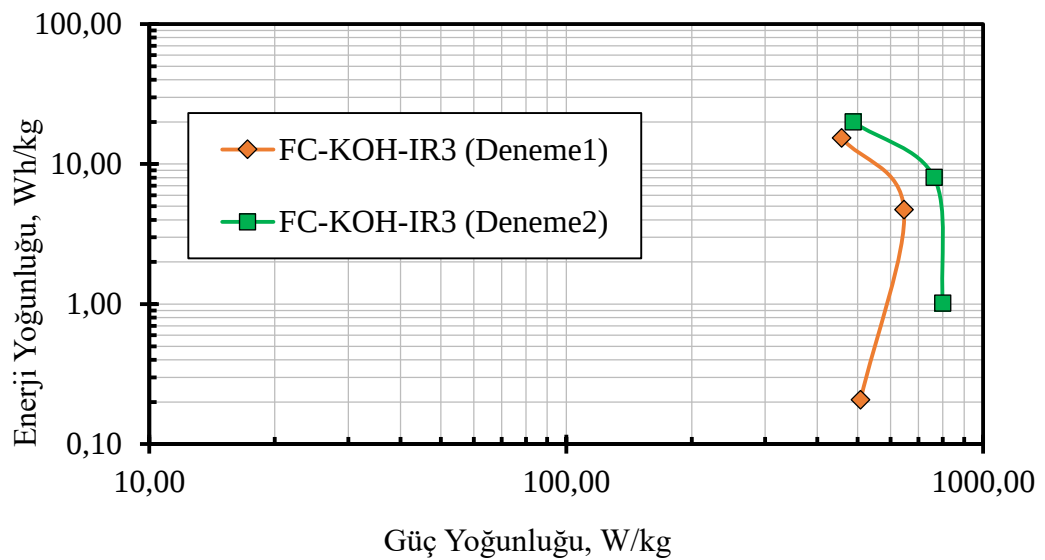
Şekil 5.43 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, -40°C

1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanan hücrelerin döngü kararlılığını değerlendirmek amacıyla GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.44). Süperkapasitörler 5000 döngü sonunda, kapasitansını (ortalama 18 F/g) % 100 oranında korumuştur. 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanmış hücrelere literatürde rastlanmamıştır. Elde edilen kapasitans değerleri bu malzeme ile çalışmayan 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ ticari elektrolite göre yüksektir. Kapasitans değerlerinin düşük olmasının sentez elektrolitteki uzaklaştırılamayan sudan ve aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplarının yaratmış olabileceği dirençten kaynaklanabileceği düşünülmüştür (Stettner vd. 2019, Zheng vd. 2023).

Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj verileri ile hesaplanan değerler yardımıyla Ragone diyagramı çizilmiştir (Şekil 5.45). Her iki deneme için de 0.25, 0.5 ve 1 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Düşük kapasitans değerlerine rağmen enerji ve güç yoğunluğu değerleri süperkondüktör limitleri içerisinde yer almaktadır.



Şekil 5.44 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit -40 °C’de, 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık

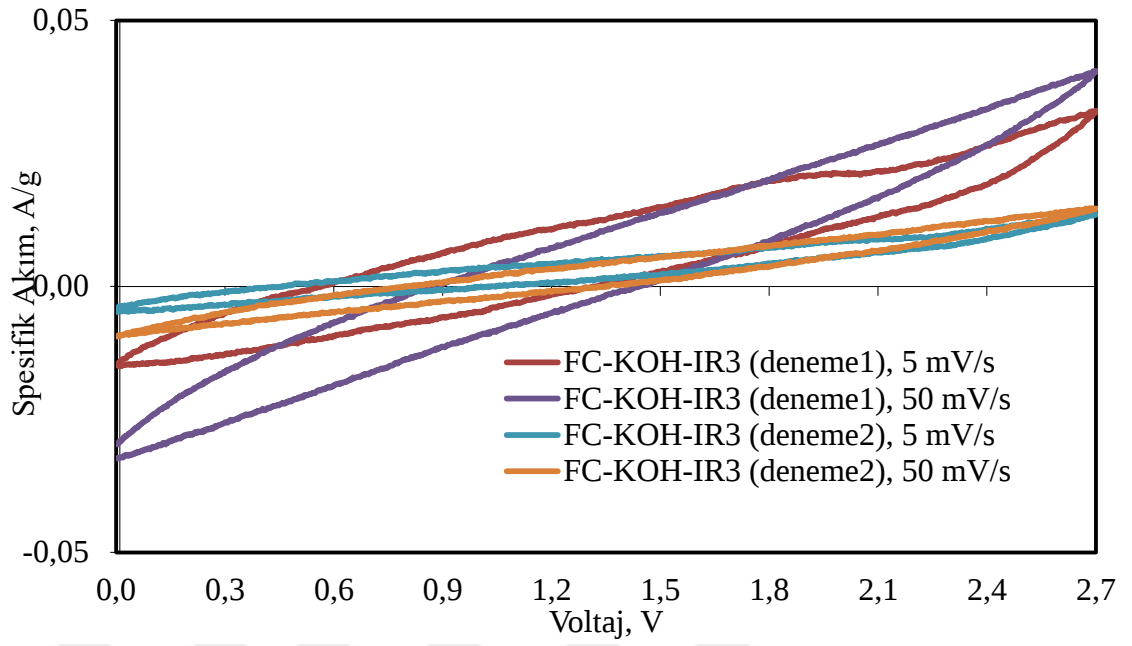


Şekil 5.45 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma

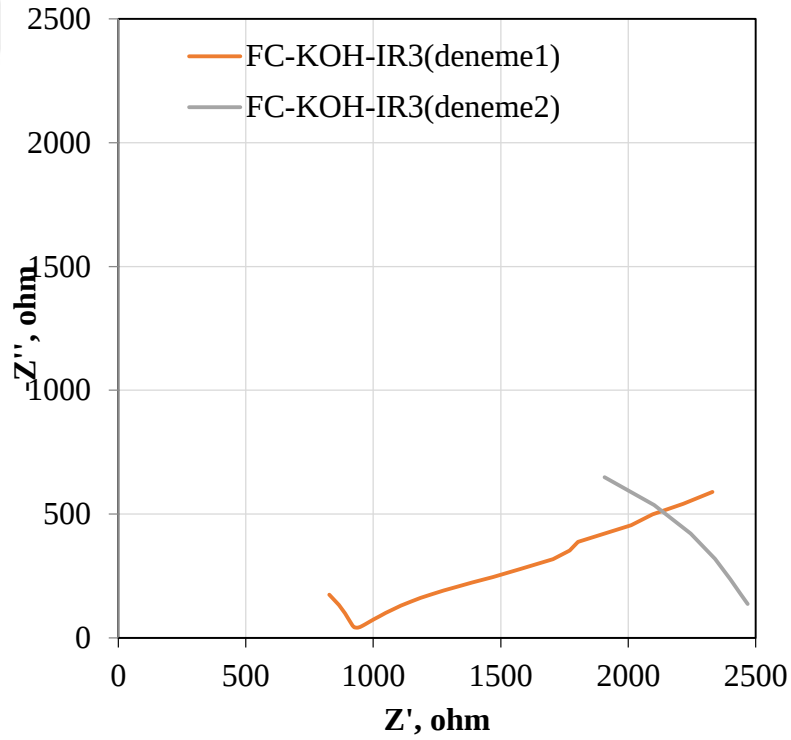
5.3.1.2.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 2 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. -40 °C’de elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır (Şekil 5.46). Düşük ve yüksek akım yoğunluklarında erişilebilir akım yoğunlukları oldukça düşüktür. Kullanılan elektrolitin 25 °C’de gerçekleştirilen analizlerinde de açısız kayma gözlemlenmiştir. Azalan sıcaklık ile artan viskozite ile -40 °C gerçekleştirilen CV analizlerinde açısız bozulma görülmüştür. Tarama hızı arttıkça dörtgende görülen açısız bozulma gözenekli karbon katmanlarındaki elektrolit iyonlarının hareketine karşı oluşan dirence atfedilmektedir (Brandon vd. 2007, Lin vd. 2011, Bandara vd. 2024).

Temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.47). Hazırlanan hücrenin EIS analiz sonuçlarında yüksek frekans bölgesinde data alınmadığı görülmektedir. EDLC’lerde, elektrolit iyonları gözeneklere eşit şekilde erişmezse, mükemmel bir yarım daire yerine çökük/kısmi bir yarım daireye neden olabilmektedir. İyon difüzyonu yavaşsa (viskoz iyonik sıvılar, düşük sıcaklıklı elektrolitler vb.), Warburg kuyruğuna dönüşmeden önce yalnızca bir yarım dairenin başlangıcı olarak görülebilmektedir. Ölçümün devam edememesi cihazın maksimum 20.000 Hz frekansa çıkması nedeniyle mevcut hücredeki direnci hesaplayacak frekansa çıkamıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Paloukis vd. 2016, Tran vd. 2011). Tamamlanamayan yüksek yarım daire çapı, oldukça yüksek bir yük transfer direncine işaret etmektedir. Nyquist grafiği ile devre modeli verileri birbirini destekler niteliktedir. Bu örneği MODEL-2 temsil etmektedir. Hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin ikisi de hiçbir akım yoğunluğunda şarj/deşarj prosesini gerçekleştirememiştir. Oda şartlarında gerçekleştirilen testlerin sonuçlarında vurgulandığı gibi yapıdan uzaklaştırılamayan suyun -40°C’de mikrogözeneklerde donarak yavaşlayan iyon transferini durdurmuş olması ve şarj/deşarj işlemini engellemesi beklenen bir durum olarak değerlendirilmektedir (Hu vd. 2014, Barnes vd. 2020).



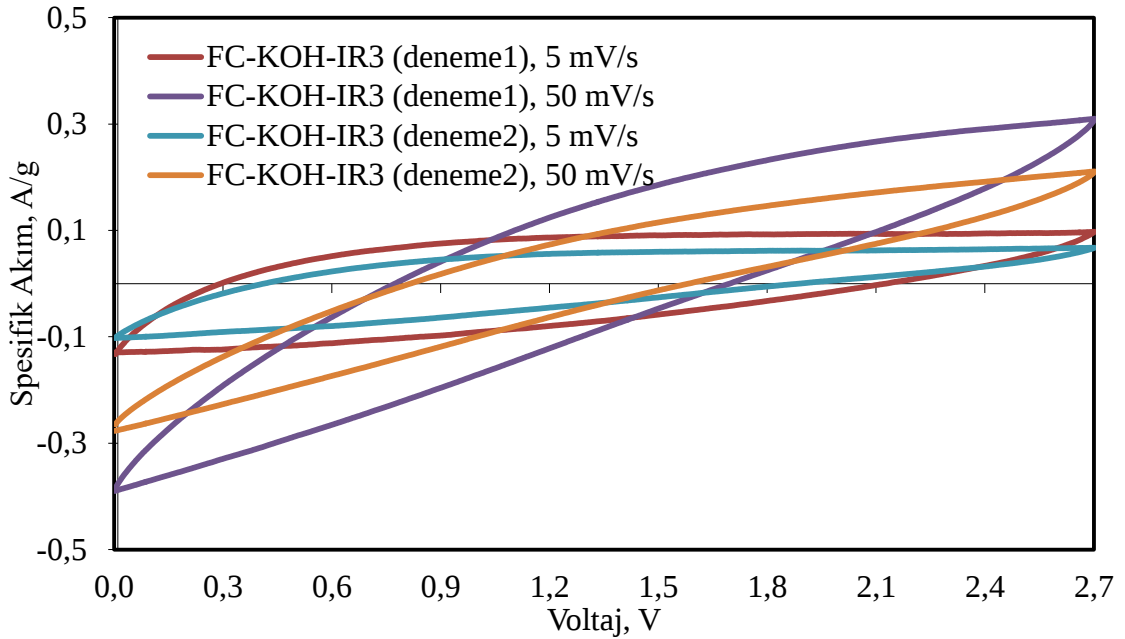
Şekil 5.46 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, -40 °C



Şekil 5.47 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, -40 °C

5.3.1.2.4 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit

1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit ile hazırlanan hücreler için analizler 2 kez yapılarak tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. -40 °C'de elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır (Şekil 5.48). CV analizlerinde erişilebilen akım yoğunlukları 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit kullanılan örneklere göre daha yüksektir. Yine aynı şekilde düşük sıcaklığa bağlı artan viskozite ve azalan iyon hareketliliği açısıl bozulmaya neden olmuştur. Çalışma sıcaklığı düştükçe, dörtgenin iki yuvarlak CV köşesi özellikle sulu olmayan elektrolitlerde iç dirençte artış olduğunu göstermektedir (Kang vd. 2014, Giannakou 2020).

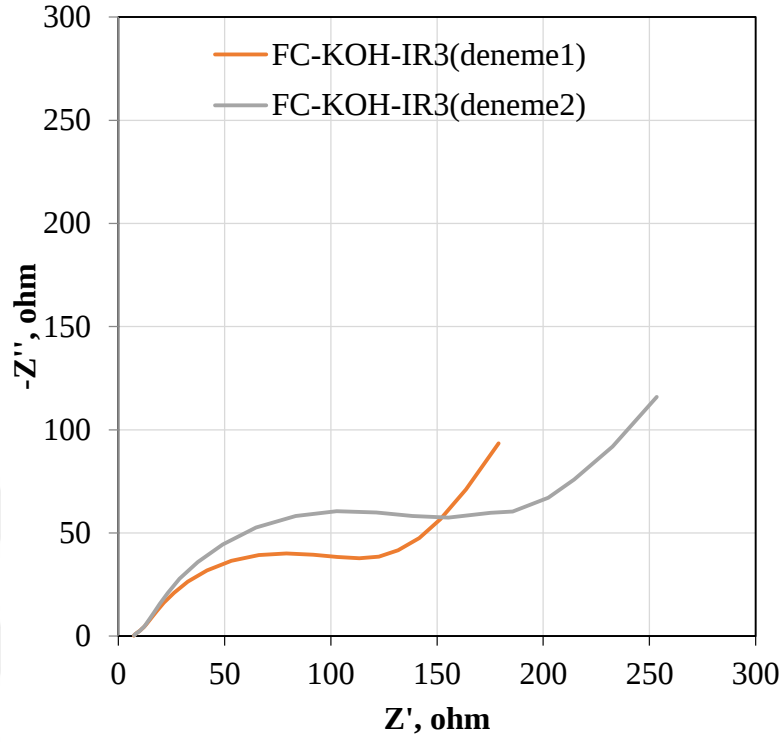


Şekil 5.48 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit, -40 °C

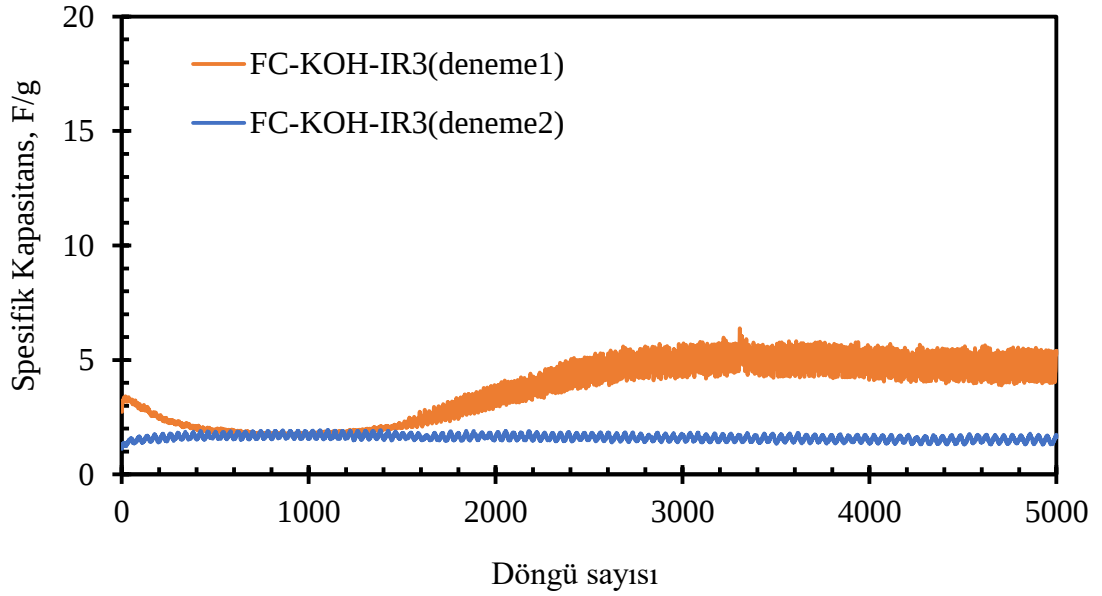
1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.49). EIS analizine dayalı Nyquist grafinden tamamlanmamış yarım daire ve düşük frekans bölgesinde ise eğimli (<45°) bir kuyruk görülmüştür. EDLC'lerde, elektrolit iyonları gözeneklere eşit şekilde

erişmezse, mükemmel bir yarım daire yerine çökük/kısmi bir yarım daireye neden olabilmektedir. İyon difüzyonu yavaşsa (viskoz iyonik sıvılar, düşük sıcaklıklı elektrolitler vb.), Warburg kuyruğuna dönüşmeden önce yalnızca bir yarım dairenin başlangıcını görülebilmektedir (Paloukis vd. 2016, Tran vd. 2011). Üretilen hücreler karmaşık EDLC devre modeli olan MODEL-7 ile temsil edilmektedir. 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit ile hazırlanan hücrelerin döngü kararlılığını değerlendirmek amacıyla GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.50). Yalnızca 0.25 ve 0.50 A/g akım yoğunluklarında şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilebilmiştir ve elde edilen kapasitans değerleri oldukça düşüktür. Laboratuvarda ölçülen iyonik iletkenlik değeri referans alındığında 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolitin iletkenliği diğer elektrolitlere göre oldukça düşüktür, bununla birlikte iyon çapı da oldukça büyüktür ve mikrogözeneklere iyon erişimi sınırlıdır. Bu parametrelerin performansı düşürdüğü değerlendirilmektedir. Çözünmüş iyon çapı Et₃HN⁺ için 0.62 nm, TFSI⁻ için 0.85 nm olarak paylaşılmıştır, oldukça zorlu bir sıcaklık olan -40 °C’de iyon çapı ile mikrogözenek ilişkisinin limitleyici olduğu değerlendirilmektedir. Aynı kapasitans düşüklüğü 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrede de görülmüştür.

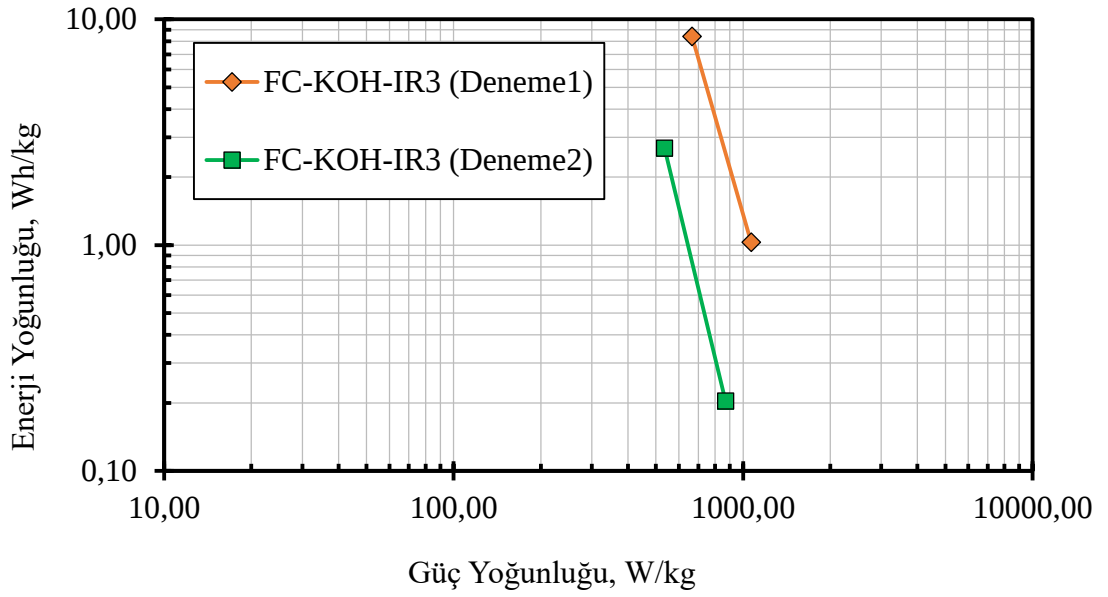
Elde edilen enerji ve güç yoğunlukları Şekil 5.51’de verilmiştir. Enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj verileri ile hesaplanan değerler yardımıyla Ragone diyagramı çizilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Düşük kapasitans değerlerine rağmen enerji ve güç yoğunluğu değerleri süperkazitör limitleri içerisinde.



Şekil 5.49 EIS analizi- Nyquist grafiği, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHTFSI/PC}$ elektrolit, -40°C



Şekil 5.50 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_3\text{NHTFSI/PC}$ elektrolit -40°C 'de, 0.5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.51 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma

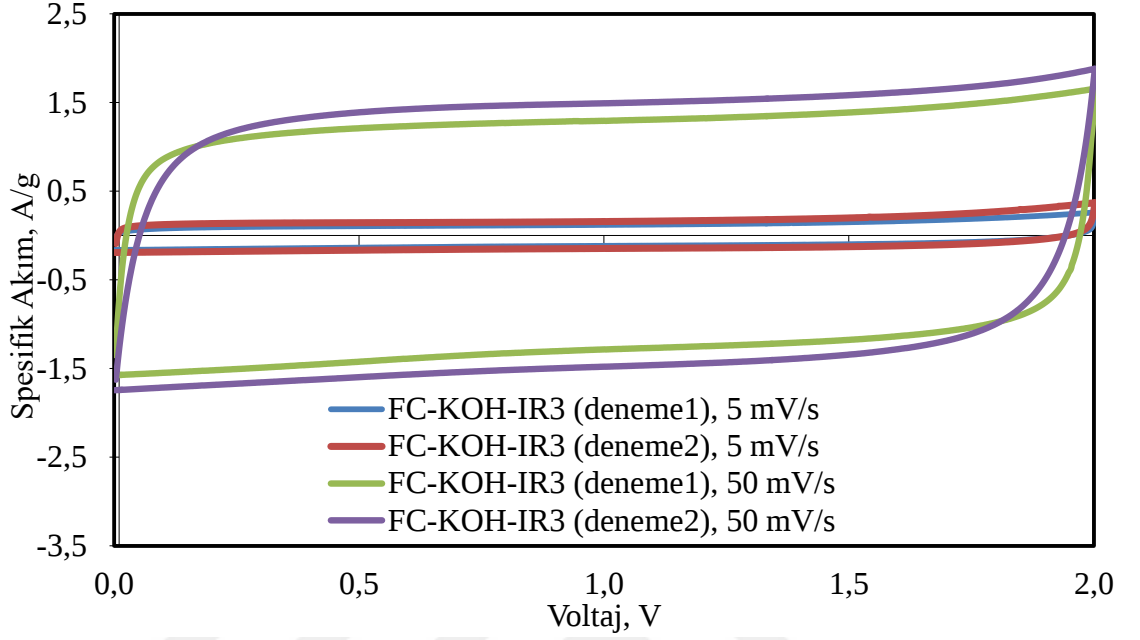
5.3.1.3 FC-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 80 °C sıcaklıktaki performans testleri

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC, 1 M Et₃NHPF₆/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

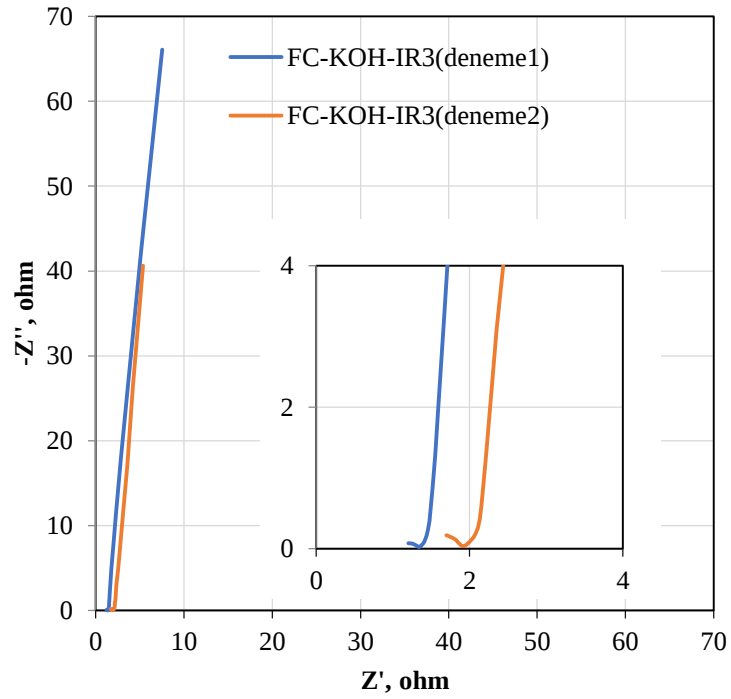
5.3.1.3.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. CV analizleri yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir redoks piki içermemekle birlikte, oldukça kapasitif dörtgensel davranış sergilemiştir. Tekrarlı 2 deney benzer sonuçlar göstermiştir (Şekil 5.52). EIS Nyquist grafikleri de CV analizlerini destekler niteliktedir (Şekil 5.53). Yüksek frekans bölgesinde yarım daire çapı oldukça düşük elde edilmiştir, yük transferinin başarıyla gerçekleştiği ve temas dirençlerinin etkin olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Özellikle düşük frekans bölgesinde neredeyse y eksenine paralel dik

bir eğri elde edilmiştir. Bu da iyon difüzyonunun başarılı olduğu ideal kapasitif davranışa atfedilmektedir.



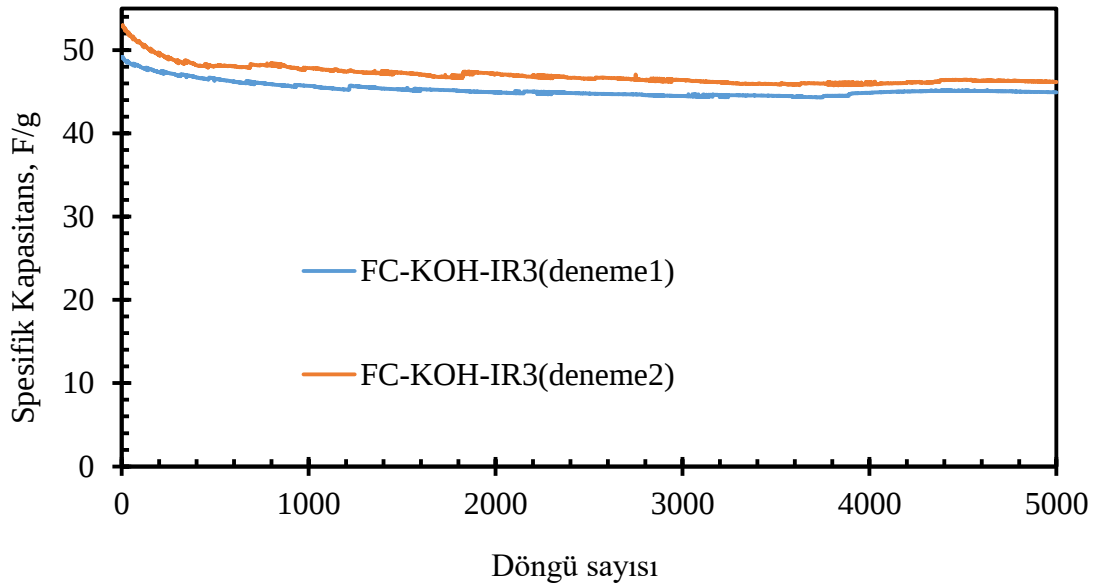
Şekil 5.52 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 80 °C



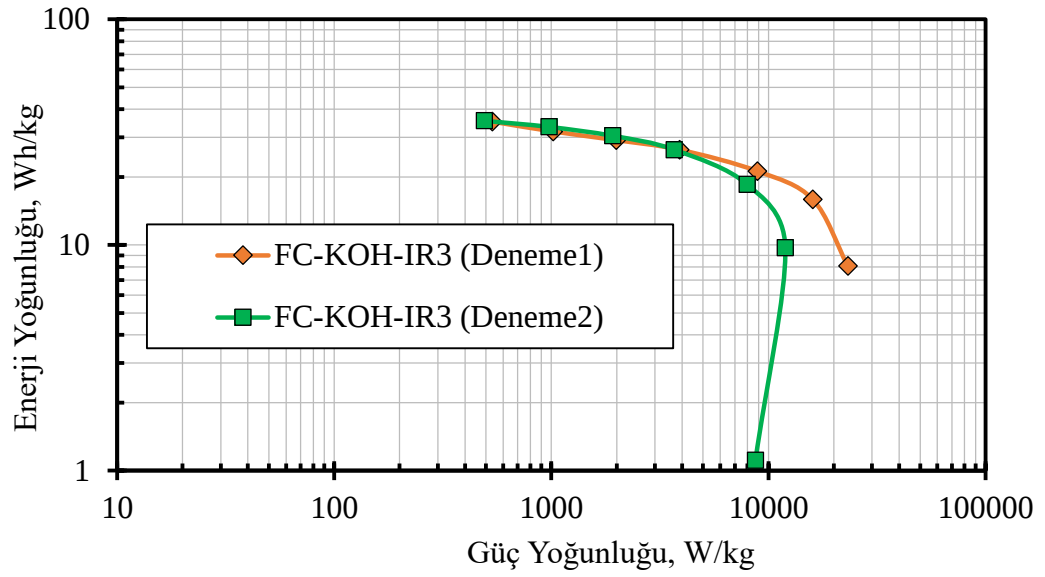
Şekil 5.53 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 80 °C

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.54). Hazırlanan paketlerin 80 °C sıcaklıkta kapasitans değişimleri karşılaştırılmıştır. Süperkapasitör 5000 döngü sonunda, deneme 1 kapasitansını yaklaşık % 91 oranında korurken deneme 2 ise % 87 oranında korumuştur.

Enerji ve güç yoğunluklarını ifade eden Ragone diyagramı Şekil 5.55’de verilmiştir. Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj verileri ile hesaplana değerler yardımıyla Ragone diyagramı çizilmiştir (Şekil 5.55). Hazırlanan iki hücre için de 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Genel anlamda süperkapasitörler için beklenen enerji yoğunluğu 10^{-1} -10 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 10^2 - 10^4 W/kg’dır (Sharma ve Chand 2023). Gerçekleştirilen testlerden elde edilen enerji ve güç yoğunlukları süperkapasitör limitleri içerisindeydir.



Şekil 5.54 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 80 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık

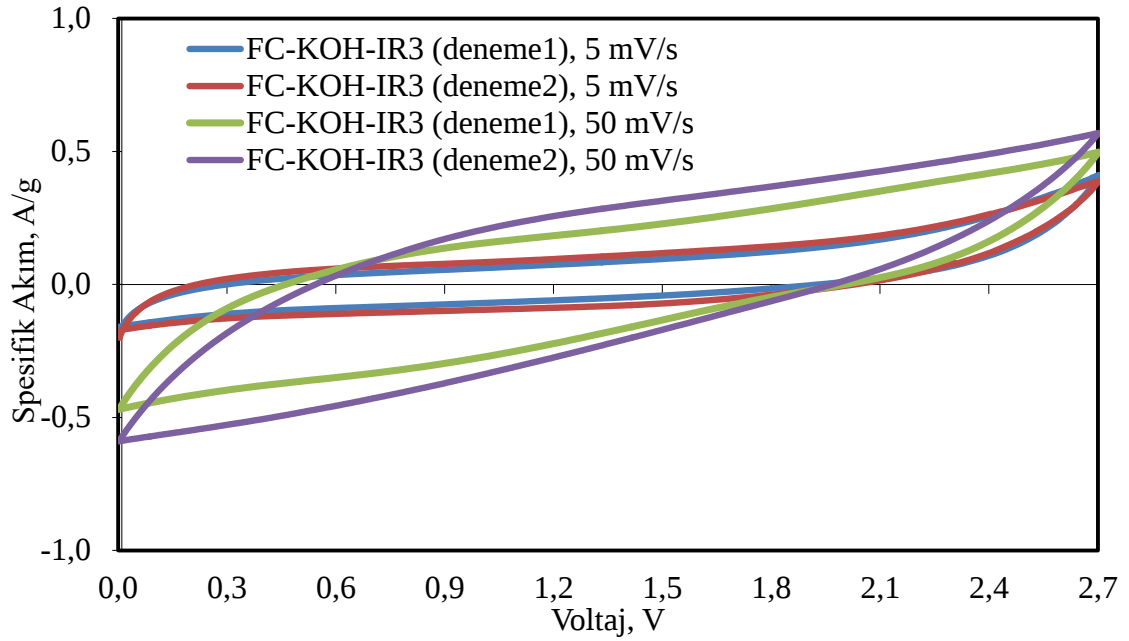


Şekil 5.55 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma

5.3.1.3.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

1 M Et₃NHBF₄/PC organik elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları tekrarlı 2 deneyle değerlendirilmiştir. İlk olarak CV analizleri yapılmıştır (Şekil 5.56). Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlikteki artışla birlikte 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılan örnekte olduğu gibi dörtgensel kapasitif davranışın belirgin olması beklenmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda hücrede gerçekleşen elektrolit ayrışması, gaz çıkışı, elektrot bozulması gibi durumlar sistemde direnç yaratarak CV eğrilerinden açısız kaymalara neden olabilmektedir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006, Fletcher vd. 2010). CV analizleri yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir redoks piki içermemektedir.

1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.57). Nyquist grafikleri incelendiğinde her iki örnekte de yüksek frekans bölgesinde belirgin yarım daire çapı görülmüştür.



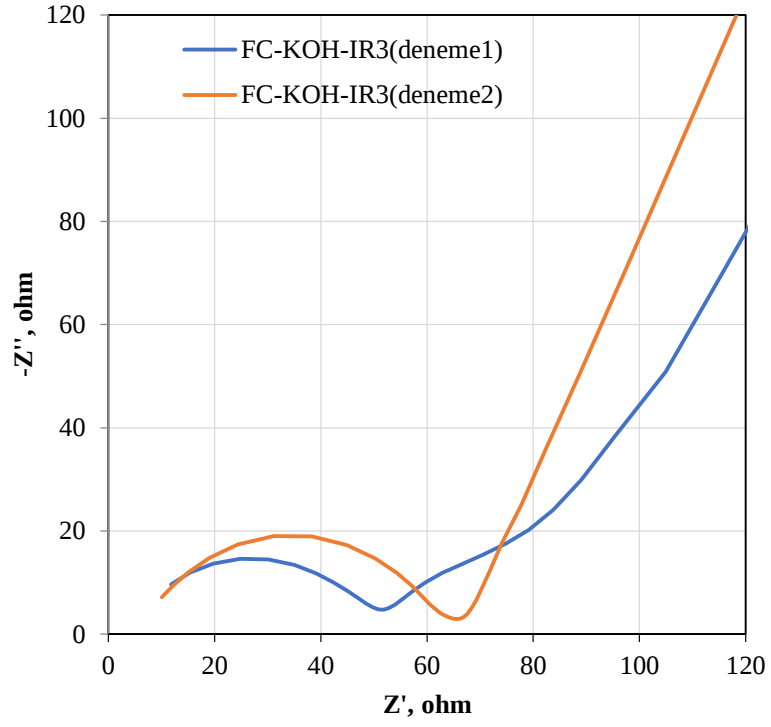
Şekil 5.56 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit, 80 °C

Daha önce de belirtildiği üzere R_{int} iç direnci temsil eden bu direnç adsorpsiyon (R_{ads}) ve yük transfer/temas dirençlerini (R_{ct}) içermektedir (Lei vd. 2013, Xu vd. 2019). Yüksek sıcaklıkta yapılan analizlerde azalan viskozite ve artan iyon hareketliliği ile yük transfer dirençlerinde azalma beklenirken 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan bu örnekte dirençlerde artış görülmesi olası elektrolit bozulması ile ilişkilendirilmiştir. Elektrolitlere bağlı olarak bu malzemede elde edilen sonuçlar 5.3.1.4 başlığı altında detaylı olarak değerlendirilecektir. Yapılan çalışmada MODEL-6'nın uygun devre modeli olduğu belirlenmiştir, grafik verileri ile model verileri birbirini destekler niteliktedir.

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.58). Deneme 1 kapasitansı 5000 döngü sonunda %51 korurken, deneme 2 %94 oranında korumuştur. Deneme 1 ve Deneme 2'nin döngü davranışları benzerdir. Deneme 1'de görülen difüzyon direncinin yansıması olarak düşük performans görüldüğü, bu sonucun paketleme, serim vb. rastgele bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak elde edilen kapasitans değerlerinin 25 °C (25

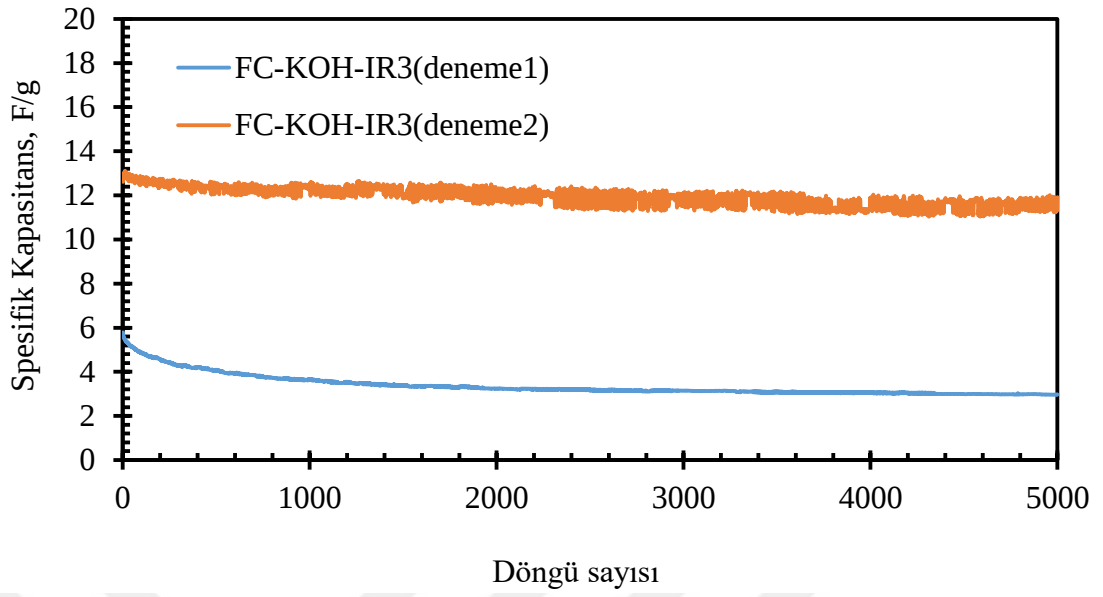
F/g) ve -40 °C (15 F/g) altında kalması yüksek sıcaklık ve voltajın etkisiyle hücre içinde bozulmalar şeklinde yorumlanmıştır.

Sıcaklık ve voltaj ayrışma reaksiyonları için önemli parametrelerdir, aşırı çalışma koşullarının elektrolit bozulmasını hızlandırdığı bilinmektedir (Pamete vd. 2023, Wuamprakhon vd. 2024). Çalışmalar propilen karbonatın yüksek voltaj altında ayrışma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Bu da hem tehlikeli gazların hem de sıvı yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere iyonik sıvılarla çalışılan sistemlerde su varlığı ayrışma reaksiyonlarını kataliz etmektedir, elektrokimyasal cihazların kararlılığı ve çevrim ömrü üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle 100 ppm'den fazla su içermemelidir. Bahsedilen su içeriği elektrolit sentezinden artık kalan su ve/veya higroskopik yapıya sahip elektrolitin nem tutmasından kaynaklanabilmektedir. Suyun ayrışması ile başlayan süreç (H_2 ve OH^- oluşumu), PC bozulmasıyla oluşan propilen glikolün H_2O veya OH^- ile reaksiyona girerek CO_2 gazının açığa çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplarının oksitlenmesi de CO_2 gazının açığa çıkmasına neden olmaktadır (Wuamprakhon vd. 2024). Yapılan çalışmalar elektrolit bozulması ve yan ürünlerin performansı uzun döngü kararlılığını olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir. Bu nedenledir ki ticari süperkapasitörlerin yapımı genellikle nem kirliliğini önlemek için glove-box içinde inert (argon, nitrojen) ortamında gerçekleştirilmektedir (Lakshmi ve Vedhanarayanan 2023).

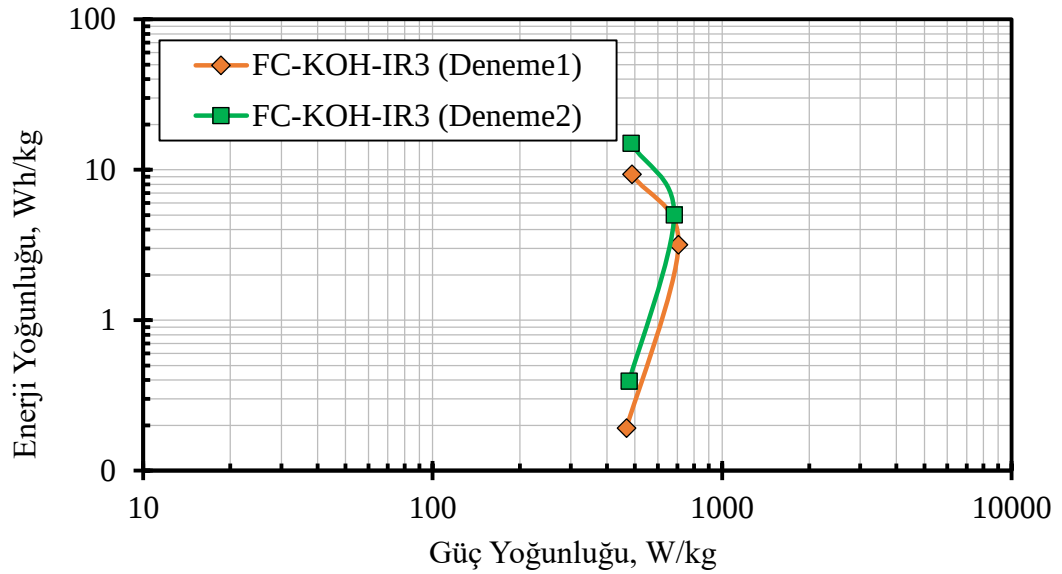


Şekil 5.57 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C

Hazırlanan paketlerin 80 °C sıcaklıkta kapasitans değişimleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen enerji ve güç yoğunlukları Şekil 5.59'da Ragone diyagramında verilmiştir. Enerji ve güç yoğunlukları düşük olmakla birlikte süperkapasitör limitleri içerisinde.



Şekil 5.58 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 80 °C’de, 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık

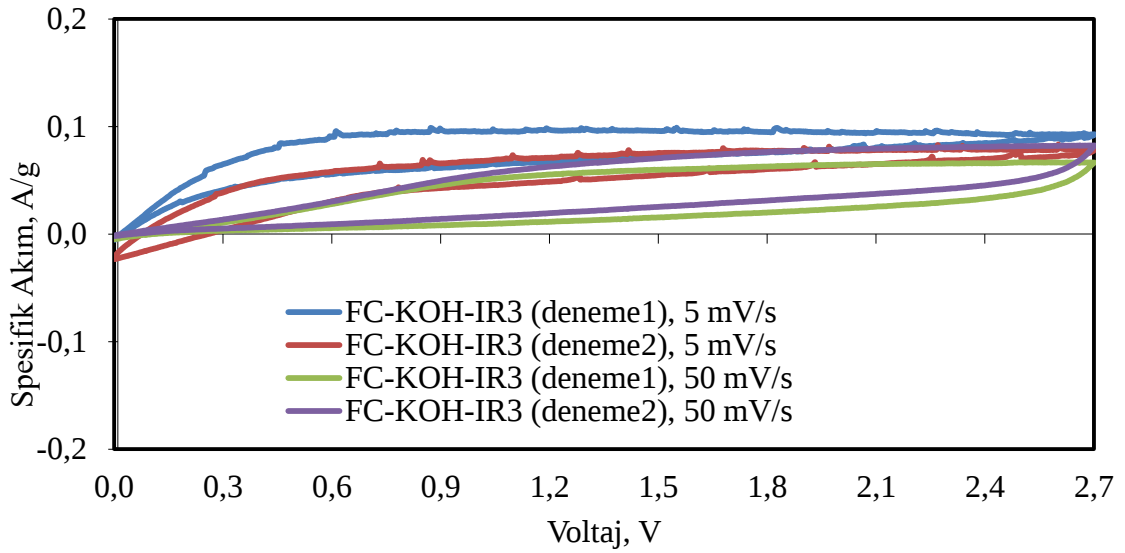


Şekil 5.59 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma

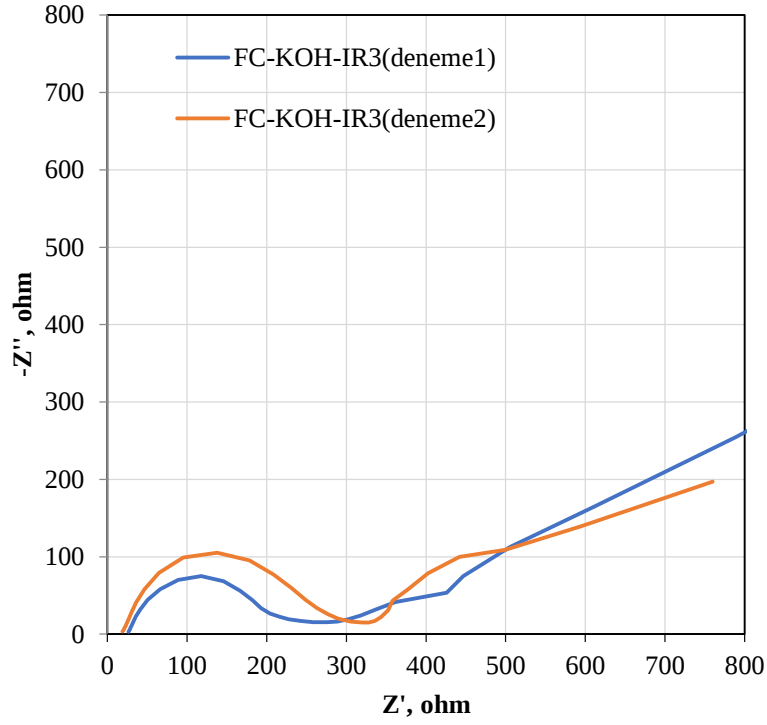
5.3.1.3.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

1 M Et₃NHPF₆/PC organik elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları tekrarlı 2 deneyle değerlendirilmiştir. İlk

olarak CV analizleri yapılmıştır (Şekil 5.60). Erişilen akım yoğunlukları nispeten düşük olsa da dörtgensel kapasitif sergilemişlerdir. 5 mV/s tarama hızında titreşim görülmüştür. Gamry Instrument uygulama notlarında düşük tarama hızlarında, EDLC için CV’de ölçülen akımların küçülmesi ile sinyal-gürültü oranının azaldığı ve CV’yi enstrüman gürültüsüne (şebeke uğultusu, amplifikatör gürültüsü) karşı daha hassas hale getirdiği belirtilmiştir. Ayrıca, elektrot yığnında gevşek temas veya mikro ölçekli elektrot yeniden ıslatma gibi aralıklı olaylar, Faradik/kapasitif akımlar küçük olduğunda (yani düşük tarama hızlarında) en belirgin olan sivri uçlar veya titreşim benzeri dalgalanmalar üretebileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 5.60 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit, 80 °C



Şekil 5.61 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C

1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.61). Nyquist grafiklerinde düşük frekans bölgesinde daha az veya daha çok dik görülen düz çizgi EDLC davranışının etkisinden kaynaklanmaktadır, eğer x eksenine doğru eğimli görülürse çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir, özetle gözenekler içerisinde iyon difüzyonuna büyük bir direnç olduğunun göstergesidir (Yoo vd. 2014, Bandara vd. 2024). Buradaki direncin oldukça viskoz olan Et_3NHPF_6 elektrolitinden kaynaklandığı düşünülmektedir, daha önce de belirtildiği gibi PC içerisinde çözünme değil dağılma gerçekleştiği değerlendirilmektedir. Oldukça belirgin olan yüksek frekans bölgesindeki yarım daire çapı ise elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine transfer direncine atfedilmiştir. Oda şartlarında gerçekleşen deneylerde vurgulandığı üzere elde edilen sonuçlara PF_6^- ayrışmasının da etkili olabileceği

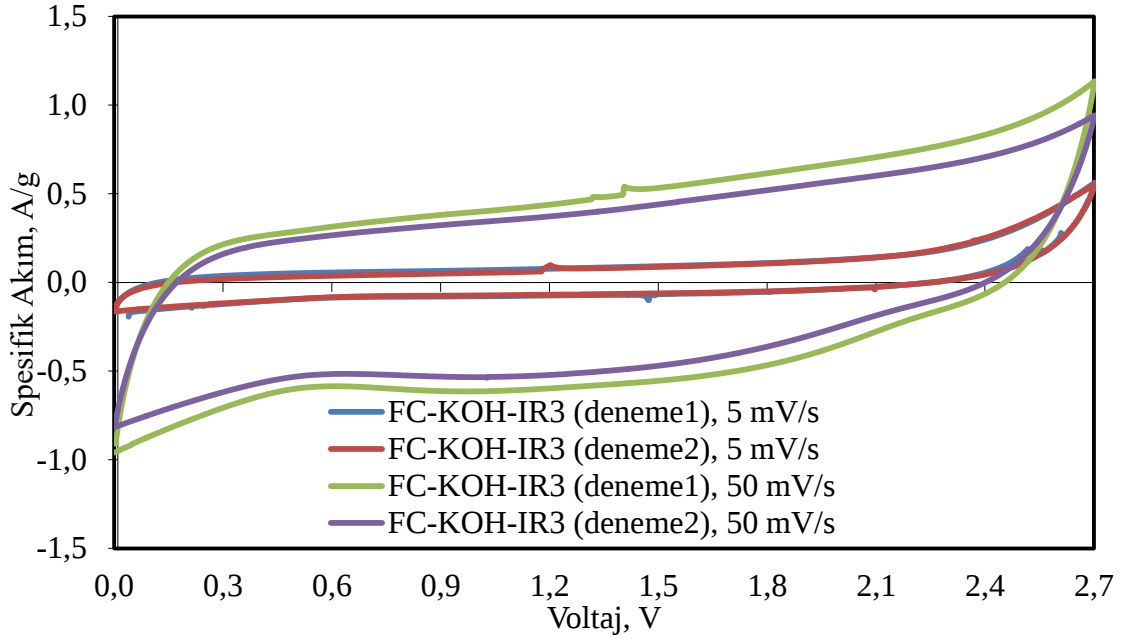
değerlendirilmektedir. Hücreyi temsil eden devre modeli MODEL-6 olarak belirlenmiştir.

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılamamıştır, kullanılan elektrolitle hiçbir akım yoğunluğunda şarj/deşarj prosesi gerçekleştirilememiştir. EIS Nyquist grafiğinde görülen hücreye ait dirençler şarj/deşarj prosesinin gerçekleşmemesini destekler niteliktedir. Özellikle düşük frekans bölgesinde görülen düz x eksenine doğru eğimli olursa çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir. Özetle gözenekler içerisinde iyon difüzyonuna büyük bir direnç olduğunun göstergesidir. 25 C°'de gerçekleştirilen analizler yorumlanırken belirtildiği üzere elektrolitin su içeriğinin tetiklediği PF_6^- iyonu hidrolizinin yüksek sıcaklıktan da etkilendiği değerlendirilmektedir.

5.3.1.3.4 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit

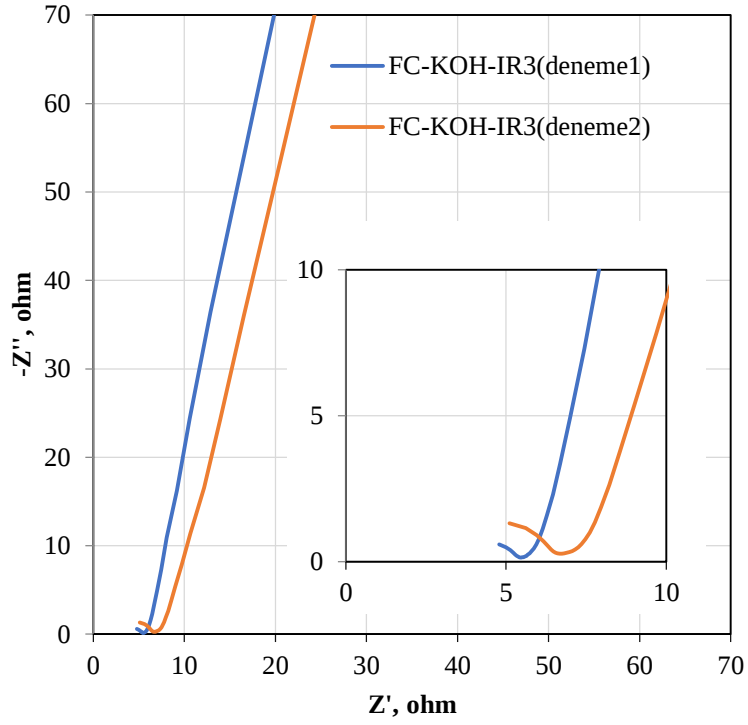
1 M Et₃NHTFSI/PC organik elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları tekrarlı 2 deneyle değerlendirilmiştir. İlk olarak CV analizleri yapılmıştır (Şekil 5.62). Örnekler düşük ve yüksek tarama hızlarında dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir. CV analizleri yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir redoks piki içermemektedir.

1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.63). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir. Bu da iyon difüzyonunun başarılı olduğu ideal kapasitif davranışa atfedilmektedir. Yüksek frekans bölgesinde tamamlanmamış yarım daire (ark) gözlemlenmiştir. Gözenekli, pürüzlü bir elektrot yüzeyinde sabit faz elemanının (CPE) varlığı nedeniyle bir ark yarım dairenin yerini alabilmektedir (Ma vd. 2018). Hücre için yapılan devre modeli çalışmasında MODEL-2'nin uygun olduğu belirlenmiştir, bu modelin CPE devre elemanı içermesi de Nyquist grafiğini destekler niteliktedir.



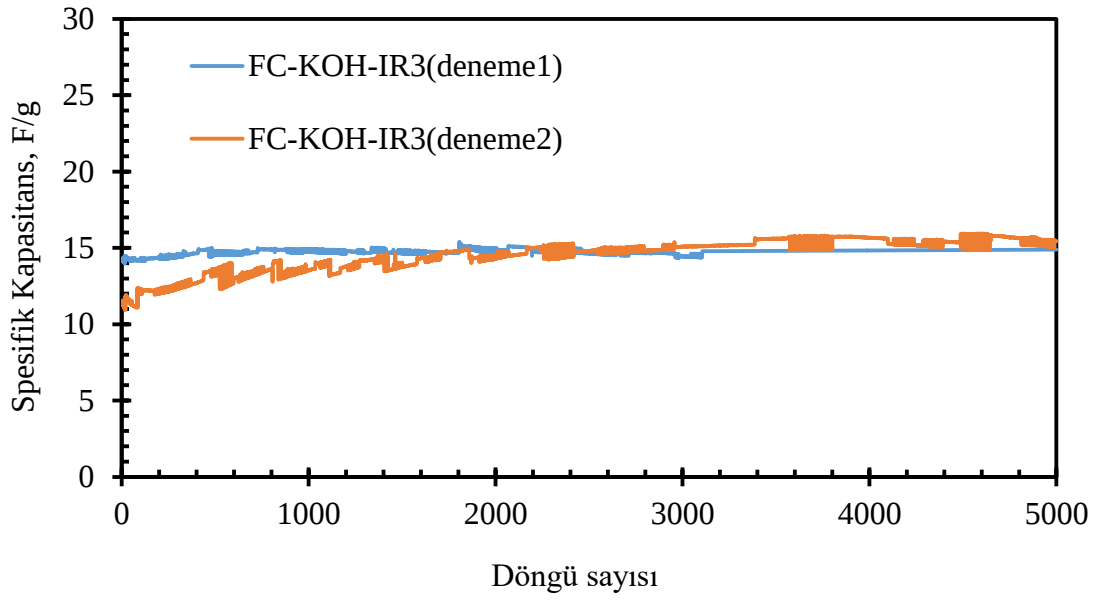
Şekil 5.62 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit, 80 °C

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.64). Deneme 1 ve 2 benzer davranış sergilemiş ve 5000 döngü sonunda kapasitansı %100 oranda korumuştur. Hücreler ortalama 15 F/g spesifik kapasitansa sahiptir, düşük kapasitans değerlerinin elektrolit iyon boyutunun büyük olması kaynaklı sınırlı iyon difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözünmüş iyon çapı Et₄N⁺ için 0.7 nm, Et₃HN⁺ için 0.62 nm olarak paylaşılmıştır, iyon çapı ile mikrogözenek ilişkisinin limitleyici olduğu değerlendirilmektedir. Çözünmüş iyon çapı 0.85 nm olan TFSI⁻ anyonu için yüksek sıcaklığa rağmen mikrogözeneklerin sınırlayıcı olduğu düşünülmektedir.

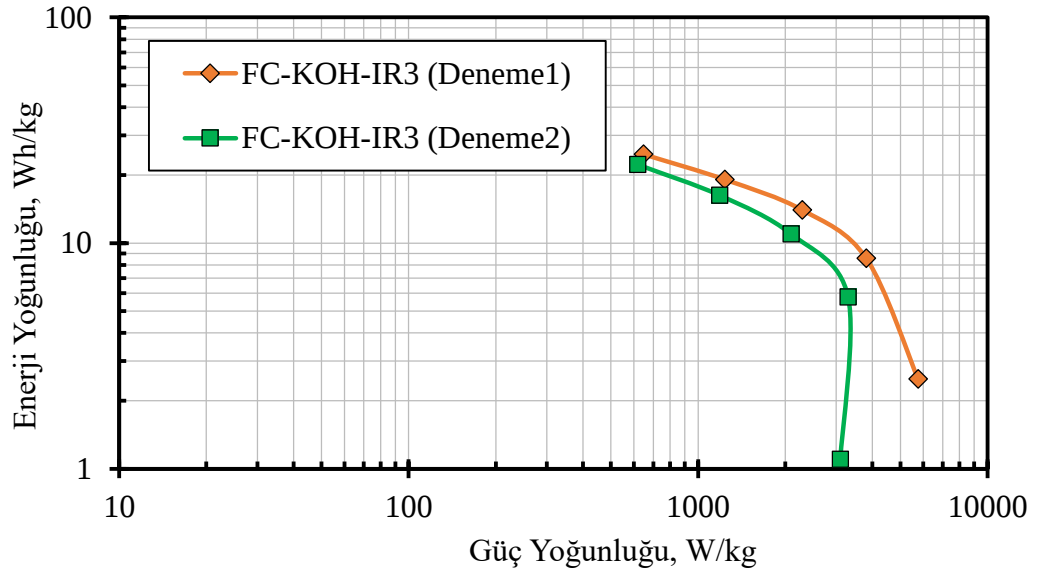


Şekil 5.63 EIS analizi- Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit, 80 °C

Elde edilen enerji ve güç yoğunluklarını gösteren Ragone diyagramı Şekil 5.65'te verilmiştir. Hazırlanan iki hücre için de 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Süperkapasitör limitleri dahilinde enerji ve güç yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.64 GCD analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit 80 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.65 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma

5.3.1.4 FC-KOH-IR3 Aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler için genel karşılaştırma

Tezin bu bölümünde yapılacak karşılaştırmalı analizler aktif karbonun aynı olması nedeniyle değişen parametre olan elektrolit çerçevesinde değerlendirilecektir. Elektrolit

iyonlarının iyon çapları ve iletkenlikleri performansı belirleyici karakteristik özellikleri olacaktır. Yüksek ve düşük sıcaklık performansları için termal kararlılıkları belirleyici olacaktır.

Kullanılan elektrolitlerin oda şartlarında ölçülen iyonik iletkenliklerinin sıralaması 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ > 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ > 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ > 1 M $\text{Et}_3\text{NTFSI}/\text{PC}$ şeklindedir. Değerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

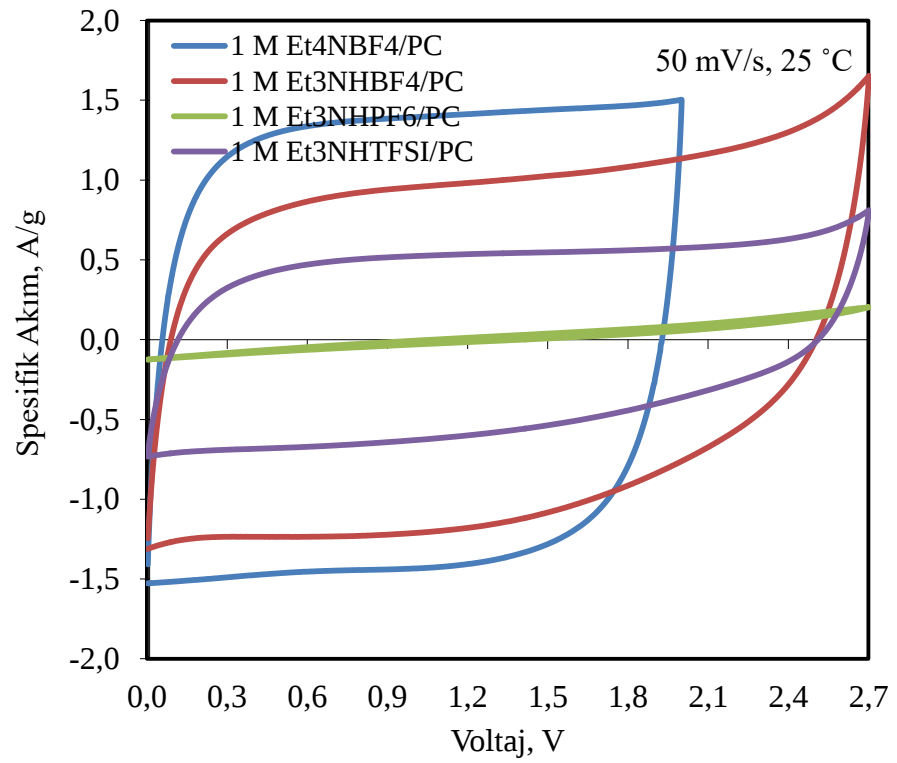
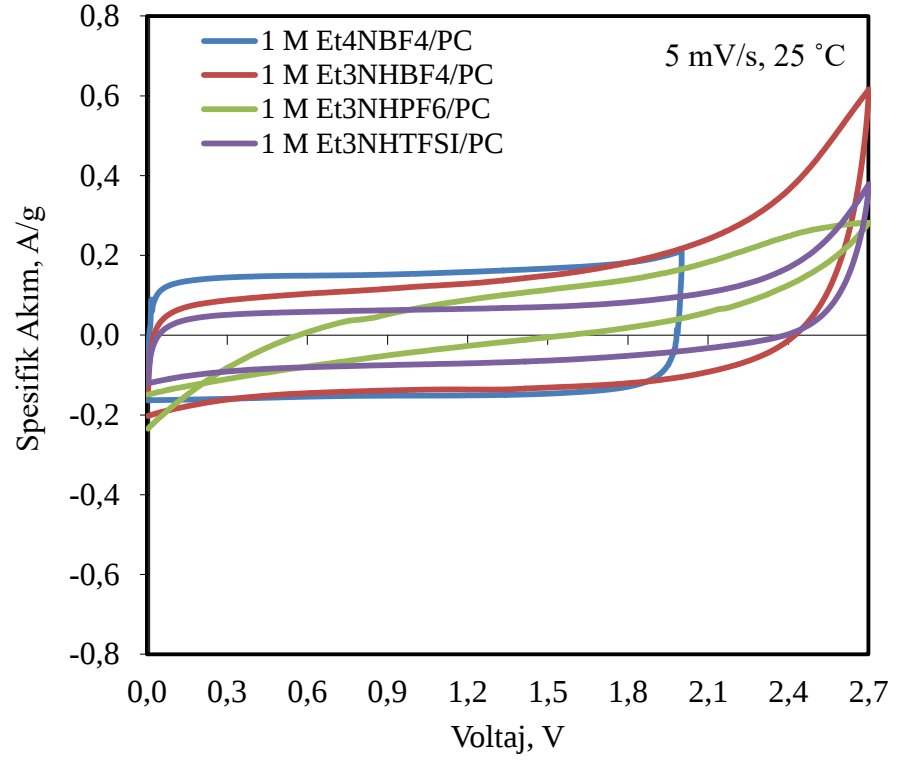
FC-KOH-IR3 aktif karbonu gözenek boyut dağımı incelendiğinde cihaz sınırlamaları nedeniyle 1 nm altındaki gözenekler görünmemektedir. Ancak oranı bilinmemekle birlikte 1.16 nm’de görülen şiddetli pik 1 nm altı gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Literatür çalışmalarından referans alınan iyon çapları ve çözünmüş iyon çapları 1 nm altında görünmektedir. Katyon iyon çapları büyüklük sıralaması $\text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Et}_3\text{NH}^+$, anyon iyon çapı büyüklük sıralaması $\text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ şeklindedir. Çözünmüş katyon çaplarının büyüklük sıralaması yine $\text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Et}_3\text{NH}^+$, çözünmüş anyon çapları büyüklük sıralaması ise $\text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ şeklindedir. Çizelge 2.3’te iyon çapları paylaşılmıştır. Ancak farklı kaynaklar ise çözünmüş iyon çaplarının genellikle 1 nm üzerinde olduğunu belirtmektedir (Simon ve Gogotsi 2008).

Genel karşılaştırma için her elektrolitin en iyi performans gösteren denemesi kullanılmıştır. FC-KOH-IR3 aktif karbonu ile 25 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.66). 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilen analizlerde 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit dışındaki elektrolitlerle hazırlanan hücrelerin hepsi dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir. En yüksek akım yoğunluklarına erişen hücreler sentez elektrolit olan 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ kullanılan hücreler olmuştur. En iyi dörtgensel kapasitif davranış gösteren ticari elektrolit 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan hücre ile karşılaştırıldığında umut vaat edici olduğu değerlendirilmektedir.

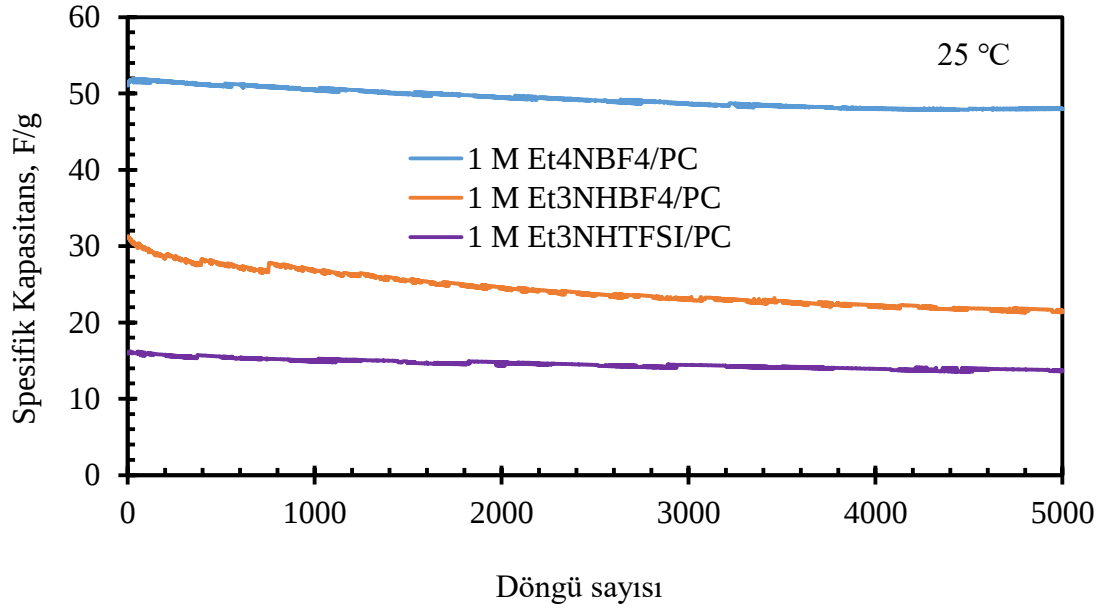
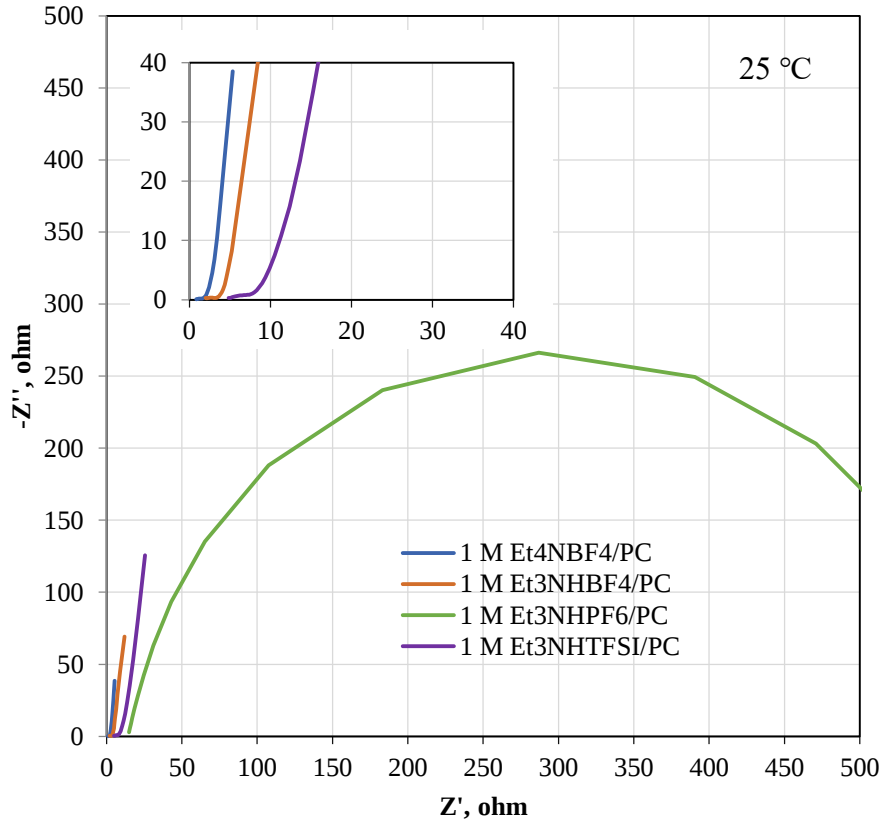
25 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.67’de verilmiştir. 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücrelerde oldukça büyük yarı daire çapı görülmüştür. İletkenliğinin 1 M $\text{Et}_3\text{NHTFSI}/\text{PC}$ elektrolitten

yüksek ve PF_6^- iyon çapının küçük olmasına rağmen karşılaşılan direnç elektrolit bozulmasına işaret etmektedir. Yüksek frekans bölgesinde yarım daire çapının x eksenini kestiği noktada görülen R_{ES} dirençleri temelde elektrolit direncini ve iletkenliğini temsil etmektedir. Görülen R_{ES} değerleri iletkenlikleri ile tutarlıdır. Kullanılan elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyinden gözeneklere erişemediğinin göstergesidir. Şarj/deşarj verileri 5 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir. Önceki bölümde detaylı açıklandığı üzere artık suyun katalizi PF_6^- ayrışmasının performansı olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir. Uzun döngü performansları karşılaştırıldığında ise en iyi performans ve kararlılığı 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan hücre göstermiştir. Bu elektrolite en yakın performans gösteren elektrolit olan 1 M $\text{Et}_3\text{NHBf}_4/\text{PC}$, ticari elektrolitin % 40 altında performans sergilemiştir. Yaşanan performans kayıplarının elektrolitin su içeriğinden veya hücre hazırlama sırasında tutulan nemden kaynaklı, ilave olarak da 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 'ün daha yüksek iletkenliğe sahip olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.

FC-KOH-IR3 aktif karbonu ile $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.68). 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilen analizlerde $1\text{ M Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit dışındaki elektrolitlerle hazırlanan hücrelerin hepsinden kapasitif davranış sergileyen CV verisi elde edilebilmiştir. Ancak açısız kaymalar görülmüştür. Önceki bölümde de açıklandığı üzere düşük sıcaklıkta viskozite artışı ve iyon difüzyon sınırlamaları ile ilişkilendirilmektedir. Açısız kaymalara rağmen en yüksek akım çekilen hücre $1\text{ M Et}_3\text{NHBf}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan olmuştur. $1\text{ M Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücrede iyon transferinin gerçekleşmediği EIS analizi ile de kanıtlanmıştır.



Şekil 5.66 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C



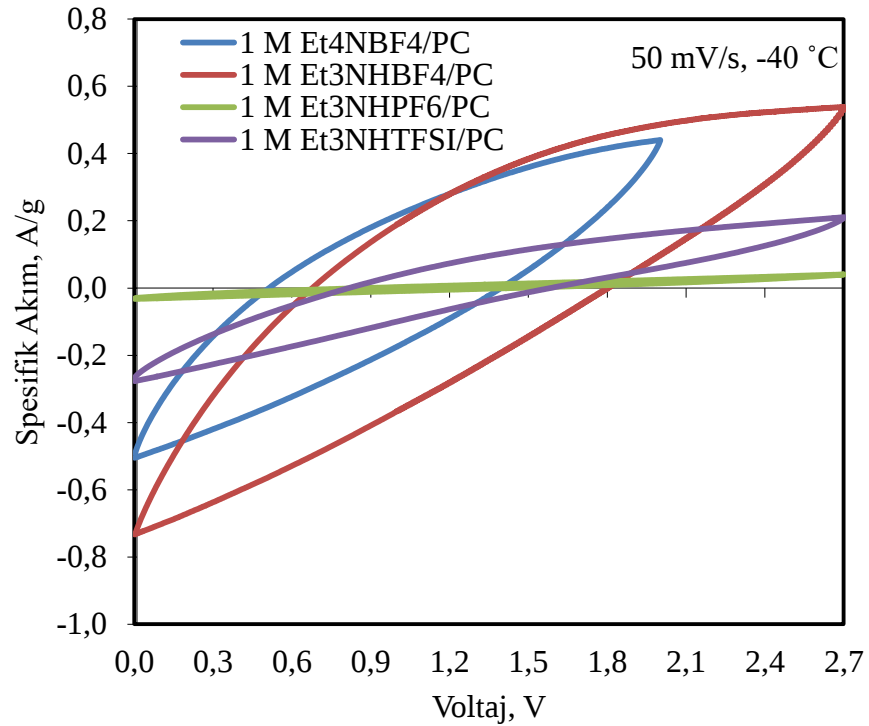
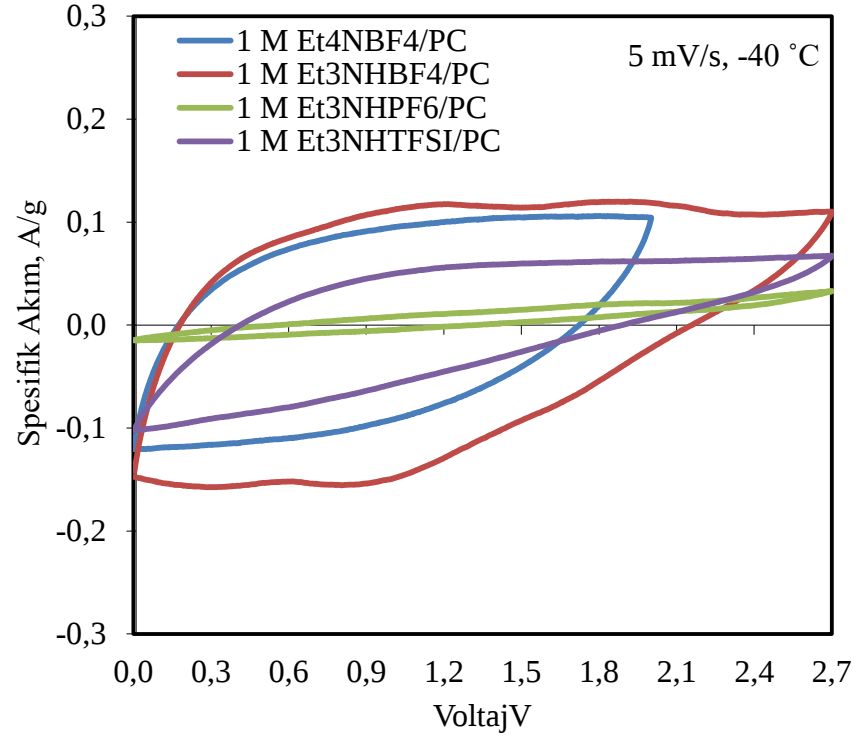
Şekil 5.67 FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi (5 A/g), 25 °C

-40 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.69’da verilmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit kullanılan hücrede elektrolit iyonları gözeneklere eşit şekilde erişmediği için mükemmel bir yarım daire yerine çökük/kısmi bir yarım daire görölmüştür. İyon difüzyonu yavaşsa (viskoz iyonik sıvılar, düşük sıcaklıklı elektrolitler vb.), Warburg kuyruğuna dönüşmeden önce yalnızca bir yarım dairenin başlangıcı olarak görülebilmektedir. Diğer 3 elektrolit ile hazırlanan hücrelerin Nyquist grafiklerinden neredeyse aynı R_{ES} değerleri elde edilmiştir. Farklılıklar yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım daire çaplarında görölmüştür. Yarım daire çapı temelde elektrolit iyonları ile elektrot yüzeyi arasında oluşan arayüz direncidir. En düşük dirençleri 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücre göstermiştir. Şarj/deşarj verileri 5 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Çözünmüş anyon ve katon iyon çapları değerlendirildiğinde en düşük çaplara Et₃NH⁺ ve BF₄⁻ sahiptir.

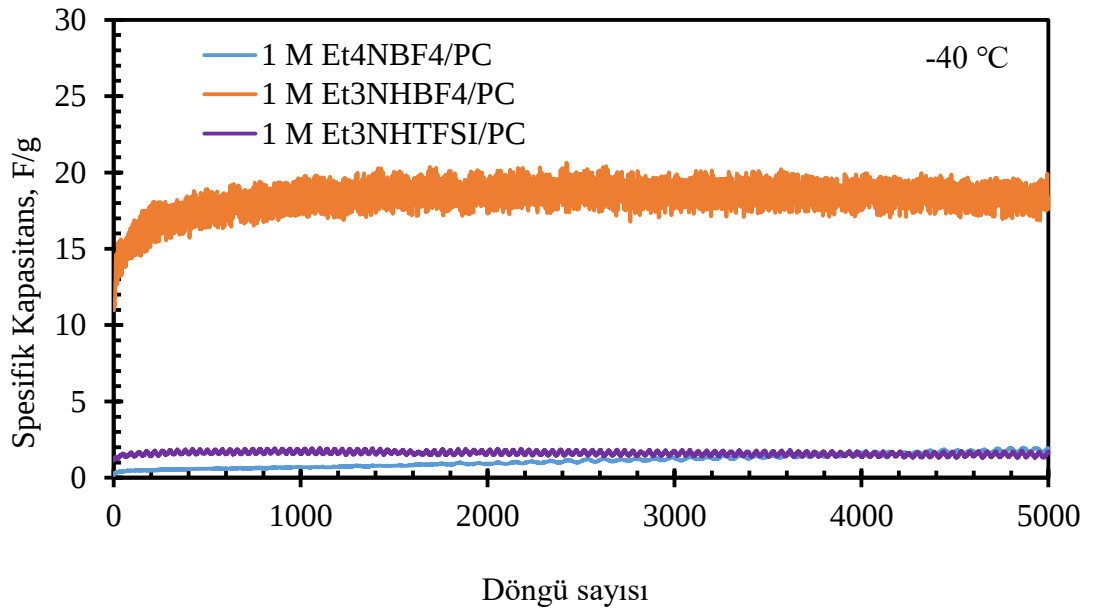
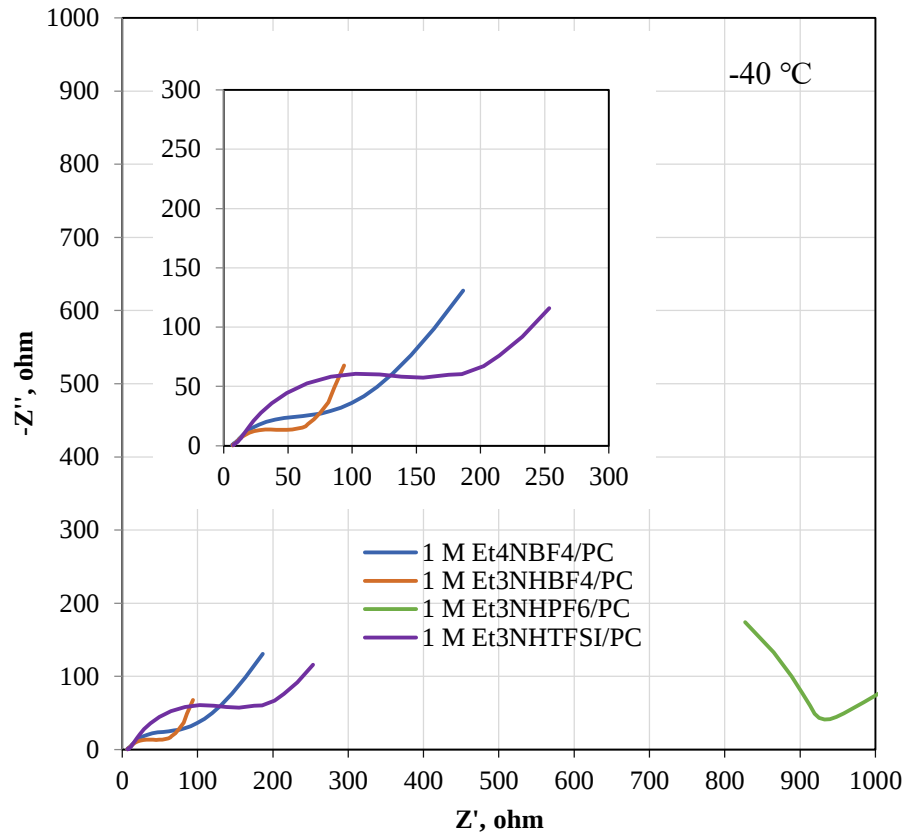
EIS analizlerinin sonuçları GCD analizlerine yansımıştır. Çözünmüş iyon çapı Et₄N⁺ için 0.7 nm, Et₃HN⁺ için 0.62 nm olarak paylaşılmıştır, olukça zorlu bir sıcaklık olan -40 °C’de iyon çapı ile mikrogözenek ilişkisinin limitleyici olduğu değerlendirilmektedir. TFSI⁻ anyonu 0.85 nm ile en yüksek çözünmüş iyon çapına sahiptir ve uzun döngü performansına sınırlı iyon difüzyonu olarak yansımıştır. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücre dışındakiler oldukça düşük spesifik kapasitans değerleri göstermiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit -40 °C sıcaklık uygulamaları için umut vaat edicidir.

FC-KOH-IR3 aktif karbonu ile 80 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.70). 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilen analizlerde 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit dışındaki elektrolitlerle hazırlanan hücrelerin hepsinden CV verisi elde edilebilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi sıcaklık ve voltaj ayrışma reaksiyonları için kritik parametrelerdir, 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile yüksek sıcaklıkta da çalışılamaması öngörölen bir durum olarak değerlendirilmiştir. En yüksek

akım yoğunluğu erişimini ve dörtgensel kapasitif davranışı ticari elektrolit 1 M Et₄NBF₄/PC ile hazırlanan hücre göstermiştir.



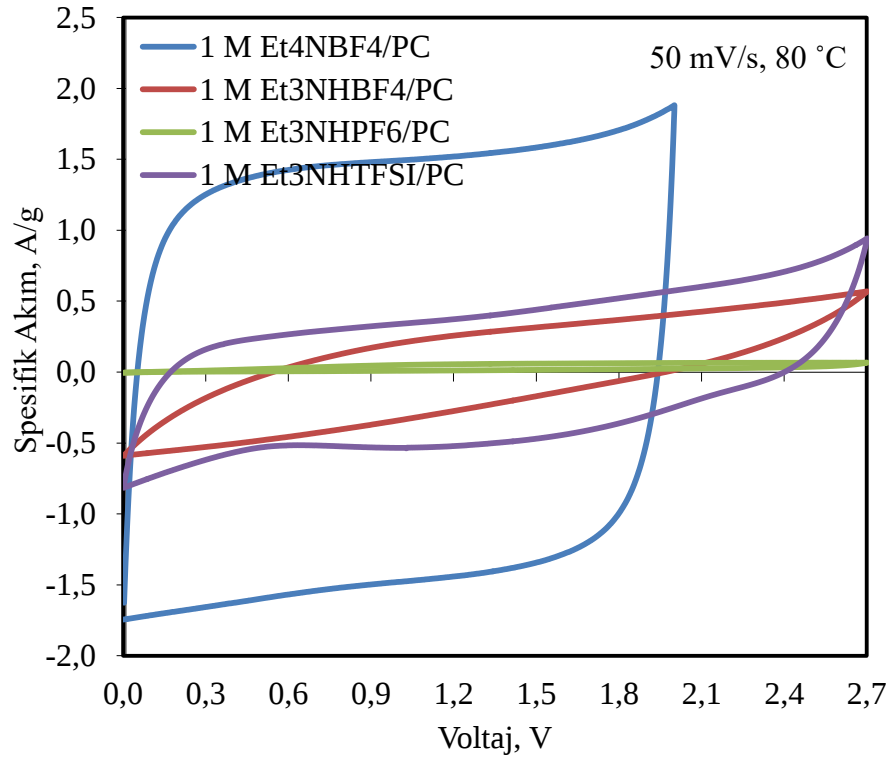
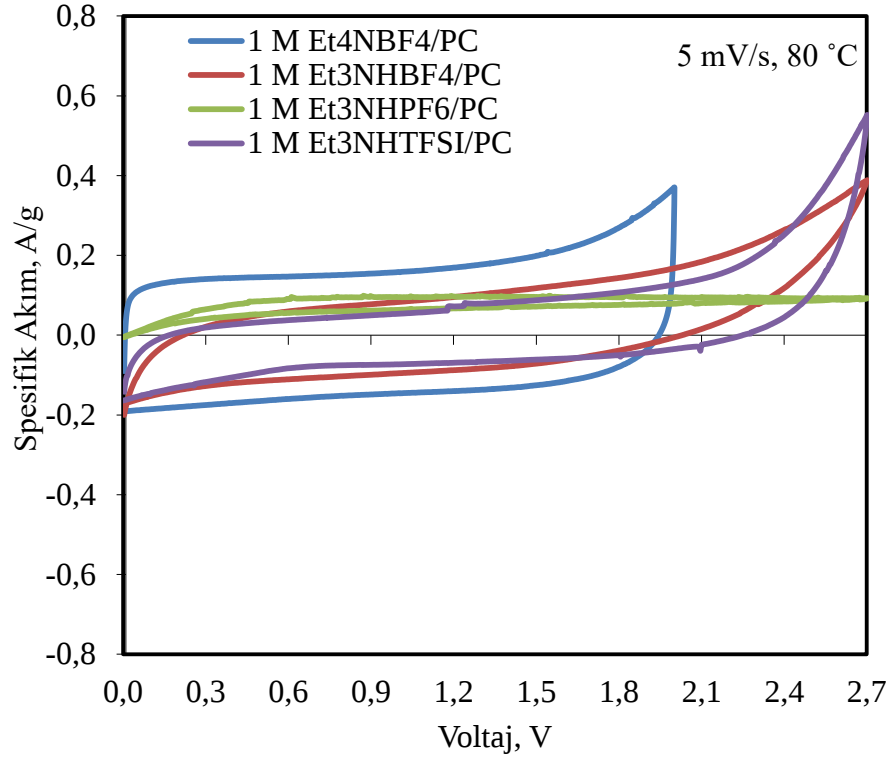
Şekil 5.68 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C



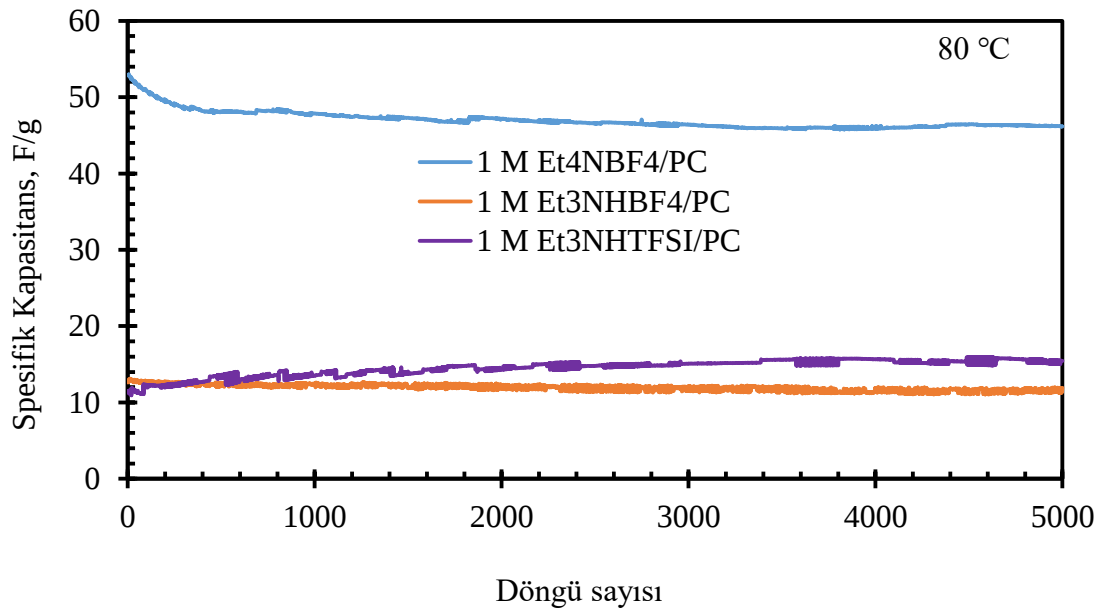
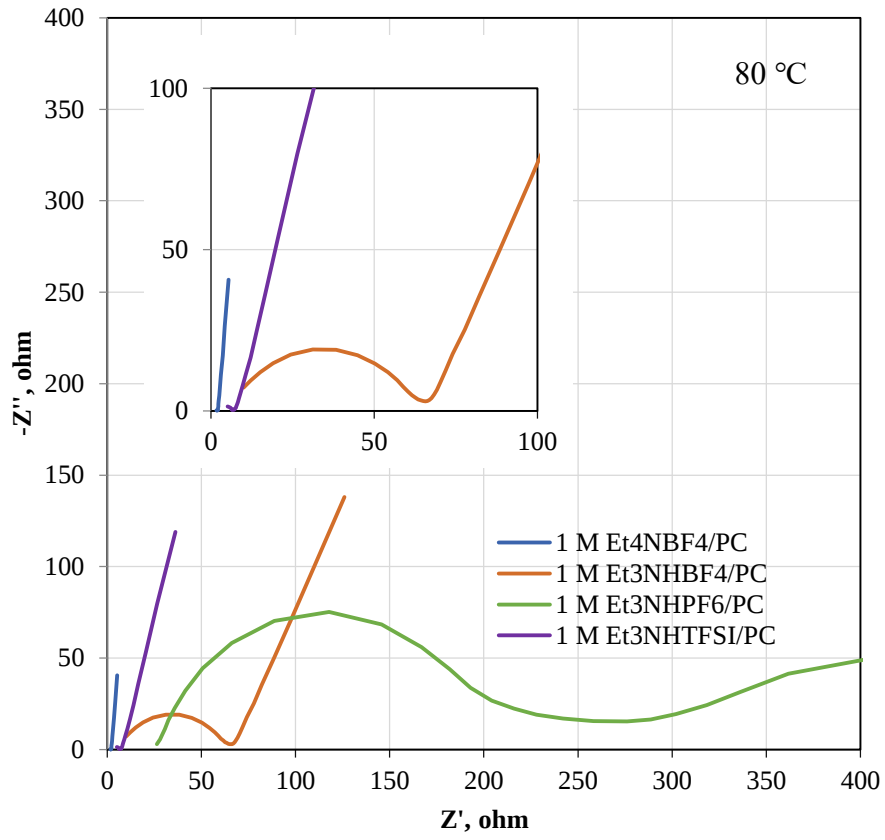
Şekil 5.69 FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD Analizi (1 A/g), 1 M Et₃NHTFSI/PC için 0.5 A/g, -40 °C

80 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.71’da verilmiştir. EIS ve GCD analizleri CV analizlerinden elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan hücrenin Nyquist grafiği düşük frekans bölgesinde daha az dik görülen düz çizgi EDLC davranışının etkisinden kaynaklanmaktadır, x eksenine doğru eğilim çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir, özetle gözenekler içerisinde iyon difüzyonuna büyük bir direnç olduğunun göstergesidir (Yoo vd. 2014, Bandara vd. 2024). Burada en kritik durum diğer üç elektrolitin davranışının analizlenmesidir. Elektrolitlerin oda şartlarındaki iyonik iletkenlikleri referans alındığında artan sıcaklık ve iyon hareketliliği ile orantılı olarak iletkenliklerin de arttığı değerlendirilmektedir. Nyquist grafiğine göre en yüksek iletkenliğe sahip 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrede en düşük R_{ES} değeri elde edilmiştir, yük transfer ve temas dirençleri görülmemiştir. 1 M Et₃NHTFSI/PC iyonik iletkenliği normal şartlarda 1 M Et₃NHBF₄/PC’den düşük olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta benzer R_{ES} direnci ve düşük frekans bölgesinde çok daha iyi bir ideal kapasitif davranış göstermiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC’de yüksek frekans bölgesinde adsorpsiyon ve transfer dirençlerini içeren iç direnç ve düşük frekans bölgesinde iyon difüzyon direnci görülmüştür, karşılaşılan durum özellikle 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolitinden uzaklaştırılamayan suyun (% 1.4, 14435 ppm) ayrışma ile başlayan elektrolit bozulmalarından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Propilen karbonat bozulması ile ortaya çıkan yan ürünlerin gözenekleri tıkanmasının yanı sıra CO₂ gaz oluşumunun hücreyi şişirerek uzun döngü kararlılığını düşüreceği bilinmektedir (Stettner vd. 2019, Likitchatchawankun vd. 2021)

Şarj/deşarj verileri 5 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir. 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılan hücre uzun döngü performansında 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC kullanılan hücrelerin yaklaşık 4 katı spesifik kapasitans sergilemiştir. En yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra, ticari olmasından kaynaklı safsızlık seviyesinin süperkapasitör uyumlu olmasından dolayı olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 5.70 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C



Şekil 5.71 FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD Analizi (5 A/g), 1 M Et₃NHBF₄/PC için 1 A/g, 80 °C

5.3.2 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan 4 cm² süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları

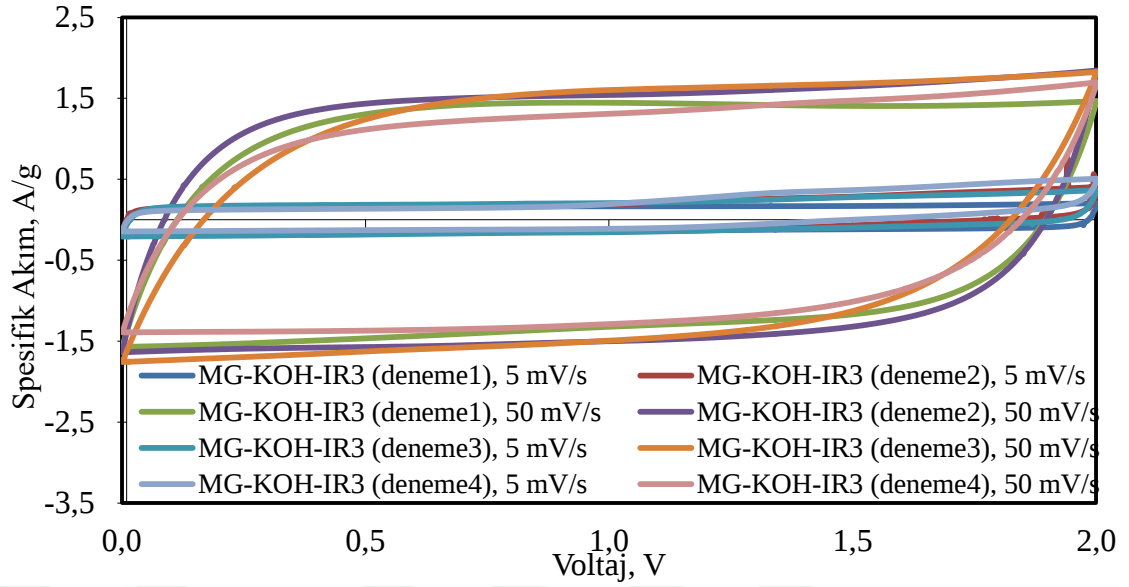
Mengen Linyiti'nden (fosil yakıt kaynağı) üretilen aktif karbonla (3:1 KOH emdirme oranı) hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizlerine yaygın olarak kullanılan 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile 25 °C'de analizi ile başlanmıştır ve tekrarlı 3 deney yapılmıştır. Sonrasında 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile -40 °C ve 80 °C, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler kullanılarak -40 °C, 25 °C ve 80 °C elektrokimyasal performans testleri tekrarlı 2'şer deney ile gerçekleştirilmiştir. İncelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV ve GCD analizleri 1 M Et₄NBF₄/PC için 0-2 V voltaj aralığında, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler için 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır.

5.3.2.1 MG-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 25 °C sıcaklıktaki performans testleri

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

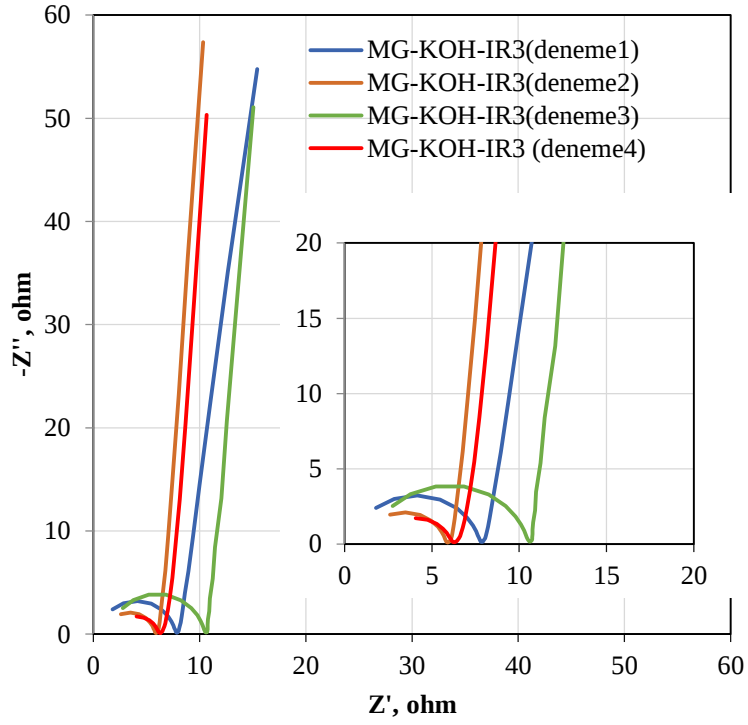
5.3.2.1.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.72). Deneme 4 yeni mass üretim ile hazırlanan elektrotla hazırlanan süperkapasitör sonuçlarıdır. Üretim farklılığının performansa etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bütün örnekler dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir, herhangi bir redoks pikine rastlanmamıştır (Scibioh ve Viswanathan 2020).



Şekil 5.72 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 25 °C

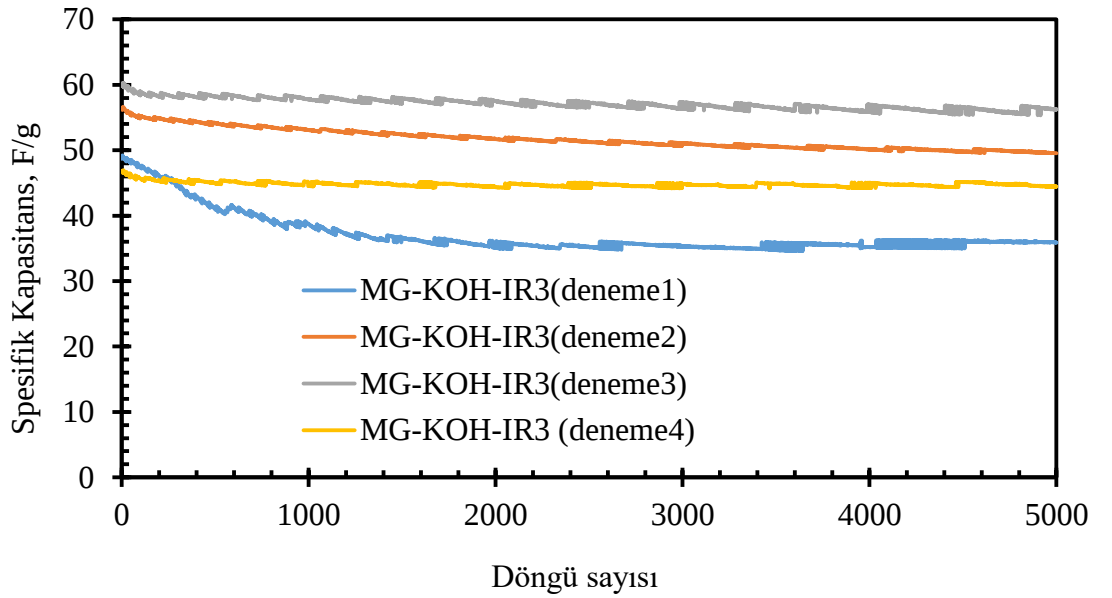
25 °C’de yapılan CV analizleri simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış sergilediğini göstermiştir. Artan tarama hızları ile çektiği akım yoğunlukları da artmıştır. Deneme 1, deneme 2 ve deneme 3 örneklerinde 4 cm² yüzey alanına (ortalama bir elektrot yüklemesi) 0.007 gr aktif malzeme serilmiştir. 5 mV/s ve 50 mV’s tarama hızındaki CV analizlerinin neredeyse aynı sonucu verdiği görülmüştür. 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır ve Nyquist grafikleri üzerinden değerlendirilmiştir (Şekil 5.73).



Şekil 5.73 EIS Analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 25 °C

Yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire her üç örnekte de oldukça belirgindir ancak ikinci denemede nipten daha basık ve küçük çaplıdır. Yarım daire (R_{int}) adsorpsiyon (R_{ads}) ve yük transfer/temas dirençlerinden (R_{ct}) kaynaklanmaktadır (Xu vd. 2019). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir. Eşdeğer seri direncin (x eksenini kestiği ilk nokta) bütün örneklerde benzer ve düşük olduğu görülmektedir. Hücreyi temsil eden devre modelinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmış ve MODEL-6'nın uyumlu olduğu belirlenmiştir. MODEL-6; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC'leri temsil eden sabit faz elemanı (CPE) ve difüzyon direncini temsil eden Warburg empedansı içermektedir. CPE varlığı hiyerarşik gözenek yapısındaki heterojenliğe, düzensiz elektrotta, atfedilmektedir (Ma vd. 2018). Model verileri Nyquist grafiklerini destekler niteliktedir.

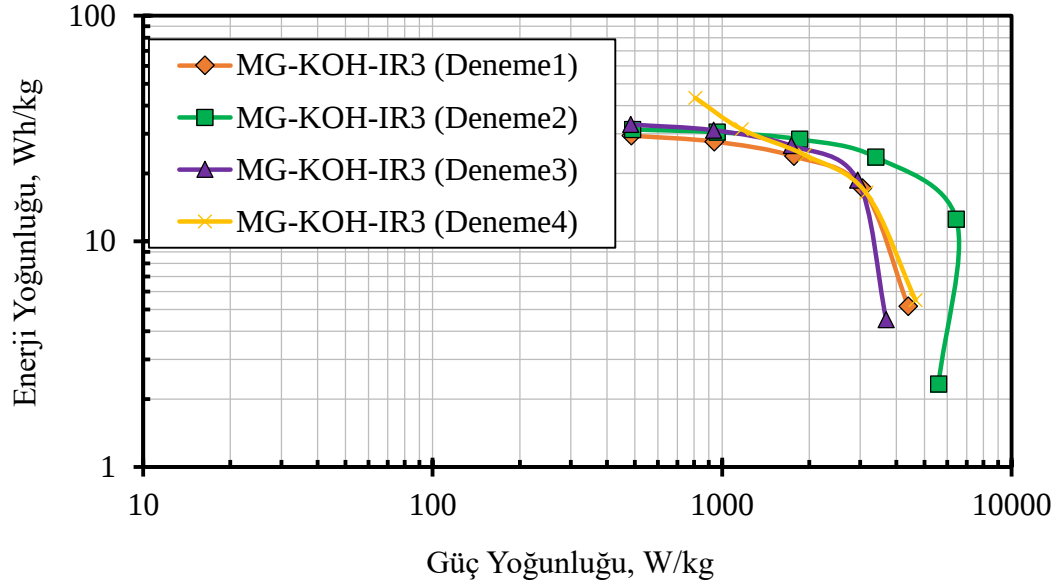
Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.74). GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri EK-1’de verilmiştir. Hazırlanan paketlerin 25 °C sıcaklıkta kapasitans değişimleri karşılaştırılmıştır. Süperkapasitör 5000 döngü sonunda, deneme 1 kapasitansını yaklaşık % 74 oranında korurken deneme 2 % 88 oranında, deneme 3 % 93.45 oranında korumuştur, ancak kararlılık göstermesine rağmen performanslar genel olarak (ortalama 25 F/g) oldukça düşüktür. Bu durumun hücre içinde karşılaşılan yük transfer dirençlerinden kaynaklandığı ve özellikle deneme 1 de karşılaşılan iç direncin kararlılığı etkilediği düşünülmektedir.



Şekil 5.74 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 25°C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık

R_{int} direnci şarj/deşarj işleminde voltaj düşüşleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Voltaj düşüşleri elde edilen spesifik kapasitansların düşük olmasına, dolayısıyla Şekil 5.75’de görüldüğü gibi güç ve enerji yoğunluklarının da düşük olmasına neden olmaktadır (Lei vd. 2013). Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Bütün denemeler için 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluklarında şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Genel anlamda süperkapasitörler için beklenen enerji yoğunluğu 10^{-1} -10 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 10^2 -

10^4 W/kg'dır (Sharma ve Chand 2023). Gerçekleştirilen testlerden elde edilen enerji ve güç yoğunlukları süperkapasitör limitleri içerisinde.



Şekil 5.75 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit 25 °C'de karşılaştırma

5.3.2.1.2 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit

1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.76). Her iki deneme de düşük ve yüksek tarama hızlarında dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir.

1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.77). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde küçük ve tamamlanmamış yarım daire (ark) gözlemlenmiştir. Gözenekli, pürüzlü&gözenekli bir elektrot yüzeyinde sabit faz elemanının (CPE) varlığı nedeniyle bir ark yarım dairenin yerini alabilmektedir (Ma vd.

2018). Hücreyi temsil eden devre modeli MODEL-2 olarak belirlenmiştir, bu modelin CPE devre elemanı içermesi de Nyquist grafiğini destekler niteliktedir.

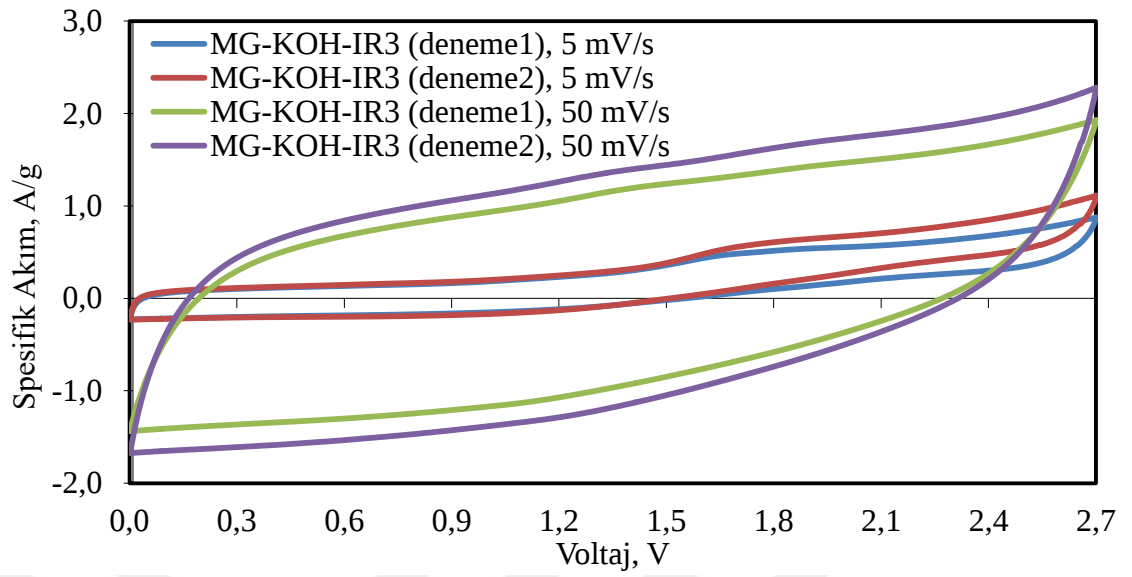
Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.78). 25 °C’de gerçekleştirilen testlerde 2 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilebilmiştir, ancak 5000 döngü sonunda her iki hücrede kapasitansın % 100’ünü kaybetmiştir. Aynı elektrolitin aynı sıcaklıkta FC-KOH-IR3 aktif karbon ile çalışabilmesi nedeniyle, yaşanan performans kaybının aktif karbon ile elektrolit ilişkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar aktif karbon yapısındaki su, metaller ve oksijen gibi heteroatomların elektrokimyasal kayıplara neden olduğunu göstermiştir. Organik elektrolit içerisindeki birkaç ppm suyun çalışma voltajını düşürebileceği, hem adsorbe edilen suyun hemde yüzey gruplarının 2.5 V’ın üzerinde ayrışabileceğini belirtmişlerdir. Açığa çıkan gazların gözenekleri tıkaması ve direncin artmasıyla da performansın düşmesi beklenmektedir (Azais vd 2007). Özellikle aktif karbon yüzeyindeki asidik fonksiyonel grupların (-COOH, -CO-O-C, C=O, -OH gibi) organik elektrolitli sistemlerde performans kaybına neden olduğu görülmüştür (Zhang ve Zhao 2009). FTIR ve XPS analizleri değerlendirildiğinde MG-KOH-IR3 aktif karbonunun performans kayıplarına neden olacak fonksiyonel gruplar, metalik safsızlıklar içermediği görülmektedir. Bu nedenle karşılaşılan büyük performans kaybının malzemenin kendisinin nem tutuyor olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 80 °C’de gerçekleştirilen kurutma denemelerinde malzemenin kurutmaya bağlı olarak performansının değiştiği görülmüştür.

MG-KOH-IR3 aktif karbondaki karşılaşılan ani performans düşüşü diğer aktif karbonlardan farklı olarak içerdiği S elementi ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan çalışmalar aktif karbondaki bazı kükürt gruplarının batarya&süperkapasitör uygulamalarında iyonik sıvı veya propilen karbonat elektrolitlerin bileşenleri ile reaksiyona girebildiğini göstermiştir. Ancak bu tepkimlerin de büyük ölçüde mevcut kükürt türüne ve elektrokimyasal ortama bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Karbon kafersinin içine bağlanmış aromatik/tiyofenik S’in nispeten kararlı olduğu, ancak kararsız grupların (tiyoller, düşük değerlikli sülfidler veya çözünür polisülfidler oluşturabilen kükürt) redoks geçirme ve çözücü ayrışmasını katalize etme eğiliminin yüksek olduğu

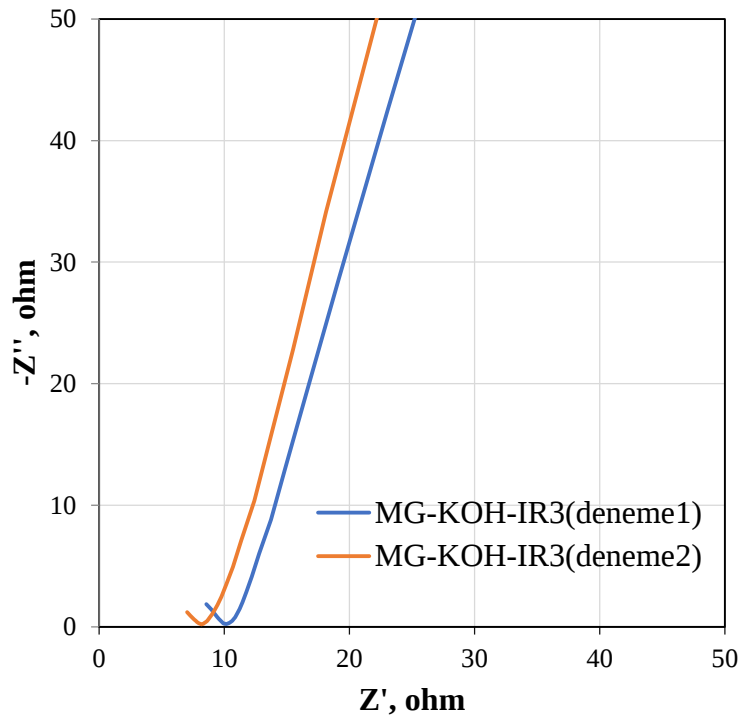
paylaşılmıştır (Brennan vd. 2017, Liu vd. 2021, Yu vd. 2024). Çalışmalarda ayrıca Kararsız S gruplarının yan ürün oluşumunun çalışma voltajına da bağlı olduğu belirtilmiştir. Pozitif voltajda 0-1.8 V aralığında kararsız S gruplarının indirgenerek polisülfid (S_x^{-2}) oluşacağını, polisülfitlerin çözünerek propilen karbonat bozulmasını kataliz edeceği, 2.4 V'a kadar polisülfid redoks tepkimelerinin gerçekleşeceğini ve 2.7 V'a çıkılırken sülfürlerin ve propilen karbonatın oksitleneceğini vurgulanmıştır (Brennan vd. 2017, Lang vd. 2021). Liu vd. 2021 yılında yaptıkları çalışmada batarya sisteminde yüksek kükürt içeren elektrotta, yüzey polisülfürleri ile karbonat ester çözücülerindeki şiddetli yan reaksiyonlar nedeniyle zayıf geri dönüşüm kapasitesi gözlemlenmiştir. MG-KOH-IR3 aktif karbonun performansındaki düşüşe kükürt gruplarının neden olup olmadığının değerlendirilebilmesi için S2p XPS spektrumlarının alınması gerektiği değerlendirilmiştir. Elektrolitin veya sistemin içereceği nemin de polisülfid oluşumunu tetiklediği paylaşılmıştır (Karuppasamy vd. 2020).

Ticari elektolit 1 M Et_4NBF_4/PC ile çalışabilen MG-KOH-IR3 aktif karbonun su içeriği yüksek olan 1 M Et_3NHBF_4/PC elektolit ile yüksek performans kaybı yaşaması yine nem içeriği ile ilişkilendirilmiştir.

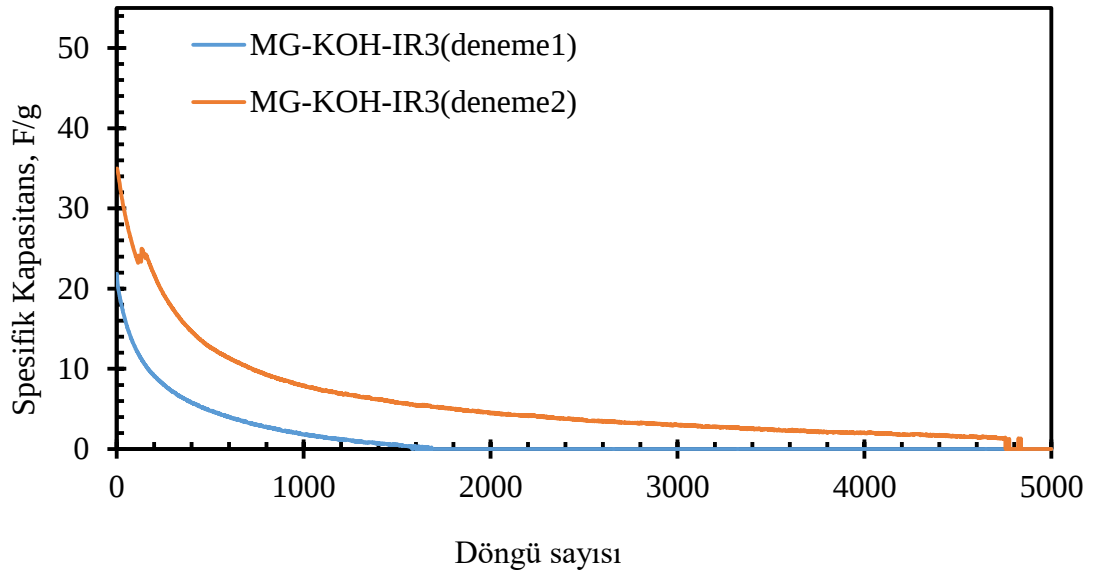
Elde edilen enerji ve güç yoğunluklarını gösteren Ragone diyagramı Şekil 5.79'da verilmiştir. Her iki deneme için 0.25, 0.5, 1 ve 2 A/g akım yoğunluklarında şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Elde edilen enerji ve güç yoğunlukları süperkapasitör limitleri içerisinde.



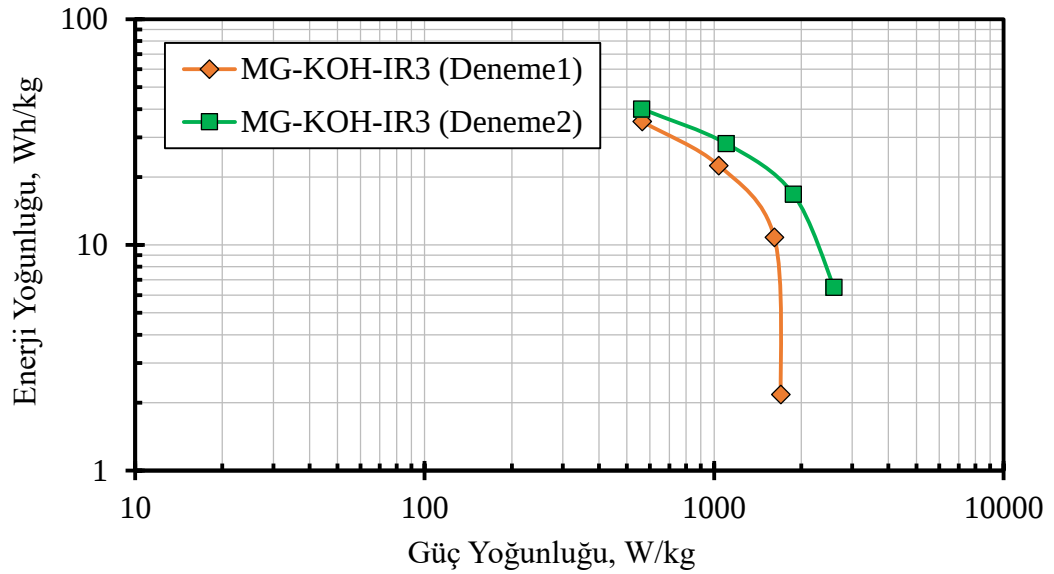
Şekil 5.76 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 25 °C



Şekil 5.77 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 25 °C



Şekil 5.78 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 25°C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.79 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma

5.3.2.1.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

1 M Et₃NHPF₆/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.80). Yapılan

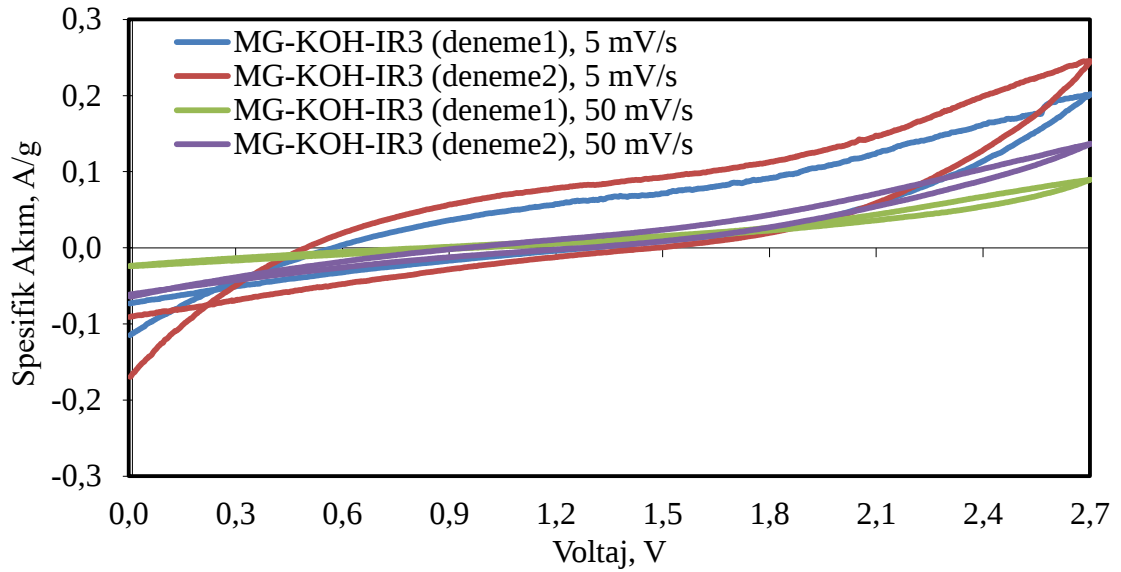
çalışmalar CV eğrilerindeki açısai kaymaların sistemin sahip olduğu dirençlerden kaynaklandığını göstermektedir (Giannakou 2020, Aziz vd. 2020). Et₃NHPF₆ iyonik sıvısı oda şartlarında oldukça viskoz bir yapıya sahiptir, propilen karbonat ile hazırlanan 1 M çözeltisinde tam çözünmenin gerçekleşmediği daha çok çözücü içinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun yük transfer dirençlerini doğrudan etkileyerek CV grafiklerinde açısai kaymalara ve EIS ölçümlerinde yüksek yarım daire çaplarına neden olduğu değerlendirilmektedir.

1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.81). FC-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan ve 25 °C’de gerçekleştirilen EIS analizleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

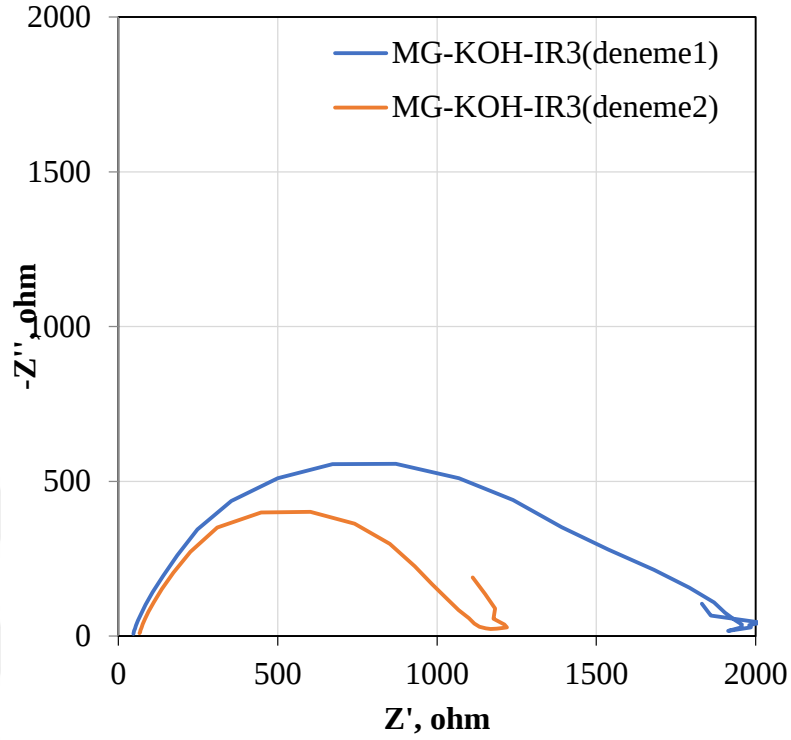
Et₃NHPF₆ iyonik sıvısı viskozitesi yüksek neredeyse jel yapıda bir elektrolittir ve PC ile çözücüsü hazırlanırken çözünmenin düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir, karışma sırasında dağılan iyonik sıvı karışma durduktan bir süre sonra toplanma eğilimindedir. Elde edilen yüksek transfer direncine karşılaşılan bu durumun neden olduğu düşünülmektedir. EIS ölçümlerinde düşük frekans bölgesinde kapasitif davranışı temsil eden kuyruk belirgin değildir. Frekans aralığı genellikle cihazın yüksek frekans sınırındaki kapasitesiyle sınırlıdır (100 kHz ile birkaç MHz arası yaygındır), düşük frekans sınırı ise çoğunlukla sistemin kararlılığına bağlıdır. Yani, her bir noktanın tek dalga empedans spektrum ölçümü en az tek bir dalga kadar zaman alır. Dolayısıyla, frekans aralığında düşük bir değere inmek uzun ölçüm süreleri anlamına gelir. Sistem bu ölçüm sırasında değişebileceğinden (pasif katman büyümesi, kendi kendine deşarj ve diğer istenmeyen yan reaksiyonlar nedeniyle), spektrumlar bozulabilir ve daha sonraki analizlerden yanlış sonuç alınabilir. Dikey kapasitif kuyruk tam olarak gözlemlenemiyorsa, bunun nedeni genellikle EDLC'nin kapasitansının olmaması değil, ölçüm ve hücre sınırlamalarıdır (Talian vd. 2022). Uygun devre modeli belirleme çalışması yapılmış ve MODEL-6'nın uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler EK-2’de verilmiştir. MODEL-6; homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal kapasitör olmayan EDLC’leri

temsil eden sabit faz elemanı ve difüzyon direncini temsil eden Warburg empedansı içermektedir.

Literatürde 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolitin elektrokimyasal performansının incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak 1 M $\text{Et}_4\text{NPF}_6/\text{PC}$ elektrolit ile yapılan bir çalışmada 20 ppm altındaki su içeriğinde bile PF_6^- iyonu hidrolizinin tetiklendiği, hidrolizi sonucu ise florofosfatların ve hatta fosforik asit oluşabileceği görülmüştür. Ayrışma sonucu oluşan HF'nin şarj/deşarj performansını düşürdüğü görülmüştür (Hu vd. 2014, Barnes vd. 2020). Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır, ancak bu elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj prosesi gerçekleştirilememiştir. Yukarıda özetlenen direnç gerekçelerinin doğrudan şarj/deşarj prosesini etkilediği değerlendirilmektedir.



Şekil 5.80 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit, 25 °C



Şekil 5.81 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, 25 °C

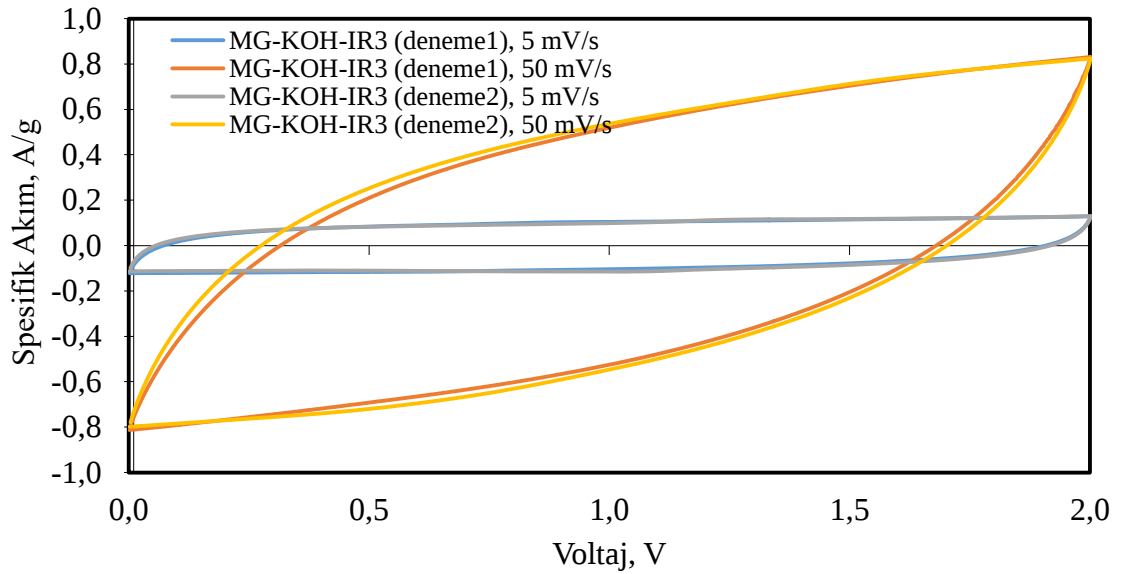
5.3.2.2 MG-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin -40 °C sıcaklıktaki performans testleri

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

5.3.2.2.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek üzere tekrarlı 2 deney yapılmıştır. İlk olarak CV analizleri ile başlanmıştır, art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır. Her iki deneme de düşük ve yüksek tarama hızında dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir, iç dirençlerin neden olabileceği açıl kaymalar ihmal edilebilir

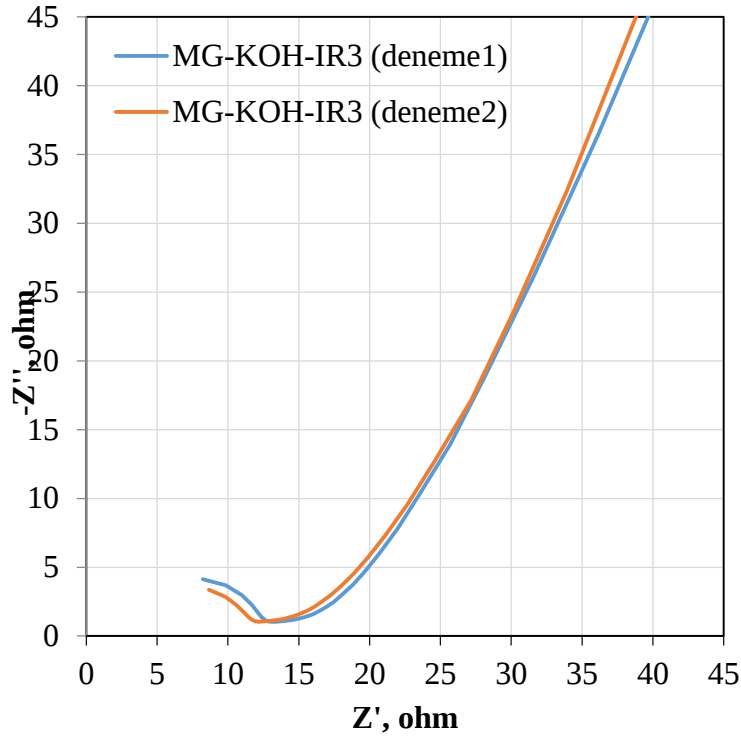
seviyededir. Genel olarak, bir hücrenin iç direncinin neden olduğu her şarj/deşarj işleminin başlangıcında akımda yavaş bir yükseliş görülmektedir (Şekil 5.82). Düşük tarama hızlarında şarj/deşarj işlemlerinin başlangıcında daha yavaş akım artışı ve dörtgenin iki yuvarlak köşesi gözlenebilmektedir. Bu durum, çalışma sıcaklığı düştükçe, özellikle sulu olmayan elektrolitlerde iç dirençte artış olduğunu göstermektedir (Kang vd. 2014, Giannakou 2020).



Şekil 5.82 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, -40 °C

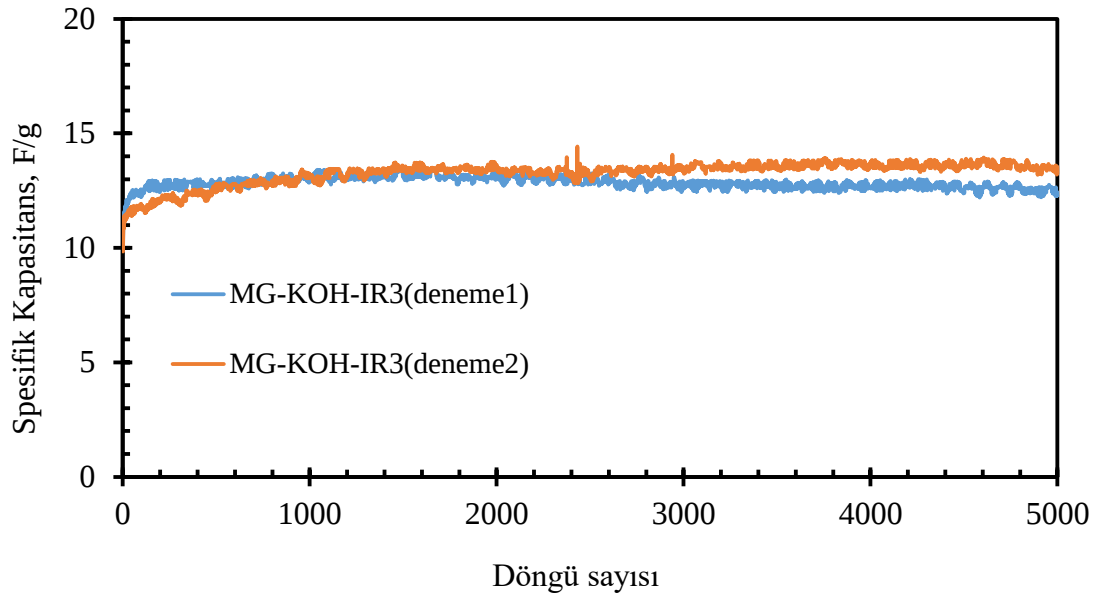
MG-KOH-IR3 elektrot ve 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan süperkapsitör hücresinin -40 °C’de gerçekleştirilen EIS analizleri tekrarlı sonuç vermiştir (Şekil 5.83). Yüksek frekans bölgesinde tamamlanmamış yarım daire (ark) gözlemlenmiştir. Gözenekli, pürüzlü bir elektrot yüzeyinde sabit faz elemanının (CPE) varlığı nedeniyle bir ark yarım dairenin yerini alabilmektedir (Ma vd. 2018). Ancak yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin devam ettiği durumda yaklaşık 2.5 ohm elektrolit direncini/eşdeğer seri direnç (R_{ES}) elde edileceği değerlendirilmektedir. Bu durumun iyonik sıvı elektrolitlere göre daha düşük olan viskozitesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Hücrelerin çalışma direncinin belirlenmesinde en baskın parametre olarak kabul edilen arayüzey direnci (R_{int}), 25 °C örneklerinde olduğu gibi oldukça belirgindir (Kang vd. 2013). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir (Tripathi and

Tripathi 2017). Düşük frekans bölgesindeki bu eğrinin eğiminin azalması iyon difüzyon sınırlamaları ile ilişkilendirilmektedir (Lei vd. 2013). Yapılan çalışmada hücreyi temsil eden uygun devre modelinin MODEL-2 olduğu belirlenmiştir. Model verileri grafiği destekler niteliktedir ve EK-2’de paylaşılmıştır.

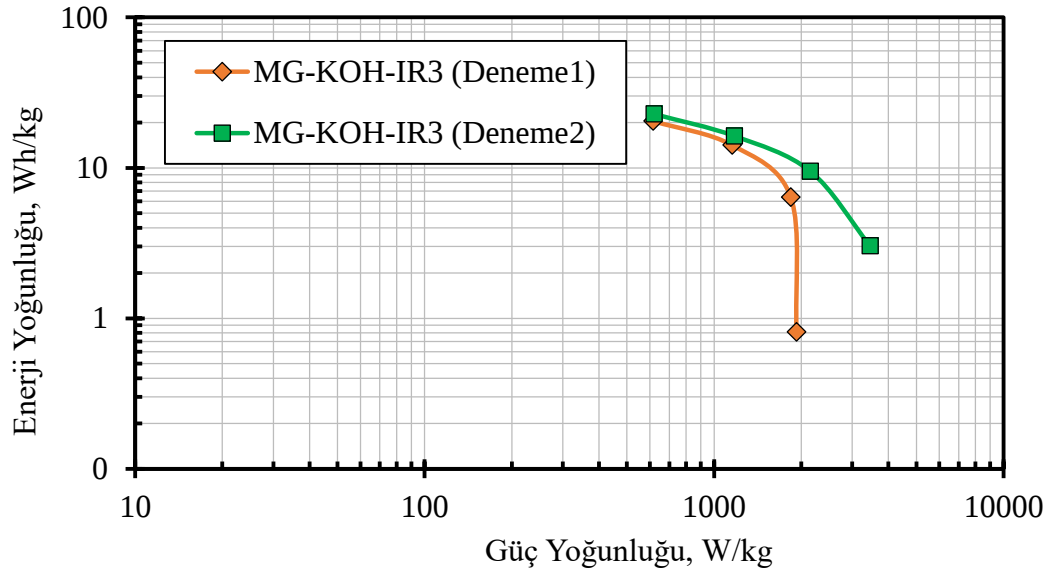


Şekil 5.83 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, -40 °C

Sabit akımda şarj/deşarj işlemi 5 A/g ve üzerinde gerçekleştirilememiştir. Kapasitans değerlerinde 25 °C örneklerine göre düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 5.84), bu durumun artan viskoziteye bağlı olarak düşen iyon hareketliliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür (Brandon vd. 2007, Lin vd. 2011). Ancak aşırı iklim koşulu olan -40 °C’de bu aktif karbon ve elektrolit kombinasyonunda çalışması FC-KOH-IR3 ile karşılaştırma açısından önem arz etmektedir. Farklı akım yoğunlukları (0.25, 0.5, 1 ve 2 A/g) ile yapılan şarj/deşarj verilerinden elde edilen enerji ve güç yoğunlukları Şekil 5.85’de verilmiştir. Elde edilen değerler süperkapasitör limitleri dahilindedir.



Şekil 5.84 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit - 40°C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.85 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit -40 °C’de karşılaştırma

5.3.2.2.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

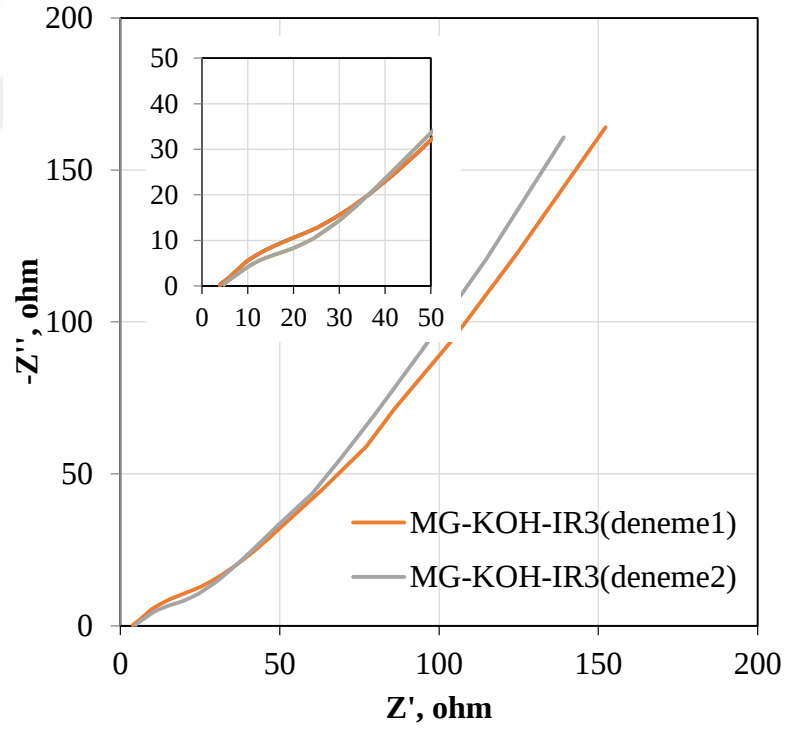
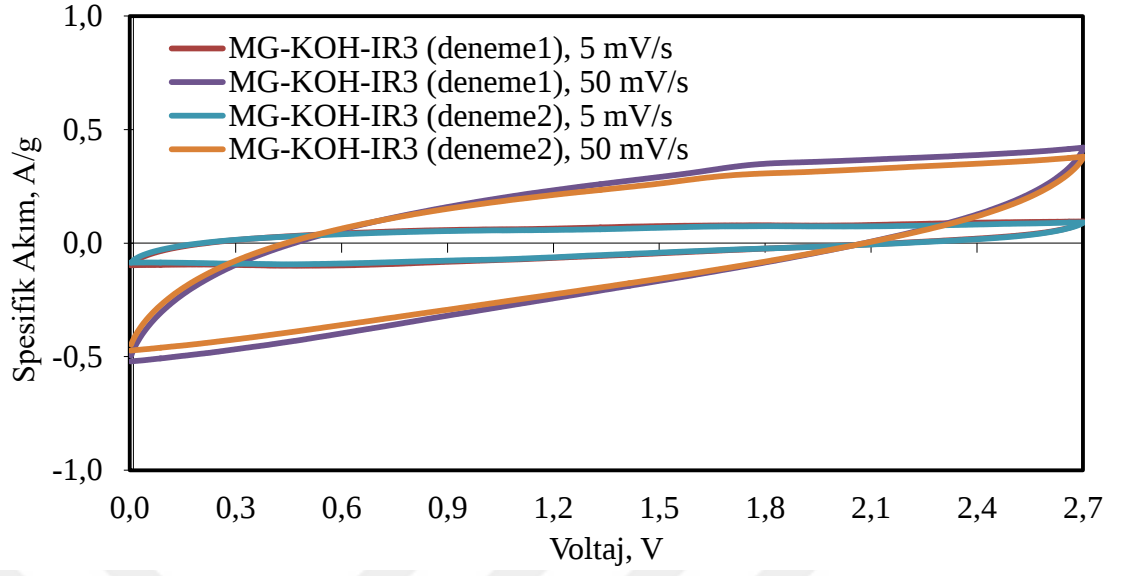
1 M Et₃NHBF₄/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.86). Hücreler

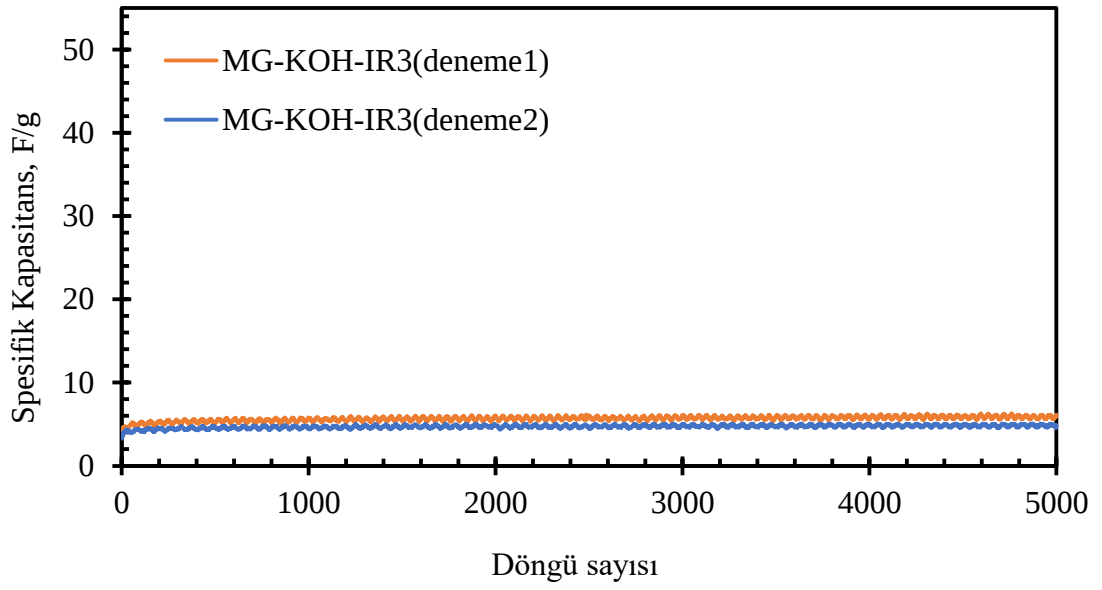
düşük ve yüksek akım yoğunluklarında dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir, ancak erişilen akım yoğunlukları nispeten düşüktür, bu da düşük spesifik kapasitans olarak karşılık bulmaktadır. Düşük sıcaklıkta viskozite artışı ile iyon hareketliliğinde azalma olmasına karşın kullanılan elektrolit ile kapasitif davranış elde edilebilmiştir (Kang vd. 2014, Giannakou 2020).

1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.87). Bu örneklerde oldukça basık bir yarım daire çapı görülmüştür. Grafik hakkında daha doğru yorum yapabilmek adına devre modelleri fit edilmiş ve uyumluluklarına bakılmıştır. Uygulaması yaygın olan MODEL-6 EDLC modeli bu örnekler için yüksek uyumlulukla fit olmuştur. Bu nedenle de görünen bombe R_{int} direncini temsil eden yarım daire olarak değerlendirilmiştir. Düşük frekans bölgesinde ise kapasitif davranışı destekleyen lineer bir eğri görülmüştür, ancak eğrinin eğimi difüzyon dirençlerinin varlığının göstergesidir.

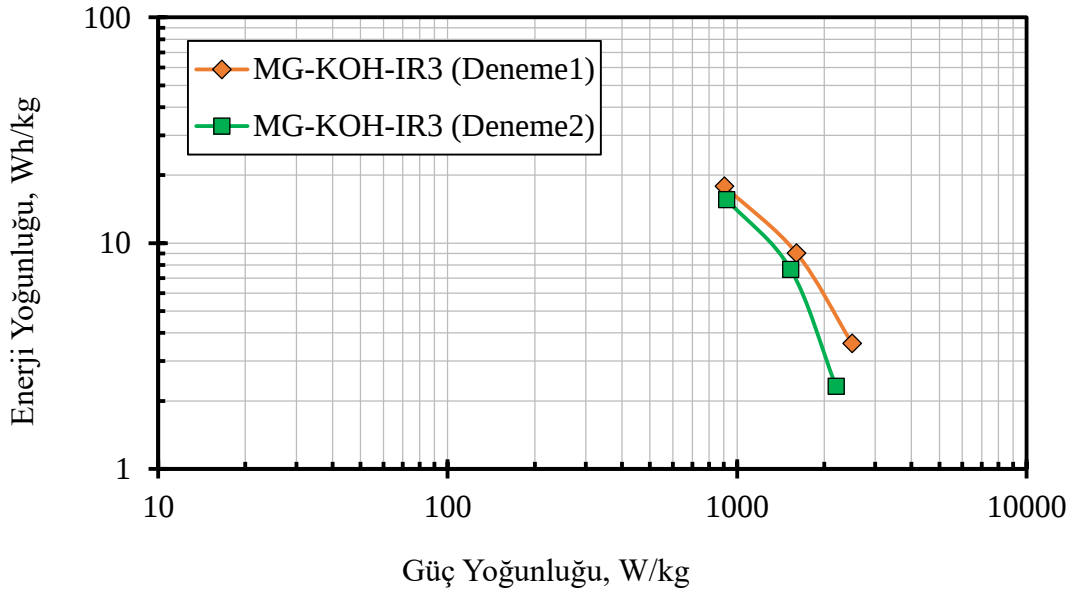
Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır, Şekil 5.88. 2 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen şarj/deşarj işleminde her iki örnekte oldukça düşük (5 F/g) spesifik kapasitansa sahiptir, ancak 5000 döngü boyunca kararlı bir yapı sergilemişlerdir. Farklı akım yoğunlukları (0.25, 0.5, 1 ve 2 A/g) ile yapılan şarj/deşarj verilerinden elde edilen verilere göre hesaplanan enerji ve güç yoğunluklarını içeren Ragone diyagramı Şekil 5.89’da verilmiştir. Enerji yoğunlukları çok düşük olmakla birlikte süperkapasitör limitleri içerisinde.

Aynı elektrolit ile 25 °C’de yüksek performans kaybı görülen MG-KOH-IR3 örneğinin düşük sıcaklıkta şarj edilebilmesi, kükürt içeriğinden dolayı polisülfid oluşum reaksiyonlarının -40 °C’de yavaşlıyor olması ile ilişkilendirilmiştir.





Şekil 5.88 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit - 40°C 'de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



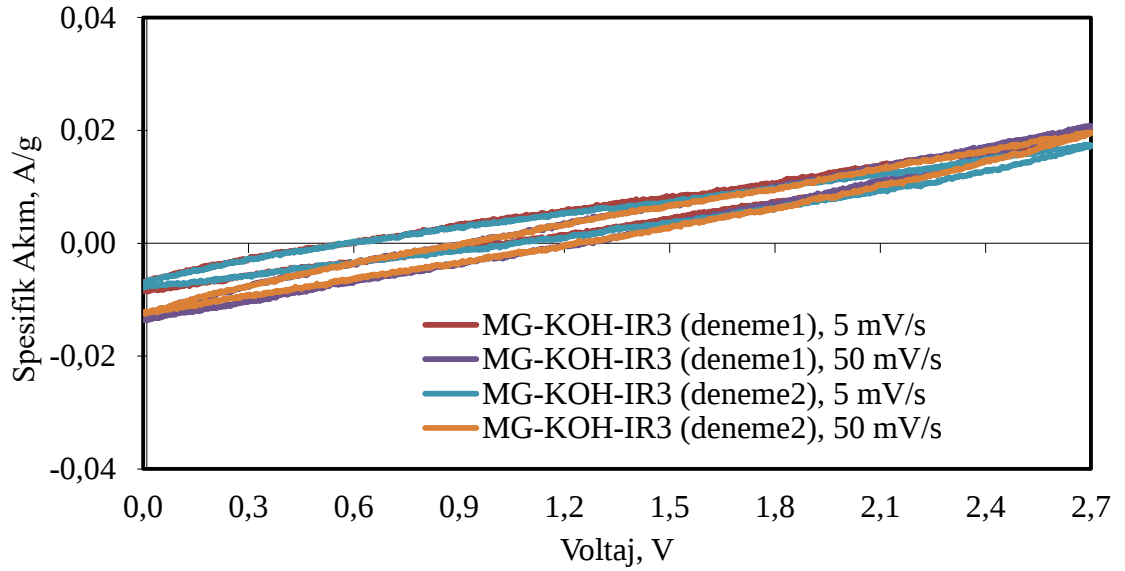
Şekil 5.89 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit -40°C 'de karşılaştırma

5.3.2.2.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

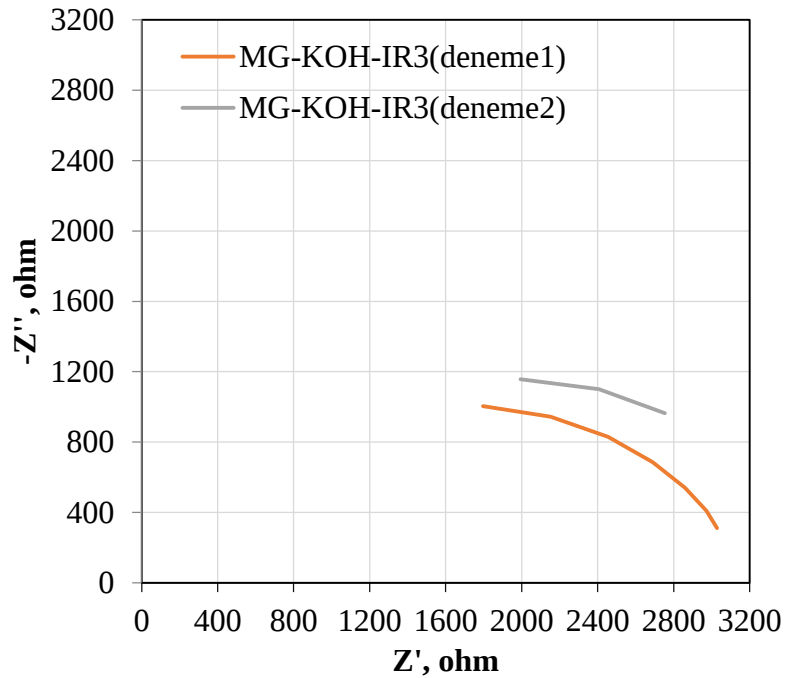
1 M Et₃NHPF₆/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.90). Düşük ve yüksek akım yoğunluklarında erişilebilir akım yoğunlukları oldukça düşüktür. Kullanılan elektrolitin 25 °C’de gerçekleştirilen analizlerinde de açısız kayma gözlemlenmiştir. Azalan sıcaklık ile artan viskozite ile -40 °C gerçekleştirilen CV analizlerinde açısız bozulma görülmüştür. Tarama hızı arttıkça döngüde görülen açısız bozulma gözenekli karbon katmanlarındaki elektrolit iyonlarının hareketine karşı oluşan direnç atfedilmektedir (Brandon vd. 2007, Lin vd. 2011, Bandara vd. 2024).

1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.91). Nyquist grafiğinde düşük frekans bölgesinde herhangi bir data bulunmazken, yüksek frekans bölgesinde ise tam yay olmamış bir yarım daire görülmüştür. EDLC’lerde, elektrolit iyonları gözeneklere eşit şekilde erişmezse, mükemmel bir yarım daire yerine çökük/kısmi bir yarım daireye neden olabilmektedir. İyon difüzyonu yavaşsa (viskoz iyonik sıvılar, düşük sıcaklıklı elektrolitler vb.), Warburg kuyruğuna dönüşmeden önce yalnızca bir yarım dairenin başlangıcını görülebilmektedir. Ölçümün devam edememesi cihazın maksimum 20.000 Hz frekansa çıkması nedeniyle mevcut hücredeki direnci hesaplayacak frekansa çıkamıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Paloukis vd. 2016, Tran vd. 2011). Tamamlanamayan yüksek yarım daire çapı, oldukça yüksek bir yük transfer direncine işaret etmektedir. Nyquist grafiği ile devre modeli verileri birbirini destekler niteliktedir. Bu örneği MODEL-2 temsil etmektedir. Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır, ancak bu elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj prosesi gerçekleştirilememiştir. Oda şartlarında dahi yük transferinin gerçekleştirilemediği hücrenin -40°C’de şarj/deşarj işlemini gerçekleştirilememesi beklenen bir durum olarak değerlendirilmektedir. Oda şartlarında gerçekleştirilen testlerin sonuçlarında vurgulandığı gibi yapıdan uzaklaştırılamayan suyun -40°C’de mikrogözeneklerde donarak yavaşlayan iyon transferini durdurmuş

olduğu ve şarj/deşarj işlemini engellediği değerlendirilmektedir (Hu vd. 2014, Barnes vd. 2020).



Şekil 5.90 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, -40 °C



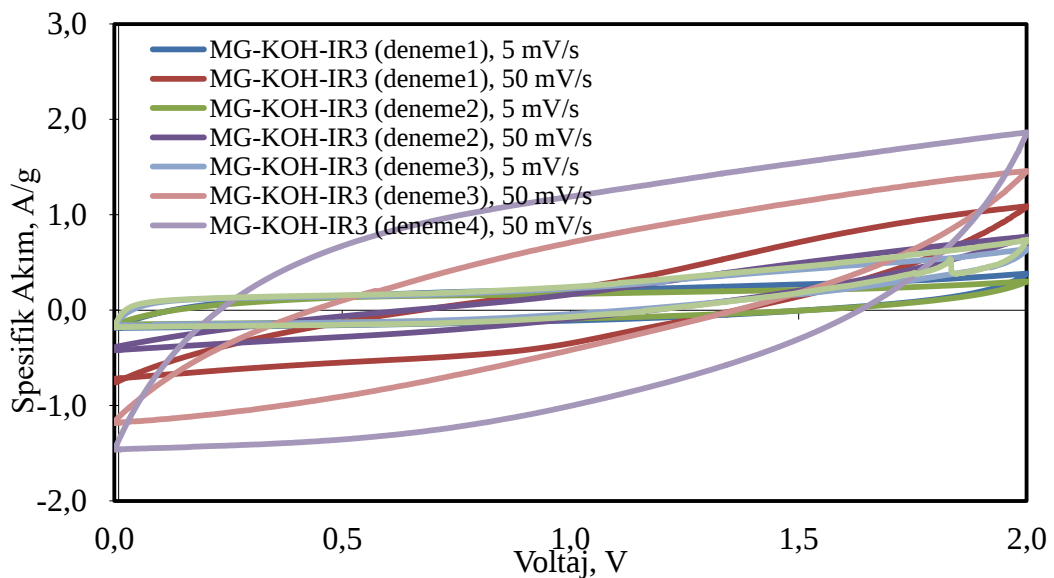
Şekil 5.91 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, -40 °C

5.3.2.3 MG-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 80 °C sıcaklıktaki performans testleri

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

5.3.2.3.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.92). CV analizleri yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir redoks piki içermemektedir. CV grafiklerinde dürtgensel kapasitif davranış görülse de, ilk iki denemede daha fazla olmak üzere, açılal kaymalar gözlemlenmiştir. MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücrelerin 80 °C analizlerinde çeşitli problemlerle karşılaşmıştır. İlk 2 denemede CV grafiklerinin açılal bozulmalarının devamında EIS verileri oldukça yüksek dirence işaret etmiştir (Şekil 5.93) ve bu hücreler 0.25 A/g akım yoğunluğnda dahi şarj/deşarj işlemini gerçekleştirememiştir. Süperkapasitör hücrelerinin şişmesi sonucu elektrolitin dışarı aktığı görülmüştür (Şekil 5.94).

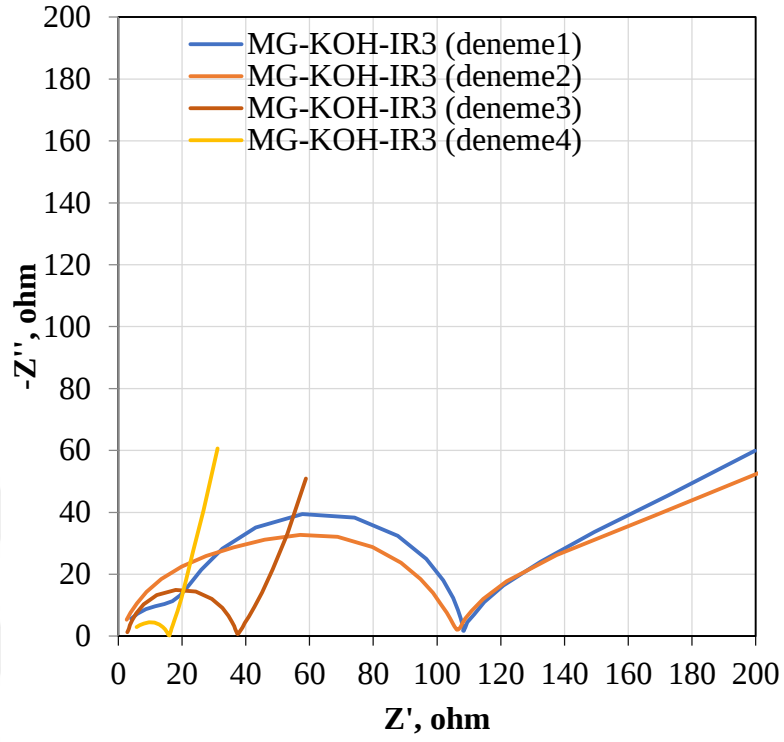


Şekil 5.92 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 80 °C

Elektrot ve/veya elektrolitin nem kapmış olabileceği hücrenin şişmesi ile ilişkilendirilmiş ve Deneme 3 ile Deneme 4 örnekleri hazırlanmıştır. Deneme 3 için kullanılan elektrotlar paketlenme öncesinde 100 °C’de kurutulmuştur ve elektrolit ile ıslatma yaklaşık 60 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Ancak dirençte düşüş sağlanmış olsada Şekil 5.94’te görüldüğü gibi şarj/deşarj işlemine başladıktan sonra paket yine açılmıştır.

Deneme 4’te ise propilen karbonatın nem tutması ihtimaline karşı yeni PC şişesinden çözücü alınarak yeni elektrolit hazırlanmıştır. Elektrot ise Deneme 3’te olduğu gibi kurutularak paketlenmiştir. Direnç Deneme 3’ün de altına düşmüştür. Sabit akımda şarj/deşarj işlemleri sırasıyla 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g olarak yapılmıştır. 5 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj gerçekleştirilememiştir. Sonrasında hemen EIS analizi yapılmıştır ve hücrenin bozulduğu görülmüştür (Şekil 5.95), bu nedenle düşük akım yoğunluklarında uzun döngü verisi alınamamıştır. Yapılan çalışmalar MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan elektrotların yüksek sıcaklık uygulamalarında nem hasssiyetinin yüksek olduğunu göstermiştir.

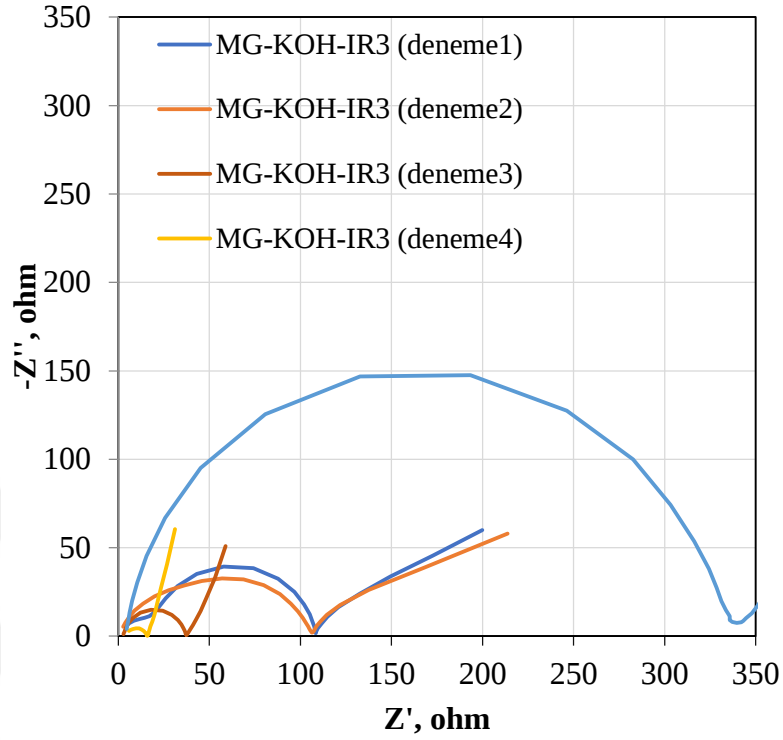
25 °C’de MG-KOH-IR3 ile gerçekleştirelen deneysel çalışmalar değerlendirilirken malzemenin içerdiği kükürtten kaynaklı gerçekleşebilecek yan reaksiyonlar belirtilmiştir. Bu reaksiyonların voltaj bağılılığı kadar sıcaklığa bağılılığı da söz konusudur, çalışmalar polisülfid oluşumunun 80 °C gibi yüksek sıcaklıklarda hızlandığını göstermiştir (Yim vd. 2013).



Şekil 5.93 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C



Şekil 5.94 MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerin GCD analizi sonrası paketi durumu, 80 °C



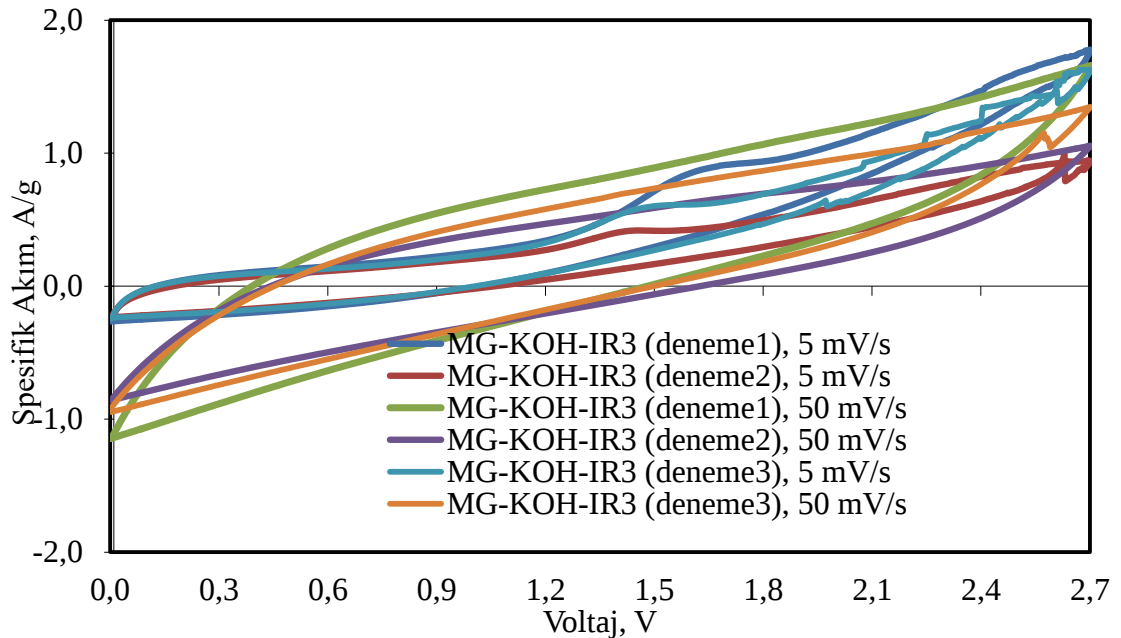
Şekil 5.95 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, GCD sonrası karşılaştırma 80 °C

5.3.2.3.2 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit

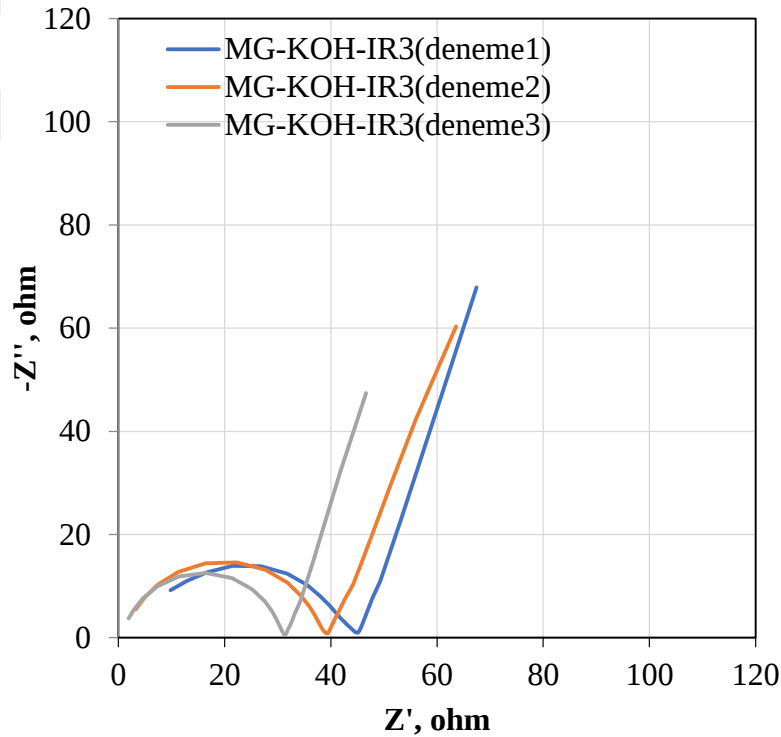
1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ organik elektrolit kullanılan 3 deneme yapılmıştır. İlk denemede yeni elektrolit hazırlanmış ancak elektrot kurutulmamıştır, 2. Denemede elektrot ve elektrolit kurutulmuştur, 3. Denemede ise elektrot kurutulmuş ancak daha önce hazırlanmış elektrolit kurutulmadan kullanılmıştır. Farklı koşullarda hazırlanan bu 3 hücreden elde edilen sonuçlar MG-KOH-IR3 aktif karbonunun nem tutmasının elektrolite göre süperkapasitör performansını daha çok etkilediğini göstermiştir. Süperkapasitörlerin CV analizlerinin (Şekil 5.96) hepsinde düşük ve yüksek tarama hızlarında açılmalarda görülmüştür, bununla birlikte düşük tarama hızında pikler gözlemlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında CV grafiklerindeki açılmalarda hücrenin sahip olduğu iç dirençlere, pikler ise elektrolit bozulmasına atfedilmektedir (Yambou vd. 2021, Bandara vd. 2024).

1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.97). Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgesinde belirgin yarım daire çapları gözlemlenmiştir. Yarım daire (R_{int}) adsorpsiyon (R_{ads}) ve yük transfer/temas dirençlerinden (R_{ct}) kaynaklanmaktadır (Xu vd. 2019). R_{ES} eşdeğer seri direncin ağırlıklı olarak elektrolit direncini içermektedir ve bu değer hem devre modeli (MODEL-6) verisinde hem de Nyquist grafiğinde yaklaşık 1.3 Ω elde edilmiştir.

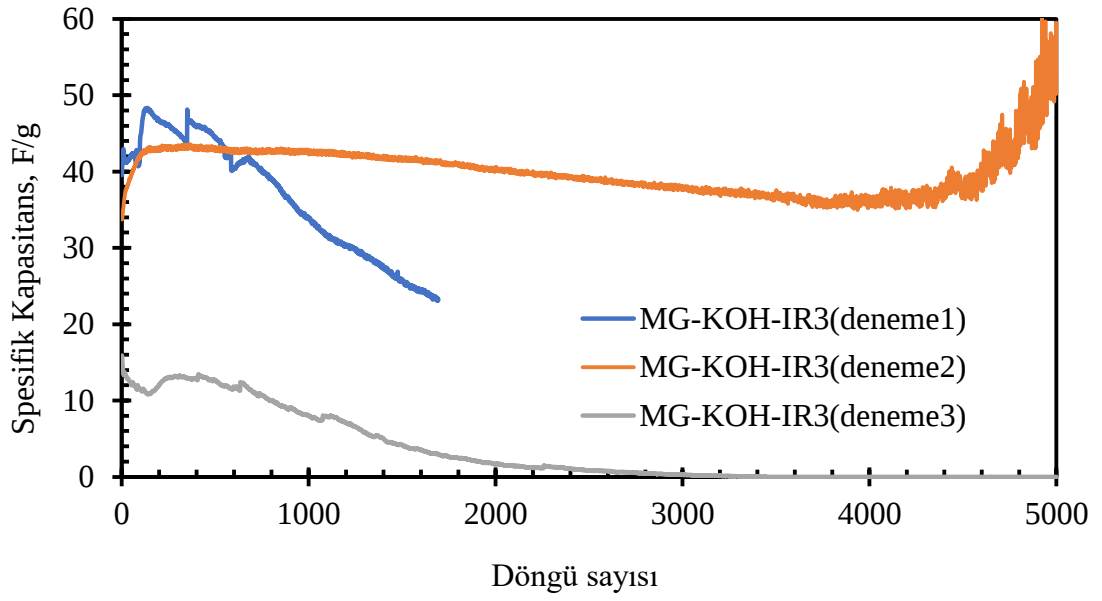
FC-KOH-IR3 aktif karbonu ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile 80 °C’ de gerçekleştirilen testlerde benzer şekilde düşük performans göstermiştir. O hücreler için yapılan elektrolit değerlendirmeleri esasen MG-KOH-IR3 aktif karbonu ile üretilen hücreleri de kapsamaktadır. Sıcaklık ve voltaj ayrışma reaksiyonlarını tetiklemesi, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolitin uzaklaştırılamayan su içeriği ve devamında gelen seri ayrışma reaksiyonlarının bu hücrenin de performansını olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir.



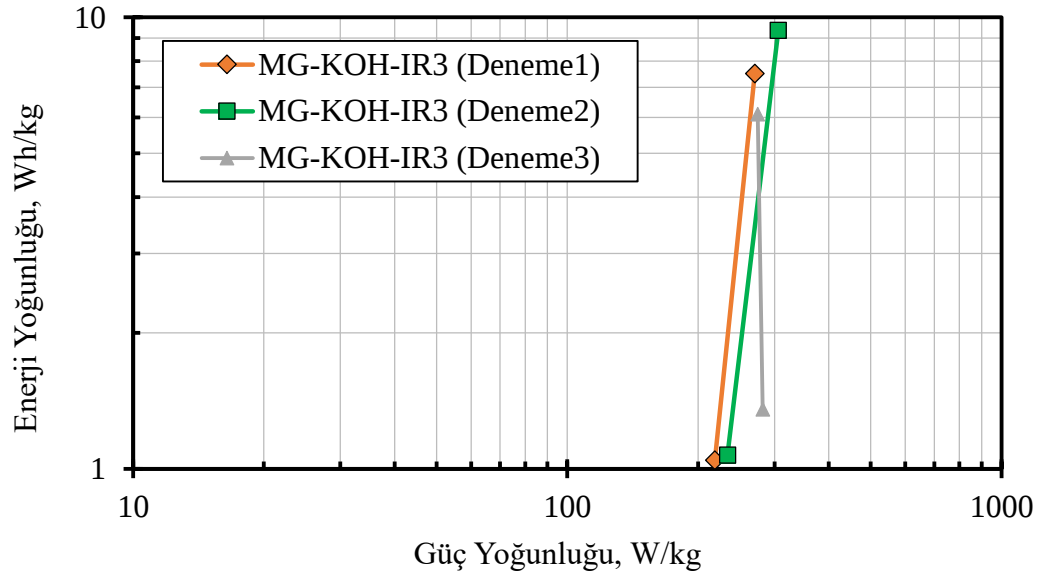
Ancak bu hücrlerde farklı olarak şarj/deşarj işlemi sırasında hücrenin fiziksel olarak da bozulduğu görülmektedir. Karşılan sonuçların yalnızca elektrolit kaynaklı değil MG-KOH-IR3 aktif karbonunun da karakteristik özelliklerine bağlı olduğu değerlendirilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar malzemenin kurutmaya bağlı farklı performans gösterdiğini doğrulamıştır. Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için 0.5 A/g akım yoğunluğunda GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.98). Her 3 deneme için de farklı GCD davranışı gözlemlenmiştir. MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörün performansının değerlendirilebilmesi için GloveBox'ta inert ortamda çalışma yapılması gerektiği değerlendirilmektedir. Yalnızca 0.25 ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda alınan şarj/deşarj verileri ile hesaplanan enerji ve güç yoğunlukları için çizilen Ragone diyagramı Şekil 5.99'da verilmiştir.



Şekil 5.97 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C



Şekil 5.98 GCD analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 80 °C’de, 0.5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



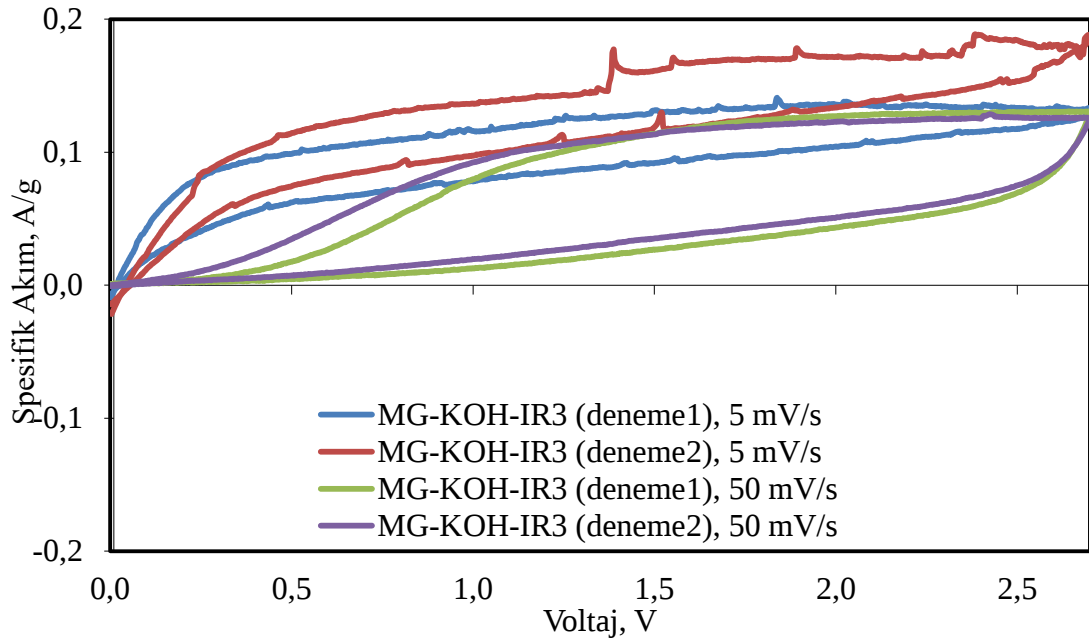
Şekil 5.99 RAGONE diyagramı, MG-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma

5.3.2.3.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

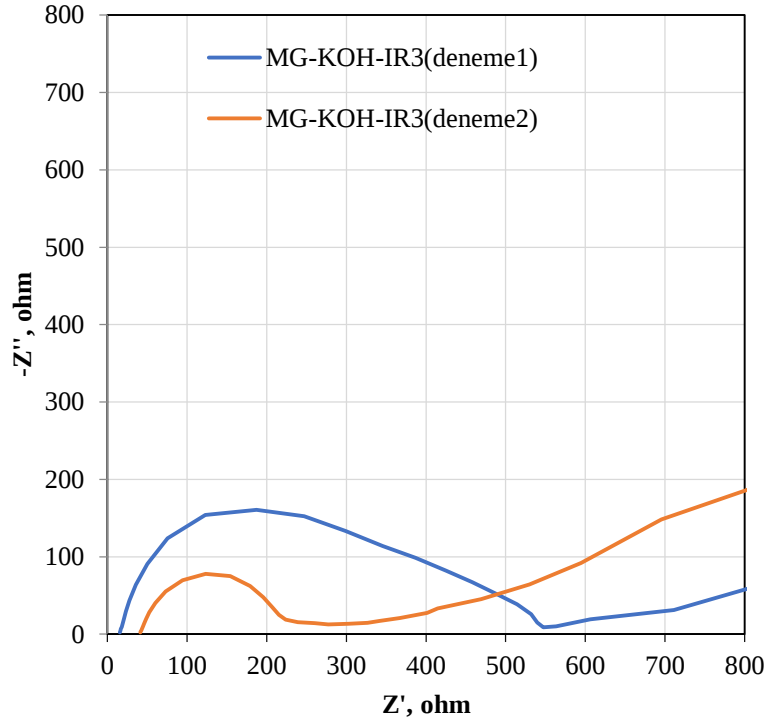
1 M Et₃NHPF₆/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır (Şekil 5.100). CV

grafiklerinde erişilen akım yoğunlukları oldukça düşüktür. Denemelerin hepsinde düşük ve yüksek tarama hızlarında açısıl bozulmalar görülmüştür, bununla birlikte düşük tarama hızında pikler gözlemlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında CV grafiklerindeki açısıl kaymalar hücrenin sahip olduğu iç dirençlere, pikler ise elektrolit bozulmasına atfedilmektedir (Yambou vd. 2021, Bandara vd. 2024).

1 M Et₃NHPPF₆/elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.101).



Şekil 5.100 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit, 80 °C



Şekil 5.101 EIS analizi- Nyquist grafikleri, MG-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C

Nyquist grafiklerin özellikle düşük frekans bölgesinde x eksenine neredeyse paralel görülen grafik iyon difüzyonunun olmadığını ifade etmektedir, eğer x eksenine doğru görülen eğim çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir (Bandara vd. 2024). Yüksek frekans bölgesinde ise basık ve geniş bir yarı daire çapı adsorpsiyon ve transfer dirençlerinin yüksek olduğunu desteklemektedir. 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{elektrolit}$ ile hazırlanan hücrelerin tamamında iyon difüzyon direnci ile karşılaşmıştır, bu örnekte malzemeden kaynaklı faktörlerinde etkisiyle ideal kapasitif davranıştan oldukça uzak bir hücre gözlemlenmiştir. Hazırlanan hücreyi temsil eden devre modeli MODEL-3 olarak belirlenmiştir.

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi GCD analizi yapılmıştır, ancak hazırlanan süperkapasitörler hiçbir akım yoğunluğunda şarj/deşarj olmamıştır. EIS Nyquist grafiğinde görülen hücreye ait dirençler şarj/deşarj prosesinin gerçekleşmemesini destekler niteliktedir. Özellikle düşük frekans bölgesinde görülen

düz x eksenine doğru eğimli olursa çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir, özetle gözenekler içerisinde iyon difüzyonuna büyük bir direnç olduğunun göstergesidir. 25 C°’de gerçekleştirilen analizler yorumlanırken belirtildiği üzere elektrolitin su içeriğinin tetiklediği PF₆⁻ iyonu hidrolizinin yüksek sıcaklıktan da etkilendiği değerlendirilmektedir.

5.3.2.4 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler için genel karşılaştırma

Tezin bu bölümünde yapılacak karşılaştırmalı analizler aktif karbonun aynı olması nedeniyle değişen parametre olan elektrolit çerçevesinde değerlendirilecektir. Elektrolit iyonlarının iyon çapları ve iletkenlikleri performansı belirleyici karakteristik özellikleri olacaktır. Yüksek ve düşük sıcaklık performansları için termal kararlılıkları belirleyici olacaktır.

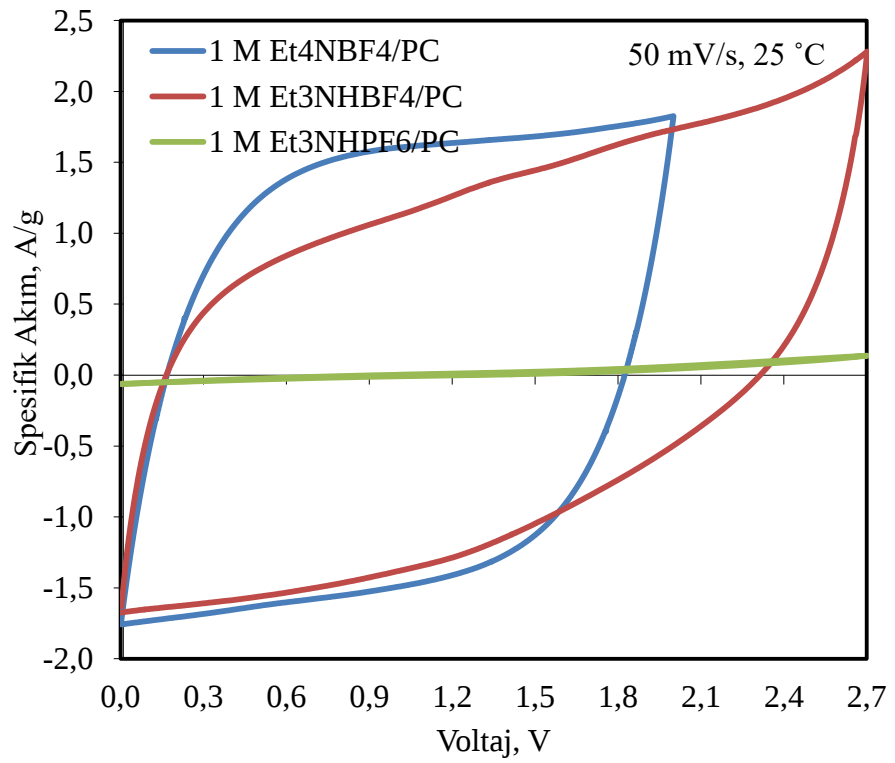
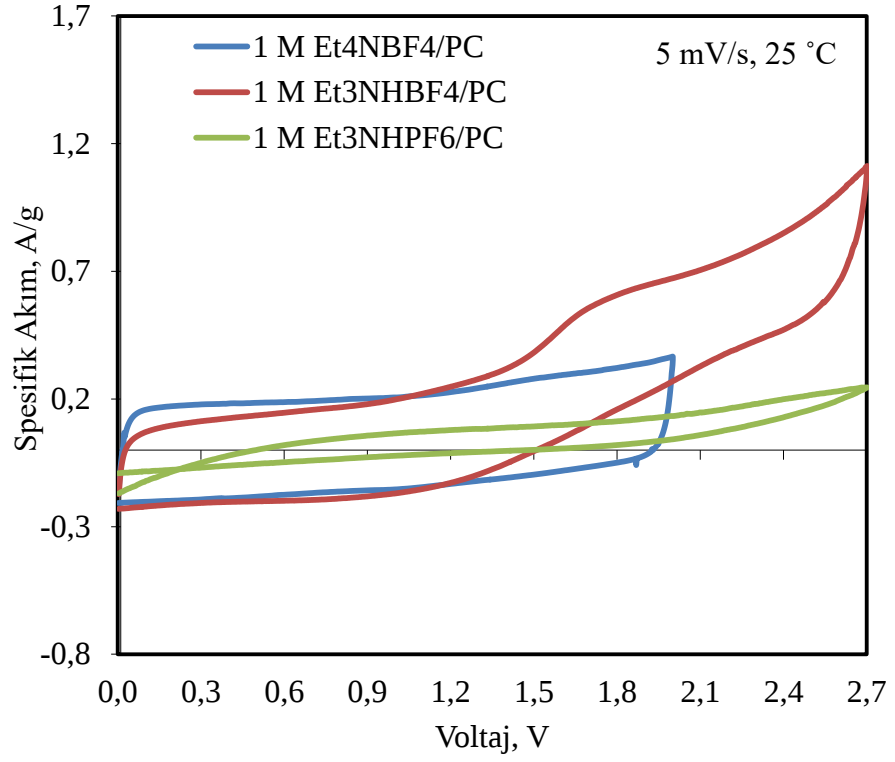
Kullanılan elektrolitlerin oda şartlarında ölçülen iyonik iletkenliklerinin sıralaması 1 M Et₄NBF₄/PC > 1 M Et₃NHBF₄/PC > 1 M Et₃NHPF₆/PC > 1 M Et₃NTFSI/PC şeklindedir. Değerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

MG-KOH-IR3 aktif karbonu gözenek boyut dağımı incelendiğinde cihaz sınırlamaları nedeniyle 1 nm altındaki gözenekler görünmemektedir. Ancak oranı bilinmemekle birlikte 1.16 nm’de görülen şiddetli pik 1 nm altı gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Literatür çalışmalarından referans alınan iyon çapları ve çözünmüş iyon çapları 1 nm altında görünmektedir. Katyon iyon çapları büyüklük sıralaması Et₄N⁺ > Et₃NH⁺, anyon iyon çapı büyüklük sıralaması TFSI⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ şeklindedir. Çözünmüş katyon çaplarının büyüklük sıralaması yine Et₄N⁺ > Et₃NH⁺, çözünmüş anyon çapları büyüklük sıralaması ise TFSI⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ şeklindedir. Çizelge 2.3’te iyon çapları paylaşılmıştır.

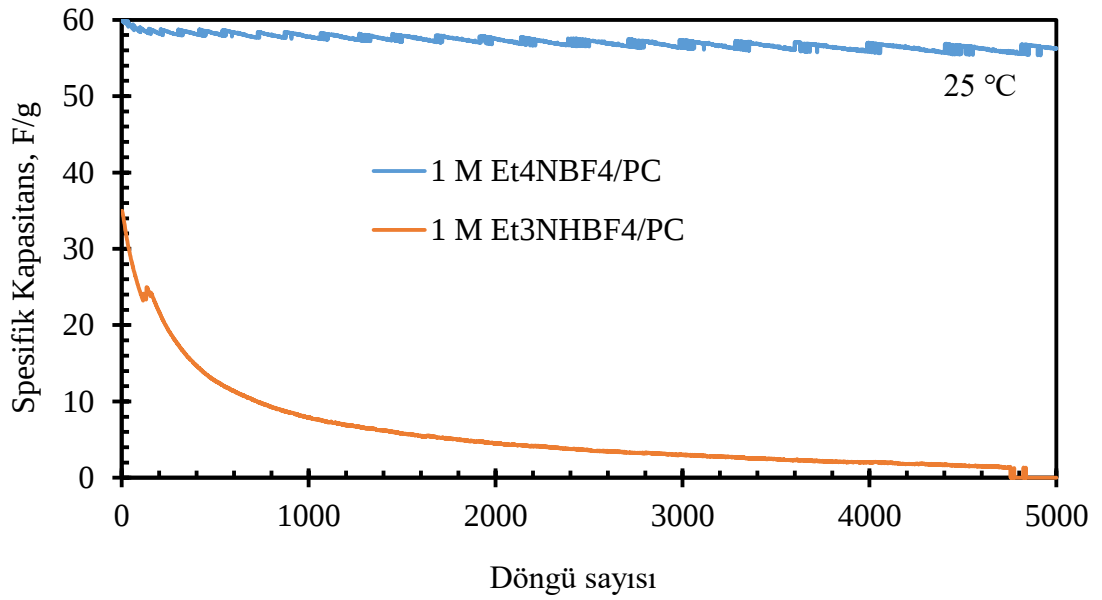
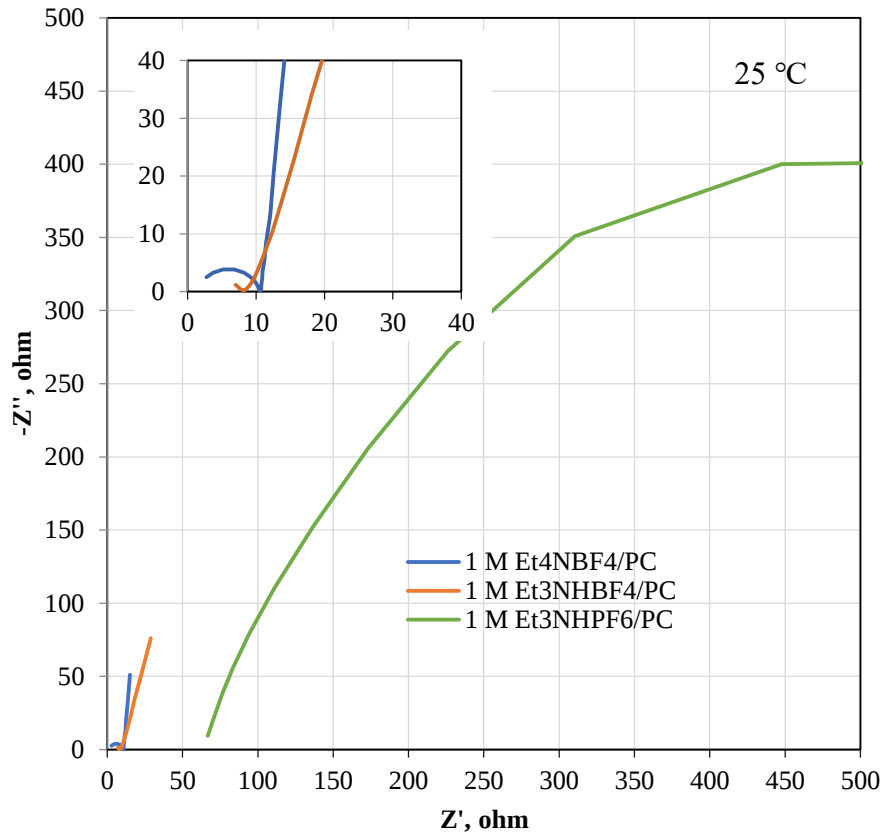
Ancak farklı kaynaklar ise çözünmüş iyon çaplarının genellikle 1 nm üzerinde olduğunu belirtmektedir (Simon ve Gogotsi 2008).

Genel karşılaştırma için her elektrolitin en iyi performans gösteren denemesi kullanılmıştır. MG-KOH-IR3 aktif karbonu ile 25 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.102). 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen analizlerde en iyi dörtgensel kapasitif davranışı ticari elektrolit sergilemiştir, ancak 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrelerin 0-2.7 V voltaj aralığında çalıştırılması erişilen akım yoğunluğu ve elde edilen kapasitansın artmasını sağlamıştır, herhangi bir redoks piki görülmemiştir. 50 mV/s tarama hızında ise benzer özellik göstermişlerdir, ancak 1 M Et₃NHBF₄/PC kullanılan hücre yüksek akım yoğunluğuna erişmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC kullanılan hücre 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında dörgensel kapasitif davranış sergileyememiştir. Önceki bölümlerde detaylı açıklandığı üzere artık suyun katalizi ile PF₆⁻ ayrışmasının performansı olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir.

25 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.103’de verilmiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrede difüzyon direnci görülmektedir. Ticari elektrolitin transfer ve temas dirençlerini içeren R_{int} iç direncinin daha yüksek olmasına rağmen uzun döngü kararlılığı oldukça yüksektir, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücre 5000 döngü sonunda kapasitansın tamamını kaybetmiştir. Aynı elektrolitin FC-KOH-IR3 örneğinde bu davranışı göstermemesi nedeniye yaşanan performans kaybına aktif karbonun da etkisi olduğu değerlendirilmiştir. MG-KOH-IR3 aktif karbonunun performans kayıplarına neden olacak fonksiyonel gruplar, metalik safsızlıklar içermediği görülmektedir. Bu nedenle karşılaşılan büyük performans kaybının malzemenin kendisinin nem tutuyor olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 80 °C’de gerçekleştirilen kurutma denemelerinde malzemenin kurutmaya bağlı olarak performansının değiştiği görülmüştür. Şarj/deşarj verileri 1 M Et₄NBF₄/PC için 5 A/g, 1 M Et₃NHBF₄/PC için 2 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir.



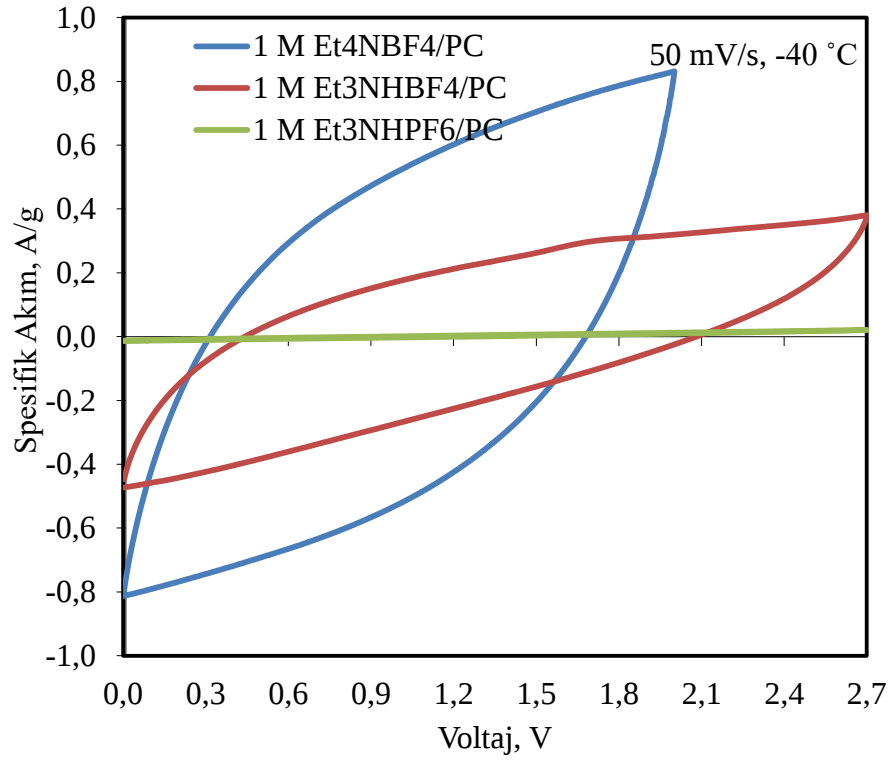
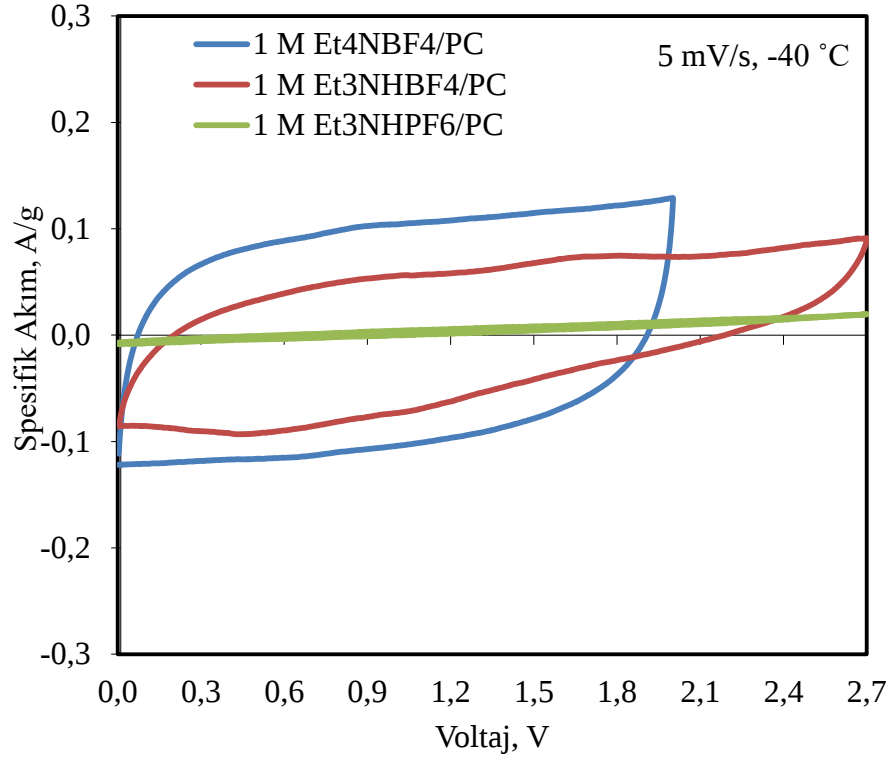
Şekil 5.102 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C



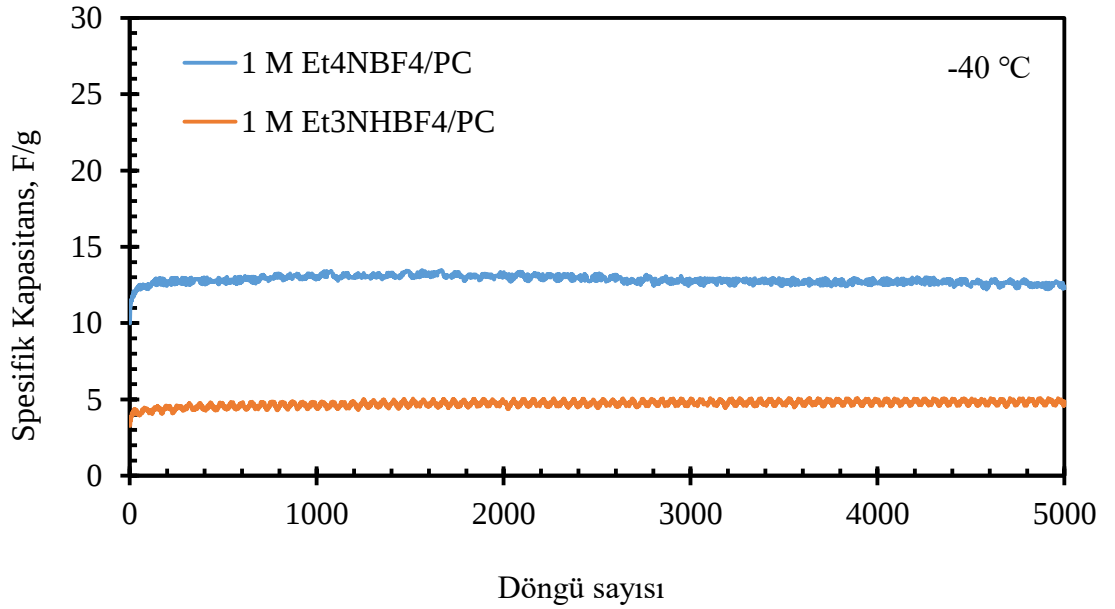
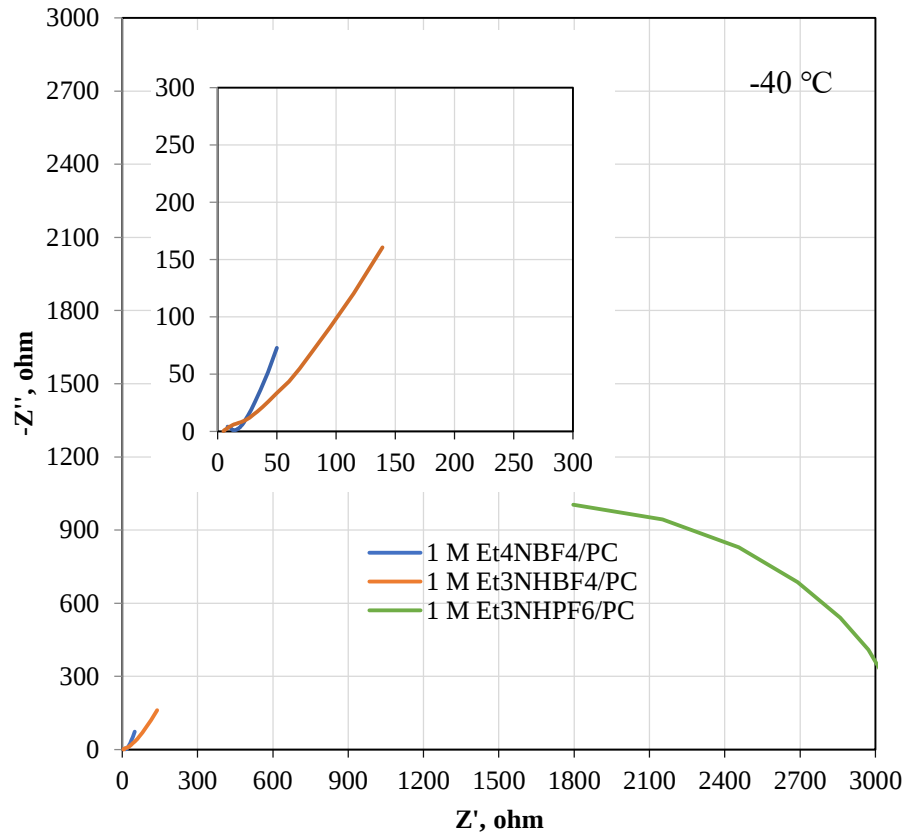
Şekil 5.103 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 1 M Et₄NBF₄ 5 A/g, 1 M Et₃NHBF₄/PC 2 A/g, 25 °C

MG-KOH-IR3 aktif karbonu ile -40 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.104). 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen analizlerde ticari elektrolit 1 M Et₄NBF₄/PC ve sentez elektrolit 1 M Et₃NHBF₄/PC kullanılan hücreler dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir, 1 M Et₃NHPF₆/PC ise akım çekememiştir, hücreden veri alınamamıştır. Bu elektrolitin uygun olmadığına dair öngörülen nedenler önceki bölümde açıklanmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça CV grafiklerinden açısıl kayma görülmüştür, daha önce açıklandığı üzere, bu durum gözenekli karbon katmanlarındaki elektrolit iyonlarının hareketine karşı oluşan dirence atfedilmektedir, -40 °C çalışma ortamında direnç oluşumu beklenen bir durumdur (Bandara vd. 2024).

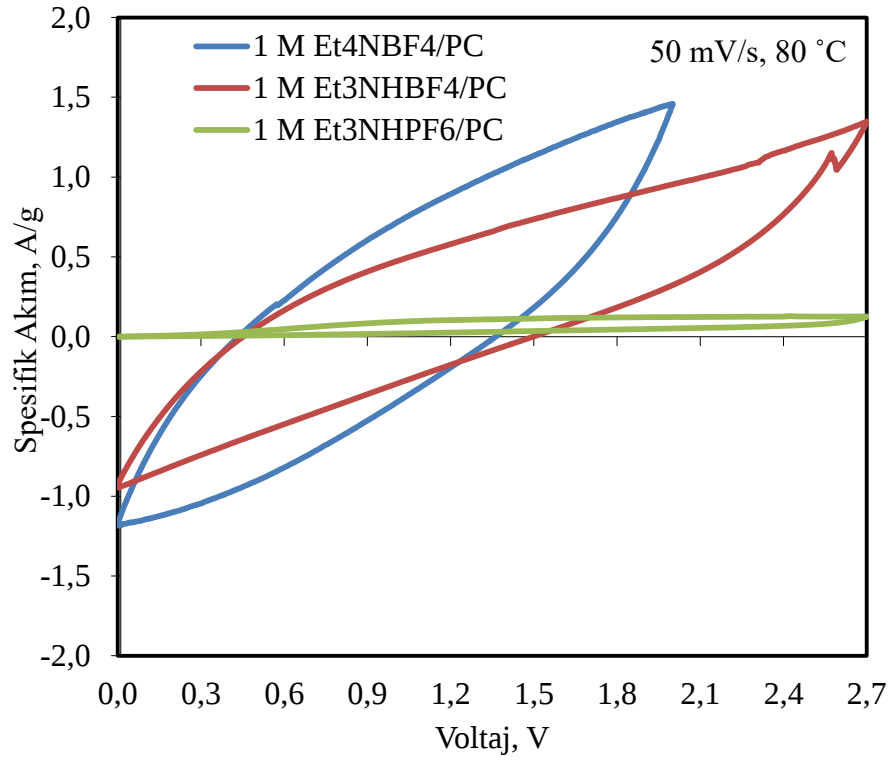
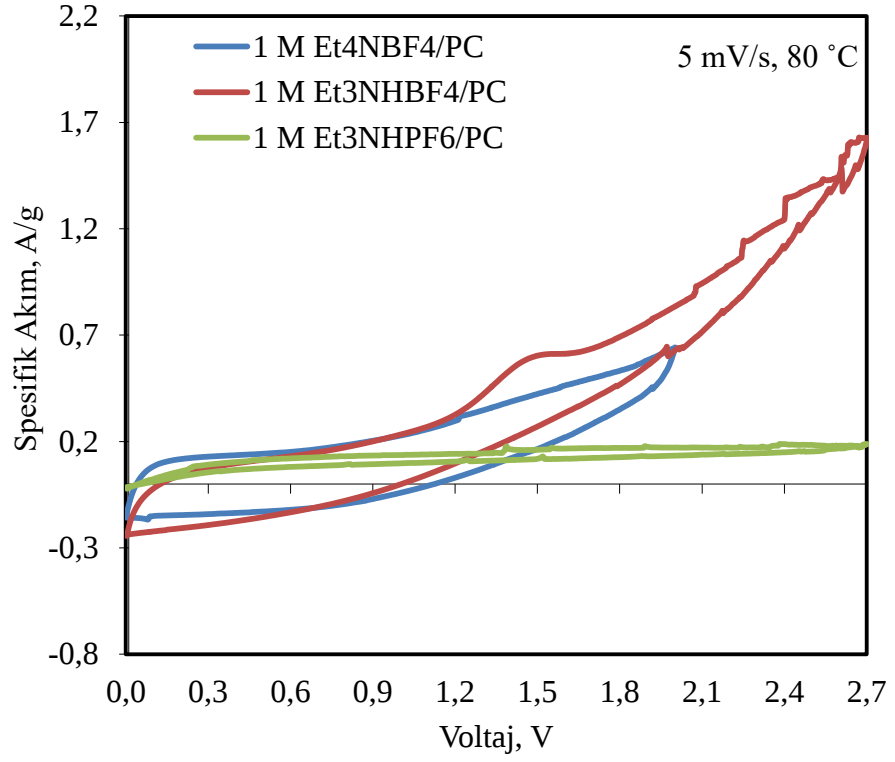
-40 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.105’te verilmiştir. Nyquist grafiklerinin düşük frekans bölgesinde 1 M Et₃NHBF₄/PC kullanılan hücrede karşılaşılan difüzyon direnci uzun döngü performansına yansımıştır. Elektrolitin su ve/veya nem içeriğinin donması ile mikrogözeneklerde tıkanma olabileceği, dolayısıyla iyon difüzyon direncini arttırmış olabileceği değerlendirilmektedir. Şarj/deşarj verileri 2 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir. 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrenin daha yüksek performans göstermesine daha yüksek iletkenliğe sahip olmasının da katkısı olduğu değerlendirilmektedir. MG-KOH-IR3 aktif karbonu ile 80 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.106). 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan hücrelerden düşük ve yüksek akım yoğunluğunda CV düzgün veri alınamamıştır. Önceki bölümde açıklandığı üzere açısıl kaymalar hücrenin sahip olduğu iç dirençlere, pikler ise elektrolit bozulmasına atfedilmektedir (Yambou vd. 2021, Bandara vd. 2024). 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen analizlerde 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrenin analiz datalarında bozulma gözlemlenmiştir, 50 mV/s tarama hızında açısıl bozukluk ile birlikte data alınabilmektedir. Bu tarama hızında elde edilen CV grafiği ticari elektrolit kullanılan hücre ile benzer yapı sergilemiştir. CV grafiklerinde görülen yaprak modelinin sistem dirençlerinden kaynaklı olabileceği değerlendirilmektedir.



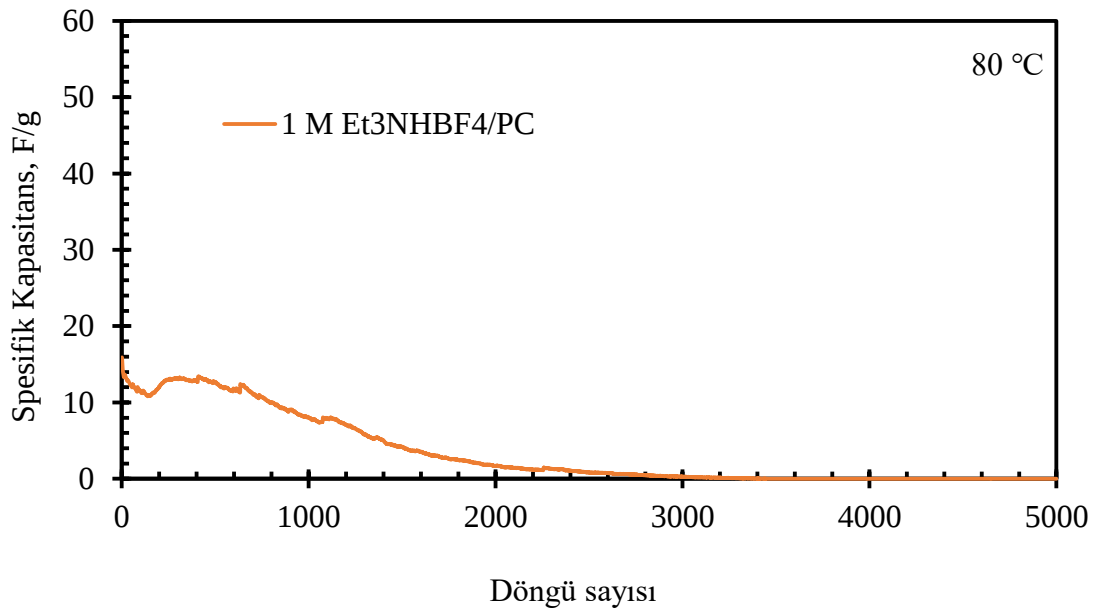
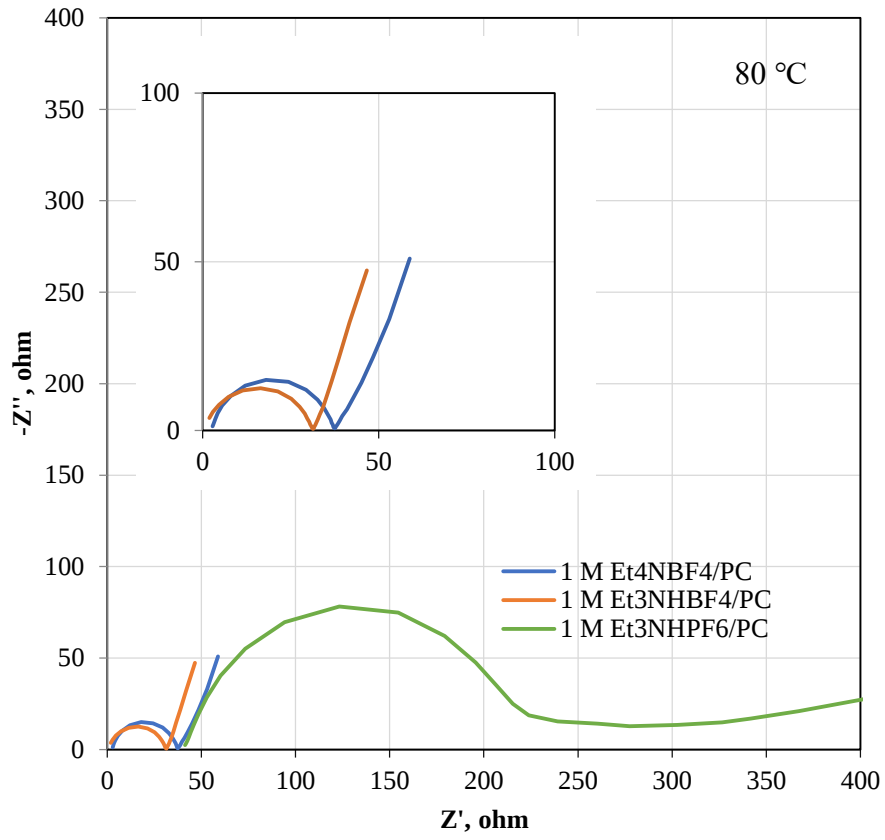
Şekil 5.104 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C



Şekil 5.105 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 2 A/g, -40 °C



Şekil 5.106 CV analizi, MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C



Şekil 5.107 MG-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 0.5 A/g, 80 °C

Yüksek tarama hızı nedeniyle, CV şekli, karbon gözenekliliğinden dolayı ideal bir dikdörtgen şekilden sapabilir ve bu da voltaja bağlı bir akıma neden olabilmektedir. Çalışmalar dikdörtgen şekilden sapmanın elektriksel çift katmanın hızlı birikmesinden kaynaklandığını göstermiştir (Aziz vd. 2020). 80 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.107’de verilmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan hücrenin Nyquist grafiği düşük frekans bölgesinde daha az dik görülen düz çizgi EDLC davranışının etkisinden kaynaklanmaktadır, x eksenine doğru eğilim çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir, özetle gözenekler içerisinde iyon difüzyonuna büyük bir direnç olduğunun göstergesidir (Yoo vd. 2014, Bandara vd. 2024). 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Et₃NHBF₄/PC kullanılan hücreler aynı direnç özellikleri sergilemiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC kullanılan hücre şarj/deşarj başlayabilmiş olsa denemelerde tutatlı veri alınamaması MG-KOH-IR3 aktif karbonu ile teze konu elektrolitlerin hiçbirinin çalışmadığının göstergesi olmuştur. 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir.

5.3.3 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan 4 cm² süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları

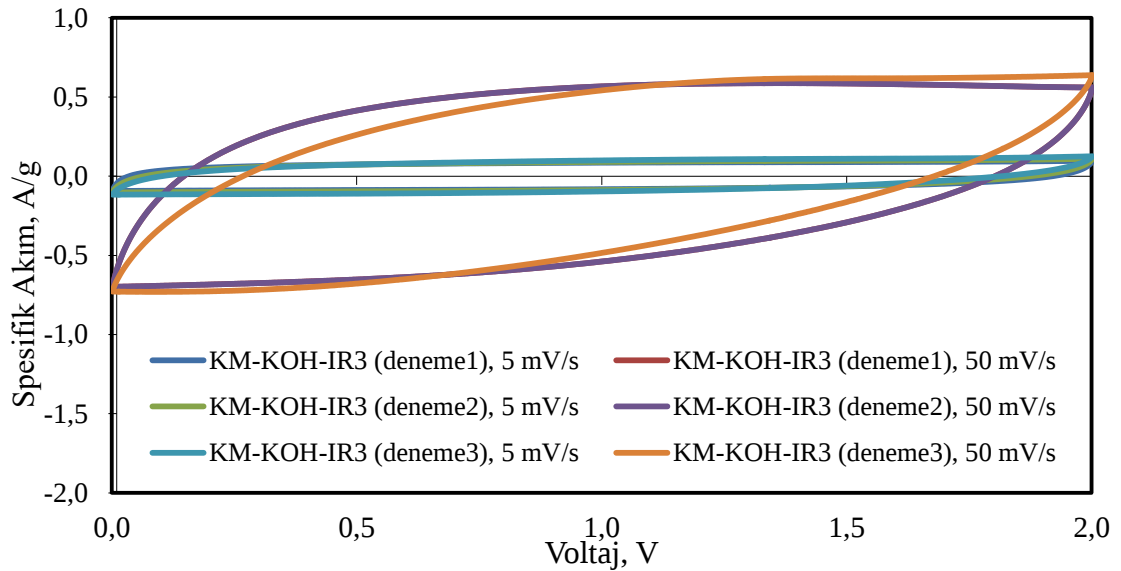
Atık kumaştan (% 95 pamuk, % 5 elastan içerik) üretilen aktif karbonla (3:1 KOH emdirmeye oranı) hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizlerine yaygın olarak kullanılan 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile 25 °C’de analizi ile başlanmıştır ve tekrarlı 3 deney yapılmıştır. Sonrasında 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile -40 °C ve 80 °C, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler kullanılarak -40 °C, 25 °C ve 80 °C elektrokimyasal performans testleri tekrarlı 2’şer deney ile gerçekleştirilmiştir. İncelemeleri ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri 1 M Et₄NBF₄/PC için 0-2 V voltaj aralığında, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler için 0-2.7 V voltaj aralığında yapılmıştır. CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır.

5.3.3.1 KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 25 °C sıcaklıktaki performans testleri

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

5.3.3.1.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında yapılan CV analizleri simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış göstermiştir (Şekil 5.108). Artan tarama hızları ile çektiği akım yoğunlukları da artmıştır. 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.109). EIS analizleri Nyquist grafikleri üzerinden değerlendirilmiştir. Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey çizgide görülen eğim iyon difüzyon dirençleri ile ilişkilendirilmiştir (Lu vd. 2017).

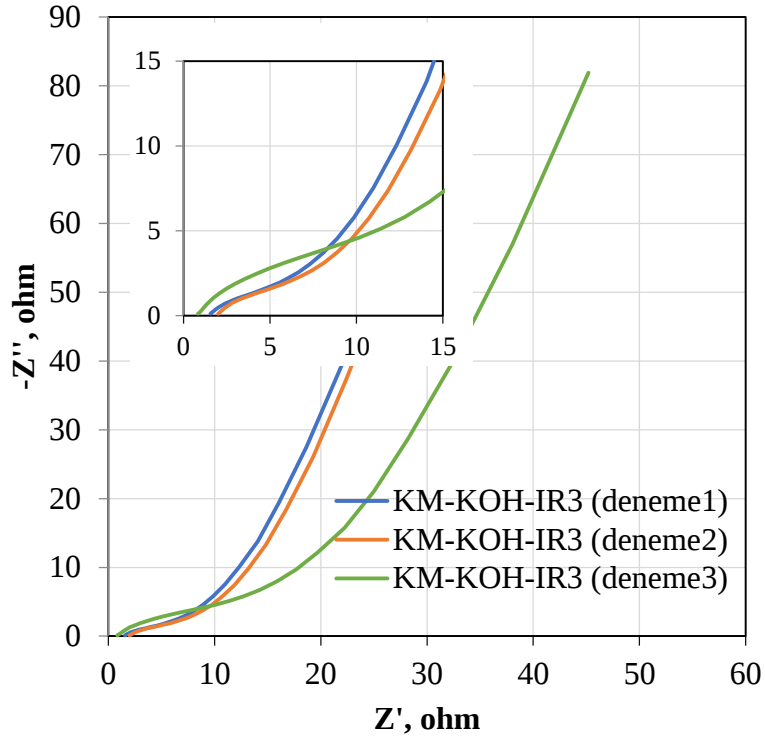


Şekil 5.108 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 25 °C

Eşdeğer seri direncin (x eksenini kestiği ilk nokta) üç örnekte de düşük olduğu görülmektedir. EDLC'lerde, elektrolit iyonları gözeneklere eşit şekilde erişmezse, mükemmel bir yarım daire yerine çökük/kısmi bir yarım daireye neden olabilmektedir. İyon difüzyonu yavaşsa (viskoz iyonik sıvılar, düşük sıcaklıklı elektrolitler vb.), Warburg kuyruğuna dönüşmeden önce yalnızca bir yarım dairenin başlangıcı olarak görülebilmektedir (Paloukis vd. 2016, Tran vd. 2011). KM-KOH-IR3 örneği % 91 oranında mikro gözeneklere sahiptir ve 2 nm üzerinde gözeneğe sahip değildir. Düşük frekans bölgesindeki görülen difüzyon direnci sınırlı mezogözenekler nedeniyle mikrogözeneklerin birikmemesi ile ilişkilendirilmiştir.

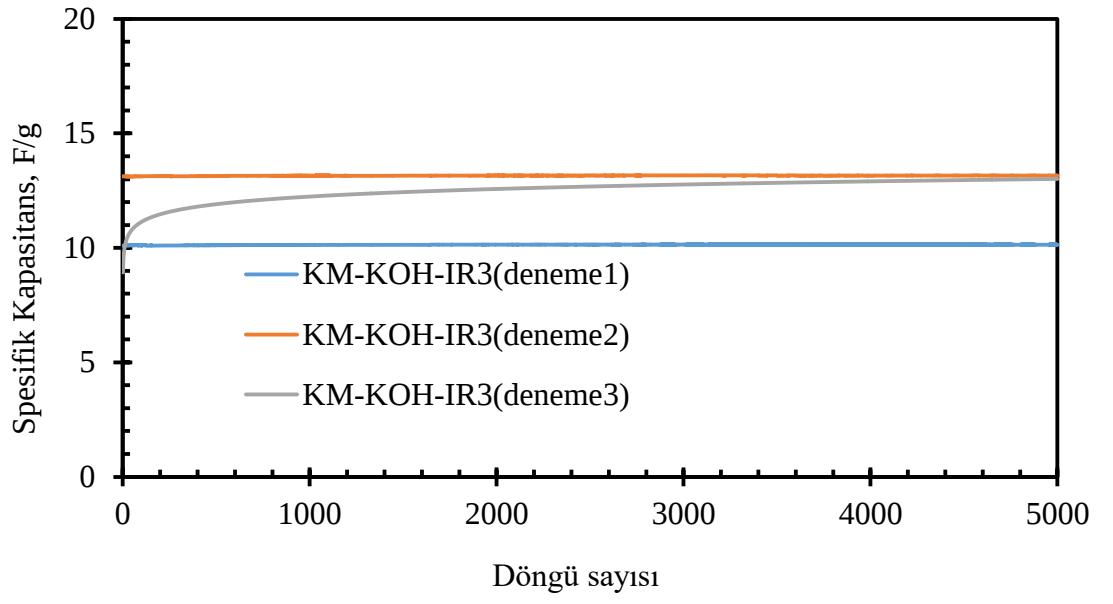
Hücre için uygun devre modelinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmış ve MODEL-5'in Nyquist grafiği ile tutarlı olduğu belirlenmiştir. MODEL-5 pürüzlü&gözenekli karbon yüzeyini temsil eden sabit faz elemanı içermemektedir. SEM görüntülerinden KM-KOH-IR3 aktif karbon örneği FC ve MG örneklerine göre yüzey pürüzlülüğü ve gözenek yapısının farklı olduğu görülmektedir. Model verileri EK-2'de verilmiştir.

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömürlerinin incelenmesi için GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.110-111). GCD analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri EK-1'de verilmiştir. 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ organik elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin 3'ü de 5000 döngü sonunda kapasitansını yaklaşık % 100 oranında korumuştur, ancak kararlılık göstermesine rağmen performans değerleri (ortalama 7 F/g) oldukça düşüktür. Bu durumun hücre içinde karşılaşılan yük transfer dirençlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nyquist verileri ve model verilerinden elde edilen R_{int} iç direnci her 3 örnekte de oldukça yüktektir ve bu dirence neden olan iyonik direnç elektrotun gözenek yapısına doğrudan bağlıdır. KM-KOH-IR3 aktif karbonu % 91.43 oranında 1.2 nm boyutlarında gözeneklerden oluşmaktadır. Kullanılan elektrolitin BF_4^- ve Et_4N^+ iyonlarının çözünme sonrası iyon çaplarındaki artışla birlikte mikrogözeneklere erişimin sınırlandığı değerlendirilmektedir. Mikrogözenekli yapı aynı zamanda yüksek akım yoğunluğunda şarj/deşarj işlemi için kısıt oluşturmıştır ve 5 A/g akım yoğunluğunda düşük kapasitans değerleri elde edilmiştir, ancak oldukça kararlıdırlar.

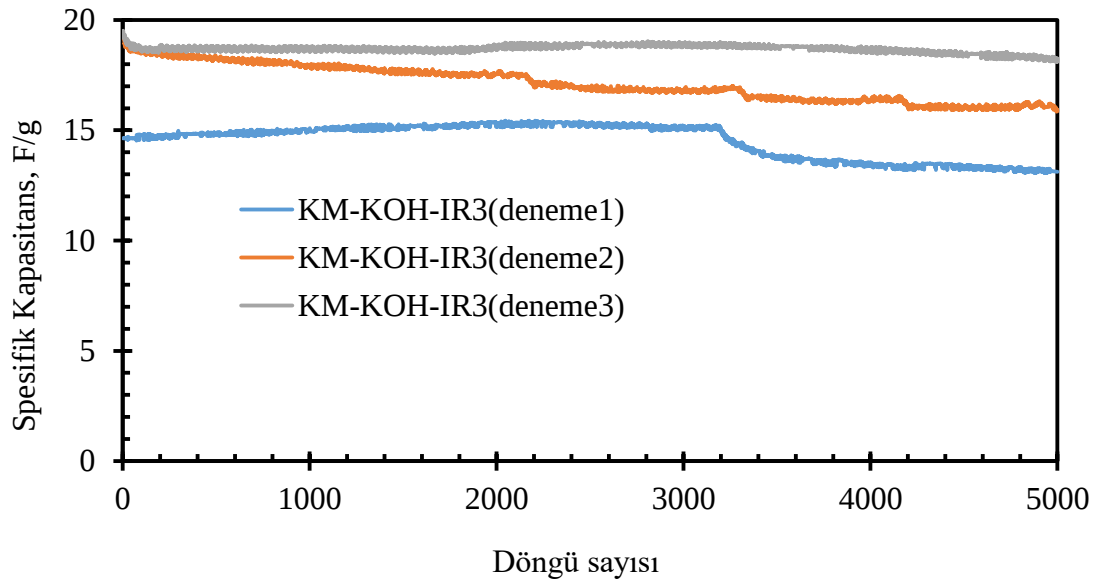


Şekil 5.109 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, 25 °C

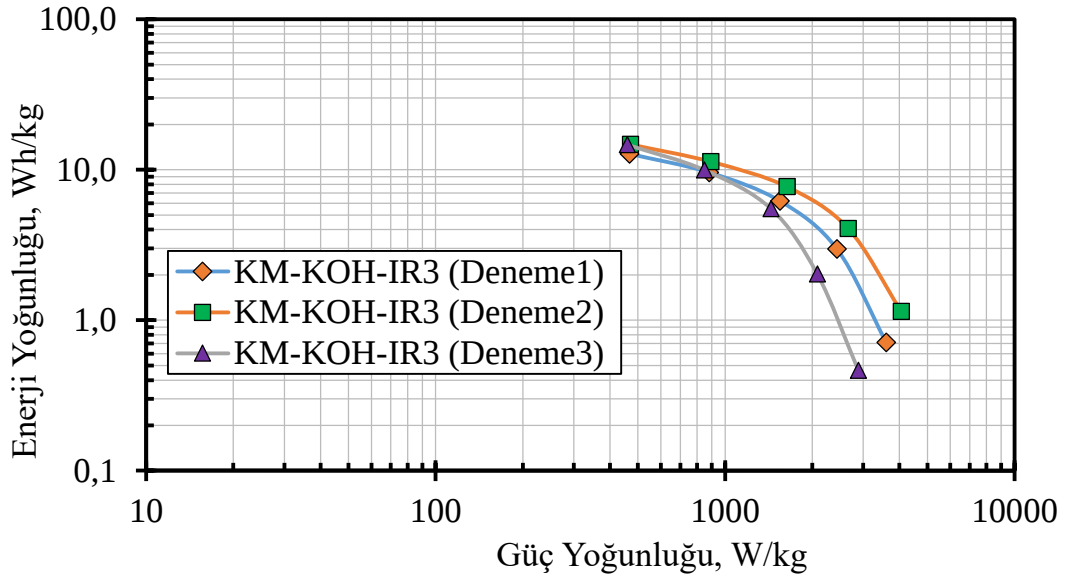
KM-KOH-IR3 örneğinin düşük akım yoğunluğundaki uzun döngü performansını değerlendirmek amacıyla 5 A/g-5000 döngü (Şekil 5.110) sonrası 2 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngü şarj/deşarj yaptırılmıştır (Şekil 5.111). Her 3 deneme için sırasıyla kapasitans koruma oranı % 89.63, % 82.36, % 93.6'dır. Şekil 5.111'de görüldüğü gibi kapasitans değerlerinde bir miktar artış olsa da aynı elektrolit ile hazırlanan FC-KOH-IR3 ve MG-KOH-IR3 örneklerinin oldukça altında kalmıştır. Hazırlanan hücrenin sahip olduğu enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Bütün denemeler için 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluklarında şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğunda azalma ve güç yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Genel anlamda süperkapasitörler için beklenen enerji yoğunluğu 10^{-1} -10 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 10^2 - 10^4 W/kg'dır (Sharma ve Chand 2023). Gerçekleştirilen testlerden elde edilen enerji ve güç yoğunlukları süperkapasitör limitleri içerisinde (Şekil 5.112).



Şekil 5.110 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



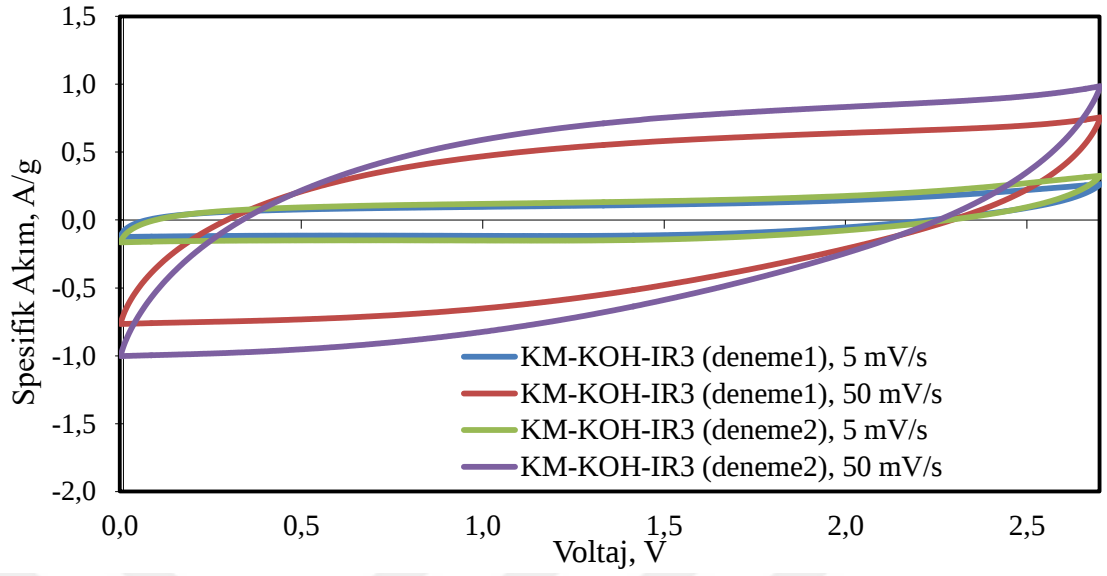
Şekil 5.111 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 25 °C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.112 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma

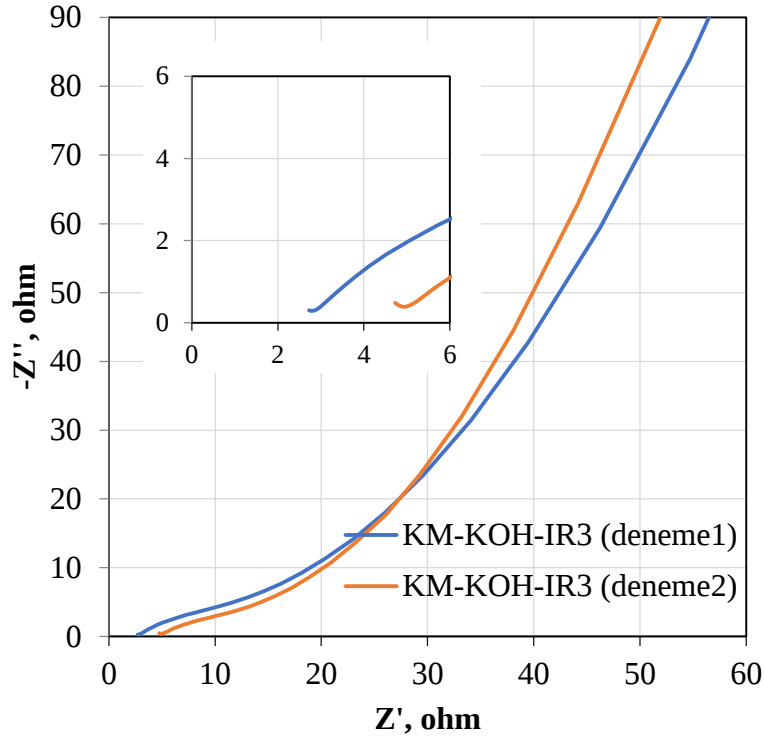
5.3.3.1.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin sentez elektrolit olan 1 M Et₃NHBF₄/PC iyonik sıvı elektrolit ile elektrokimyasal performans değerleri 0-2.7 V çalışma potansiyeli uygulanarak incelenmiştir. Tekrarlı 2 deney yapılmıştır ve sırasıyla CV, EIS, GCD analizleri yapılmıştır. CV analizlerinde dörtgensel kapasitif davranış görülmüştür (Şekil 5.113).



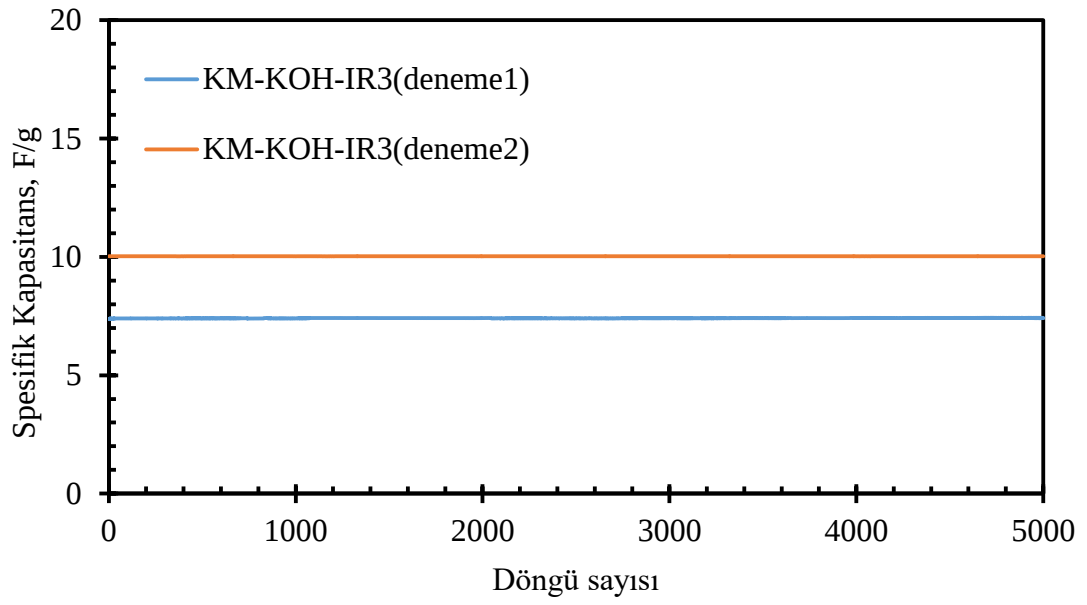
Şekil 5.113 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit, 25 °C

EIS Nyquist grafikleri (Şekil 5.114) incelendiğinde düşük frekans bölgesindeki 90°'den oldukça düşük bir eğri görülmüştür, sınırlı iyon difüzyonu ile ilişkilendirilen bu durum % 91 oranında 1 nm civarındaki gözeneklerin varlığı ile ilişkilendirilmiştir. İyonik direnç elektrolit iletkenliğine, elektrotun gözenekli dokusuna ve aktif tabakanın kalınlığına bağlıdır, KM-KOH-IR3 örneğinde görülen iyonik direncin süperkapasitör performansını azaltıcı etki yarattığı değerlendirilmektedir. (Lei vd. 2013). Yüksek frekans bölgesinde yarım daire yerine ark oluşumu gözlemlenmiştir. Gözenekli, pürüzlü bir elektrot yüzeyinde sabit faz elemanının (CPE) varlığı nedeniyle bir ark yarım dairenin yerini alabilmektedir (Ma vd. 2018). MODEL-6 hücreyi temsil eden devre modeli olarak belirlenmiştir, model verileri Nyquist grafiklerini destekler niteliktedir.

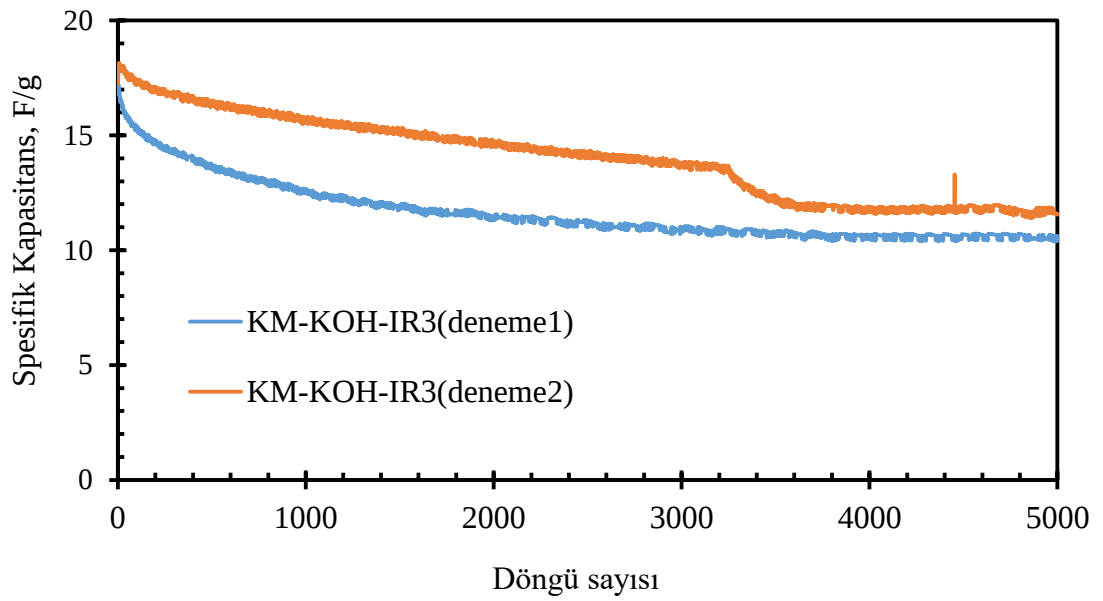


Şekil 5.114 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 25 °C

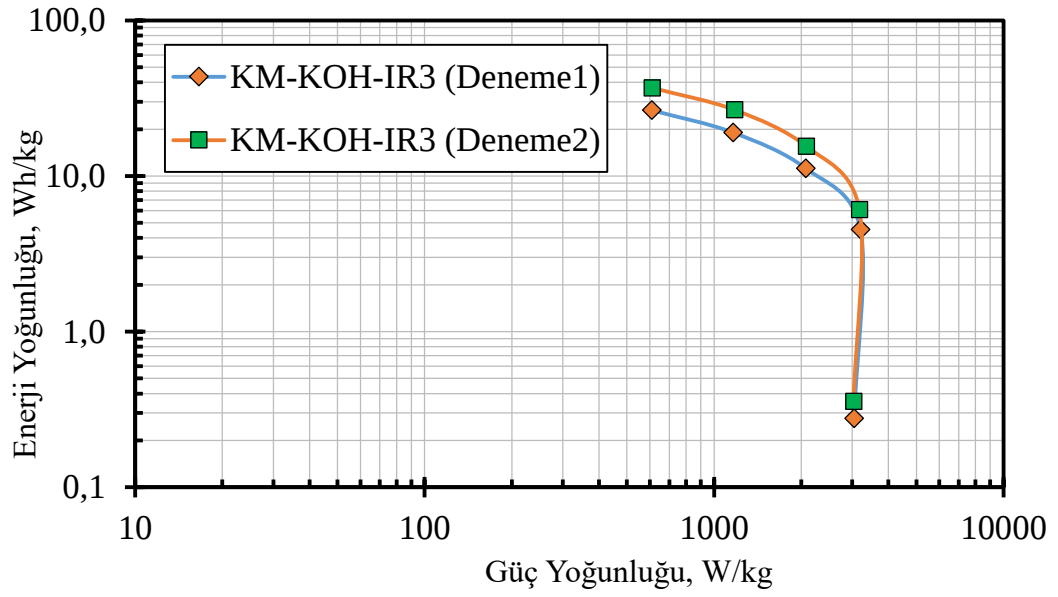
GCD analizi ile 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ iyonik sıvı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin döngü kararlılığı incelenmiştir. Hazırlanan paketler 5 A/g akım yoğunluğunda ve 2 A/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj edilmiştir. Elde edilen kapasitans değerleri oldukça düşüktür, 5 A/g akım yoğunluğunda ortalama 10 F/g spesifik kapasitans elde edilirken (Şekil 5.115), 2 A/g akım yoğunluğunda 17 F/g spesifik kapasitans değeri 5000 döngü sonunda % 65 oranında korunmuştur (Şekil 5.116). Kullanılan elektrolitlerin gözeneklerde düzgün dağılımı sağlanamadığı için düşük performans elde edildiği değerlendirilmiştir. Enerji ve güç yoğunlukları süperkapasitör limitleri içindedir (Şekil 5.117).



Şekil 5.115 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit 25 °C’de, 5 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.116 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit 25°C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



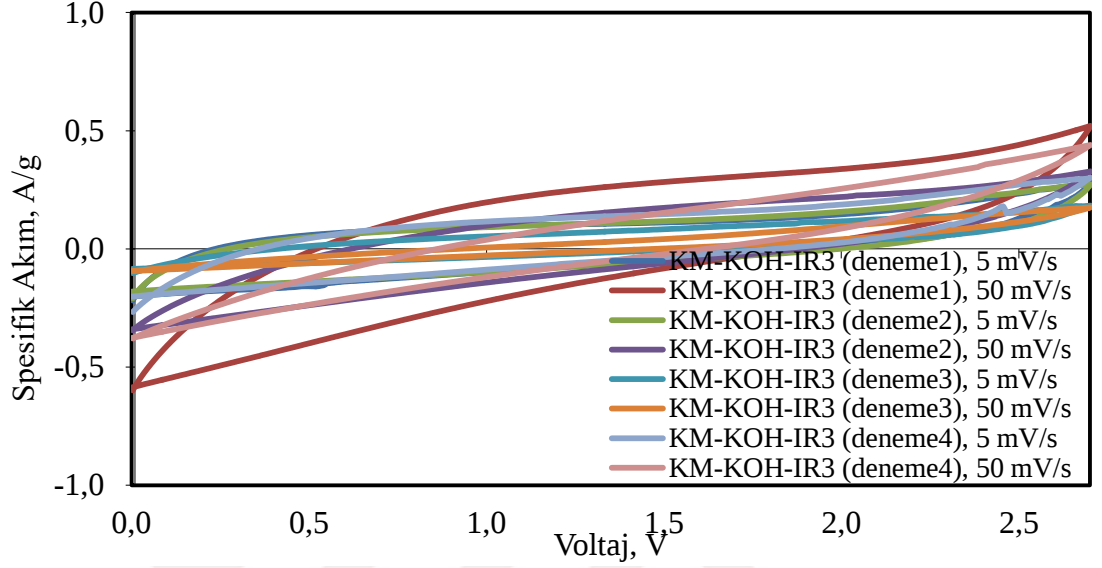
Şekil 5.117 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 25 °C’de karşılaştırma

5.3.3.1.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin sentez elektrolit olan 1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit ile elektrokimyasal performans değerleri 0-2.7 V çalışma potansiyeli uygulanarak incelenmiştir. Tekrarlı 4 deney yapılmıştır ve sırasıyla CV, EIS, GCD analizleri yapılmıştır. CV analizlerinde düşük ve yüksek akım yoğunluklarında dörtgensel kapasitif davranış görülmemiştir (Şekil 5.118). Tarama hızı arttıkça dörtgende açısız şekil bozukluğu da görülmüştür, bu durum gözenekli karbon katmanlarındaki elektrolit iyonlarının hareketine karşı oluşan dirence atfedilmektedir (Bandara vd. 2024). Deneme 1 örneği 1 A/g akım yoğunluğunun üzerinde şarj/deşarj olmamıştır. Deneme 2 ise 0.5 A/g akım yoğunluğunun üzerinde şarj/deşarj olmamıştır. Bu nedenle 3. ve 4. denemeler de yapılmıştır. Deneme 3 hiçbir akım yoğunluğunda şarj olmazken Deneme 4 yalnızca 0.25 A/g akım yoğunluğunda şarj olmuştur.

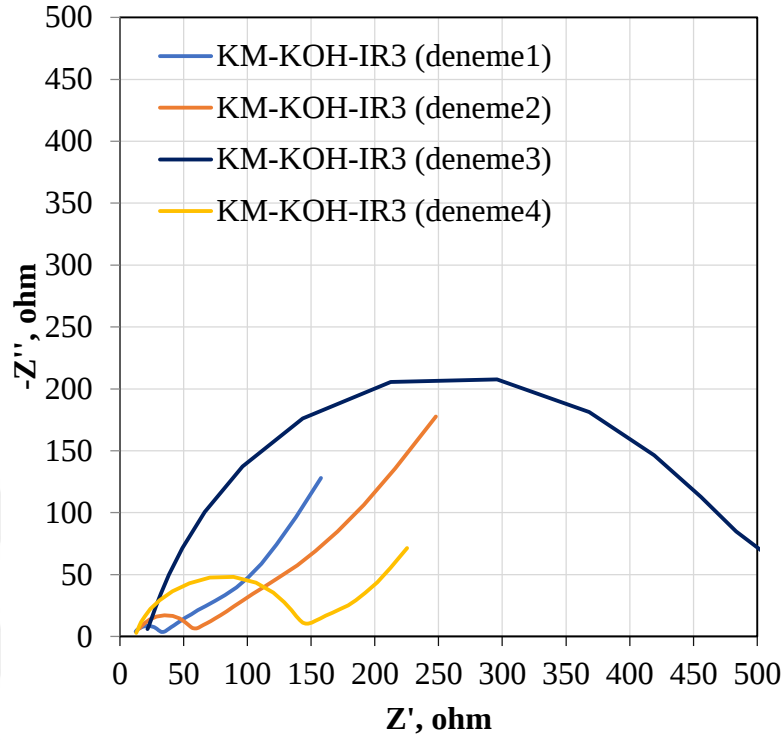
KM-KOH-IR3 aktif karbonu ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin EIS Nyquist grafikleri Şekil 5.119’da verilmiştir. Elde

edilen sonuçlar FC-KOH-IR3 ve MG-KOH-IR3 aktif karbonları ile hazırlanan hücrelere benzerdir.



Şekil 5.118 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, 25 °C

Ard arda yapılan 4 denemede de tekrarlı sonuç elde edilememiştir. Her denemede artan bir iç direnç ile karşılaşılması ($R_{int}=R_{ct}+R_{ads}$). Yarım daire çapının ifade ettiği R_{int} ; elektrot gözenekliliği, yük transfer direnci, elektrot-akım kolektörü arası arayüz direnci, parçacıklar arası direnci kapsamaktadır (Lewandowski vd. 2010). Artan bu direncin elektrolitin PC içerisinde çözünmemesi, dolayısıyla bölgesel olarak toplanan Et₃NHPF₆'nın elektrot yüzeyi ile arasında transfer/temas direncinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Devre modeli çalışması ile hücreyi temsil eden devre modeli MODEL-6 olarak belirlenmiştir. Model verileri Nyquist grafiklerini destekler niteliktedir, veriler EK-2'de verilmiştir.



Şekil 5.119 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, 25 °C

5.3.3.2 KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin -40 °C sıcaklıktaki performans testleri

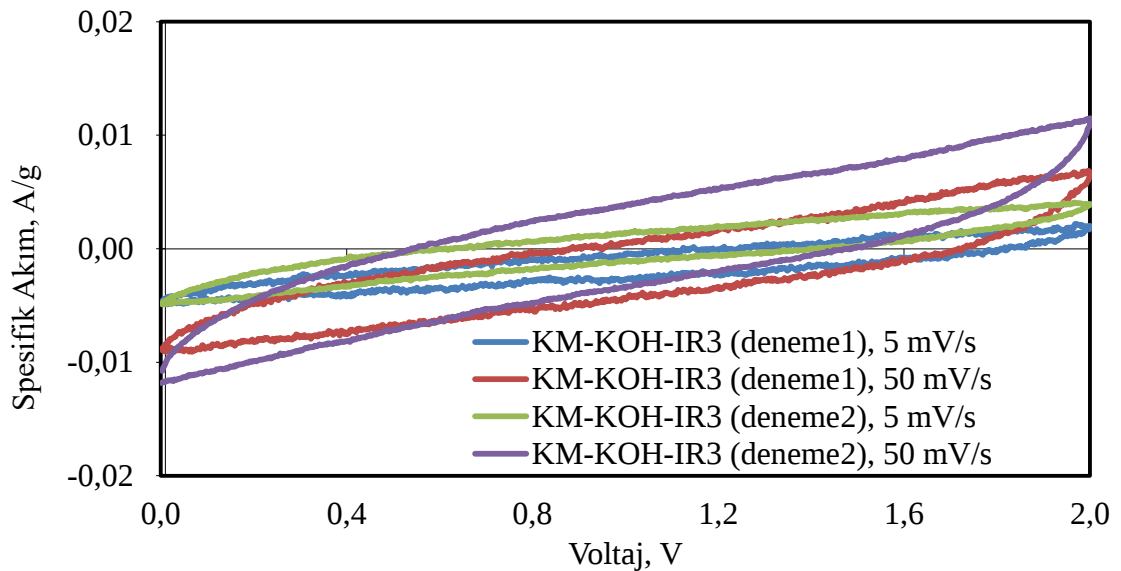
1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

5.3.3.2.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

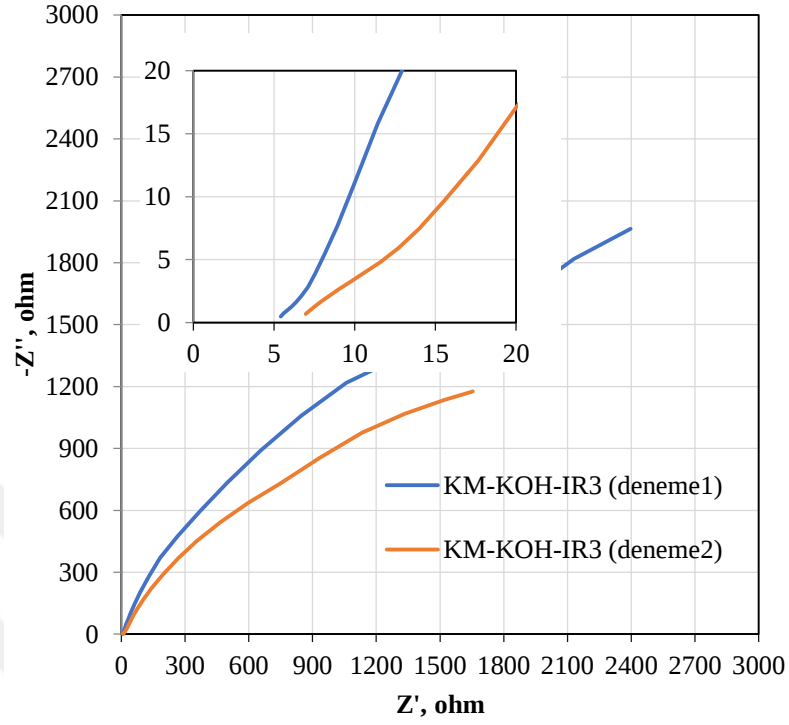
1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile elektrokimyasal performans testleri tekrarlı 2 deney ile incelenmiştir ve sırasıyla CV, EIS, GCD analizleri yapılmıştır. CV analizleri düşük ve yüksek tarama hızlarında yüksek akım yoğunluklarına ulaşamamıştır (Şekil 5.120). Örnekler dörtgensel kapasitif davranış göstermiştir, ancak tarama hızı arttıkça dörtgende açılal şekil bozukluğu görölmüştür, bu durum gözenekli karbon

katmanlarındaki elektrolit iyonlarının hareketine karşı oluşan dirence atfedilmektedir (Bandara vd. 2024). Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklıklarda azalan elektrolit viskozitesiyle birlikte aktif karbonun yoğun olarak 1 nm gözenekliliğe sahip olmasının, iyonları taşıyacak mezogözeneklerin sınırlı olması nedeniyle iyon adsorpsiyon/desorpsiyonuna engel olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Nyquist grafiklerinde düşük frekans bölgesinde daha az veya daha çok dik görülen düz çizgi EDLC davranışının etkisinden kaynaklanmaktadır, eğer x eksenine doğru eğimli (sonsuz yarım daire çapı) görülürse çift katmanlar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmektedir (Bandara vd. 2024). EIS analizi Nyquist grafiği de KM-KOH-IR3 aktif karbonu ile üretilen süperkapasitörün 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit ile -40 °C’de kapasitif davranış sergilemediğini göstermiştir (Şekil 5.121). Hücre için devre modeli belirleme çalışması yapılmıştır ve MODEL-2’nin Nyquist verilerini desteklediği görülmüştür. KM-KOH-IR3 ve 1 M Et₄NBF₄/PC organik elektrolit ile hazırlanan hücreler -40 °C’de hiçbir akım yoğunluğunda şarj/deşarj edilememiştir. Bu duruma yüksek arayüz direncinin neden olduğu değerlendirilmektedir.



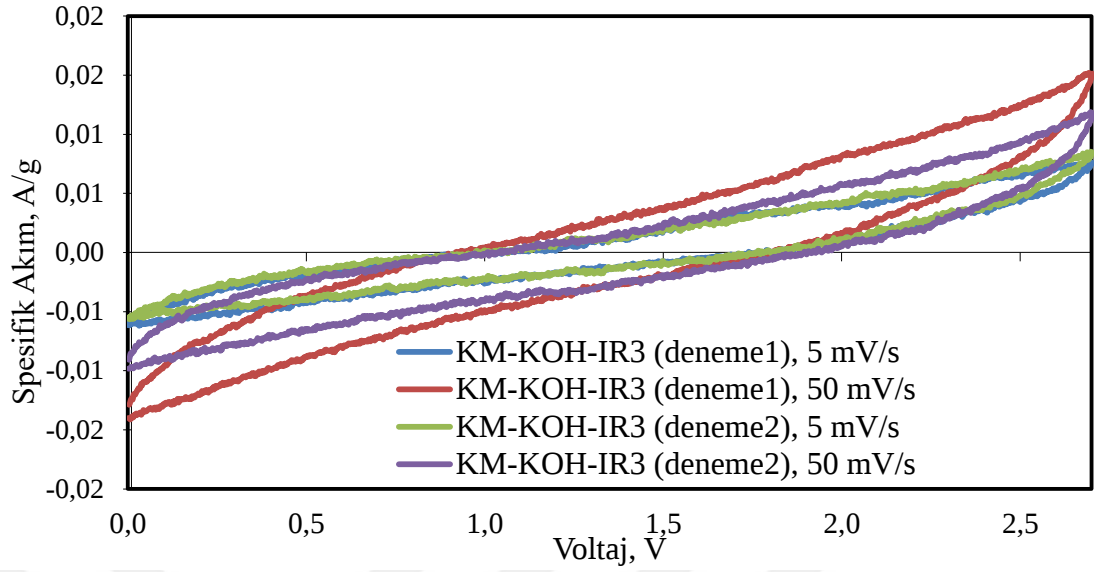
Şekil 5.120 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit, -40 °C



Şekil 5.121 EIS analizi- Nyquist Grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, $-40\text{ }^\circ\text{C}$

5.3.3.2.2 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit

1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ iyonik sıvı elektrolit ile elektrokimyasal performans testleri 0-2.7 V çalışma potansiyeli uygulanarak yapılmıştır. Tekrarlı 2 deney yapılmıştır ve sırasıyla CV, EIS, GCD analizleri yapılmıştır. CV analizleri düşük ve yüksek tarama hızlarında yüksek akım yoğunluklarına ulaşamamıştır (Şekil 5.122). Grafiklerin 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektroliti kullanılan örneklerle benzer şekilde açılmal bozukluklara sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücreler için de düşük sıcaklıklarda azalan elektrolit viskozitesiyle birlikte aktif karbonun yoğun olarak 1 nm gözenekliliğe sahip olmasının iyon adsorpsiyon/desorpsiyonuna engel olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

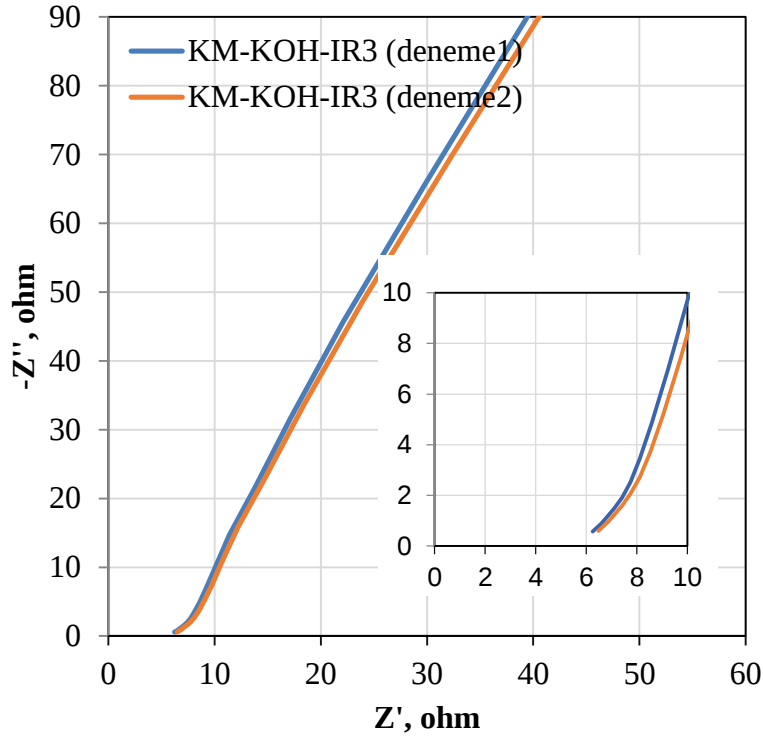


Şekil 5.122 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHF}_4/\text{PC}$ elektrolit, -40°C

EIS Nyquist grafiklerinde düşük frekans bölgesinde görülen eğim artan viskoziteye bağlı olarak iyon difüzyon direncinin artışının bir göstergesidir (Kang vd. 2014). Yüksek frekans bölgesinde yarım daire çapı görülmemiştir. Nyquist grafiklerinden elde edilen sonuçlar doğrudan gözenekli karbonun gözenek yapısıyla ilişkilendirilebilmektedir. Farklı gözenek şekillerine sahip gözenekli elektrotların empedansı incelenmiştir. Yüksek frekanslarda elde edilen karmaşık düzlem grafikleri, oluk biçimli gözeneklerden armut biçimli gözeneklere geçildiğinde 45° 'ten büyük eğimli bir doğru şeklinden yarım daireye kadar grafik değişmektedir. Bu özellikler geometrik etkilerden kaynaklanmaktadır, çift tabaka kapasitans ve gözeneklerdeki çözelti direncinin birleşimiyle ilişkilidir ve yüksek frekanslarda ortaya çıkmaktadır. Tüm elektrotlar düşük frekanslarda ideal olarak polarize olduğundan, AC sinyalinin gözeneklere tamamen nüfuz etmesine karşılık gelen dikey bir çizgi gösterirler (Lasia 2014). Bu hücrelerde görülmeyen yarım daire çapının SEM görüntüleri ile de desteklenen boru tipi parçacıklar ve gözeneklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. MODEL-6 kapsamındaki devre modeli hücrenin Nyquist grafiklerini destekler niteliktedir, elde edilen veriler EK-2'de verilmiştir.

Elde edilen nyquist grafikleri her ne kadar 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan örnekten düşük dirençler gösterse de (Şekil 5.123), hazırlanan süperkapasitör

paketlerine 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 ve 50 A/g akım yoğunluklarında GCD analizi uygulandığında en düşük akım yoğunluğunda bile şarj olmamıştır. Oda şartlarında dahi düşük performans sergileyen KM-KOH-IR3 aktif karbonun organik ve iyonik sıvı elektrolitler için uygun bir aktif malzeme olmadığı görülmüştür.

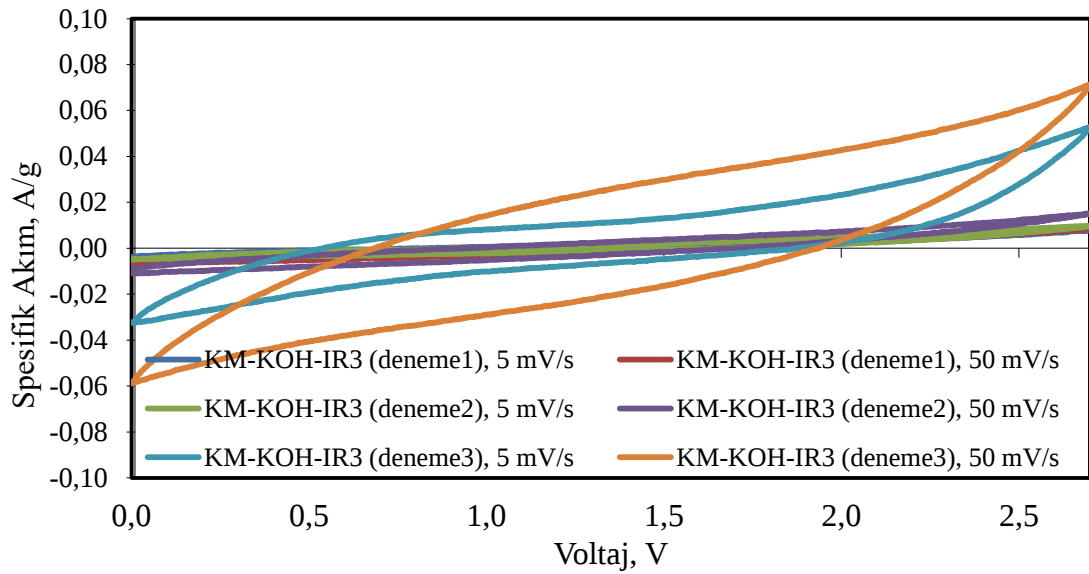


Şekil 5.123 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, -40°C

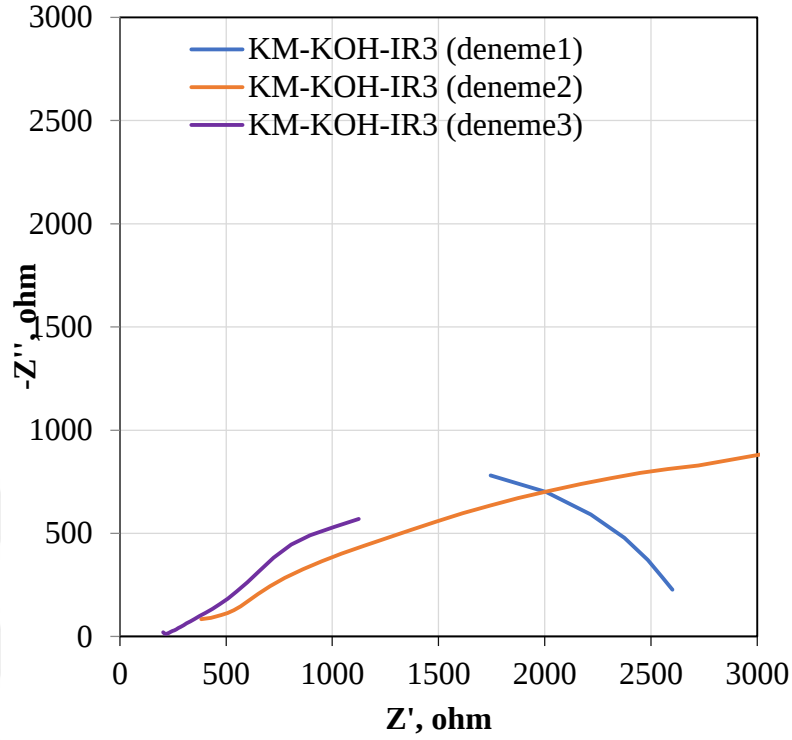
5.3.3.2.3 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit

1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ iyonik sıvı elektrolit ile elektrokimyasal performans testleri 0-2.7 V çalışma potansiyeli uygulanarak yapılmıştır. Tekrarlı yapılan ilk 2 deneyde CV grafikleri kapasitif davranıştan uzak, şarj/deşarjın sağlanamadığı bir yapı sergilemiştir (Şekil 5.124). Hazırlanan elektrolitin homojen olmadığı düşünülerek yeni elektrolit karışımı hazırlanmıştır ve 3. Deneme yapılmıştır. CV analizlerinde iyileşme görülsede, 3 denemede de GCD analizi en düşük 0.25 A/g akım yoğunluğunda bile başarısız olmuştur. EIS analizlerinde de sağlıklı veri elde edilememiştir, direnç değerleri 500 ohm üstünde görülmüştür (Şekil 5.125). Empedans verilerinde tekrarlı sonuç alınamamıştır.

Deneme 3'te yüksek frekans bölgesinde veri alınamamıştır, bu elektrolit ile MG-KOH-IR3 örneğiyle üretilen hücrede de benzer sonuçlar alınmıştır. İlk 2 denemede ise yarım daire ark benzeri bir grafik elde edilmiştir. EDLC'lerde, elektrolit iyonları gözeneklere eşit şekilde erişmezse, mükemmel bir yarım daire yerine çökük/kısmi bir yarım daireye neden olabilmektedir. İyon difüzyonu yavaşsa (viskoz iyonik sıvılar, düşük sıcaklıklı elektrolitler vb.), Warburg kuyruğuna dönüşmeden önce yalnızca bir yarım dairenin başlangıcını görülebilmektedir. (Paloukis vd. 2016, Tran vd. 2011). Kullanılan elektrolitin çözücü içinde çözünmemesi ve kendisinin viskoz olması değerlendirmeleri desteklemektedir. Hazırlanan hücreleri temsil eden devre modelini belirlemek üzere çalışma yapılmıştır. MODEL-2 uyumluluk ve grafik verileri ile tutarlılığı nedeniyle uygun model olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.124 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit, -40 °C



Şekil 5.125 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_6/\text{PC}$ elektrolit, -40°C

5.3.3.3 KM-KOH-IR3 aktif karbon örneğinin 80°C sıcaklıktaki performans testleri

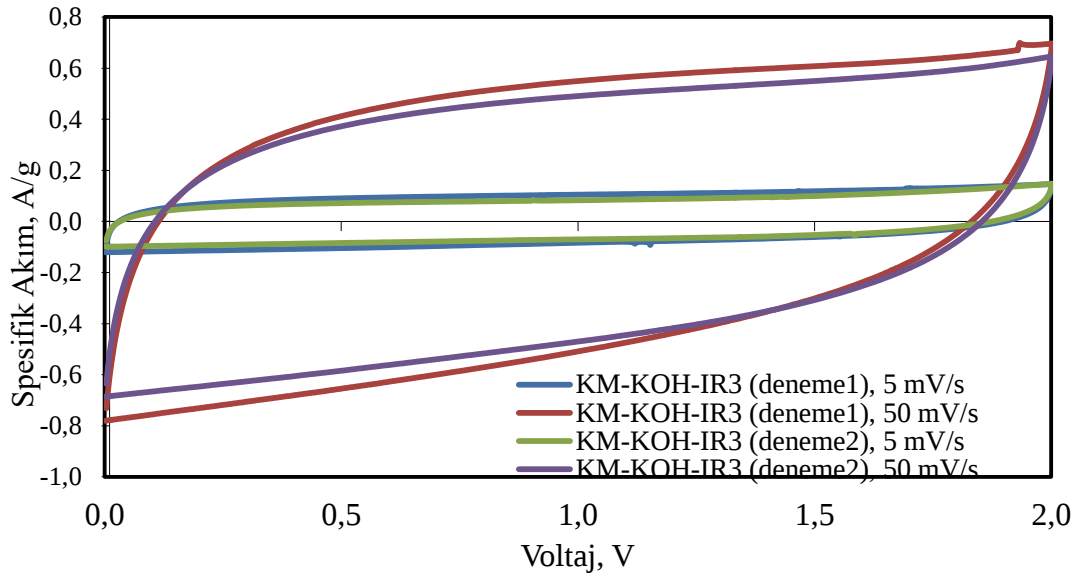
1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ organik elektrolit, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_6/\text{PC}$ iyonik sıvı elektrolit kullanarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80°C sıcaklıktaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. Yapılan tekrarlı deneylerden benzer sonuçlar elde edilmiştir.

5.3.3.3.1 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit

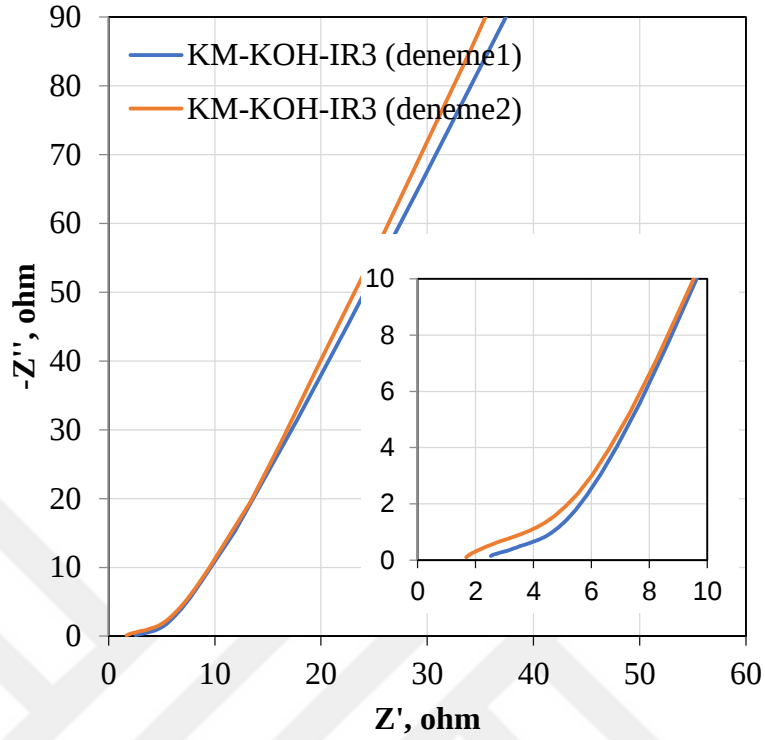
1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ organik elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerin CV grafikleri kapasitif davranışa atfedilen dörtgensel profil sergilemiştir (Şekil 5.124), ancak erişilen akım yoğunluklarının azalan viskoziteye bağlı olarak artan iyon difüzyonu ile artması beklenirken, erişilen akım yoğunlukları 25°C 'de gerçekleştirilen testlere yaklaşık elde

edilmiştir. CV analizleri yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir redoks piki içermemektedir.

EIS Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgesinde yarım daire çapı görülmemiştir. Ancak 45° W (frekans bağımlı direnç) ve düşük frekans bölgesinde kapasitif davranışı ifade eden dikey eğri gözlemlenmiştir (Şekil 5.125). 80°C 'de gerçekleştirilen analizlerde, 25°C 'de görülen Nyquist eğrisine göre azalan viskozite ile artan iyon hareketliliğinin transfer/temas dirençlerini ve elektrolit (R_{ES}) direncini düşürdüğü görülmüştür. Warbugun belirgin olması gözenekli karbona iyon transferinin difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir. Dar gözenek yapısına sahip kumaş örneğinde yavaş iyon transferine atfedilmiştir (Zhang ve Zhao 2009). Hücreyi temsil eden devre modelinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmıştır ve MODEL-6'nın uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler EK-2'de verilmiştir.

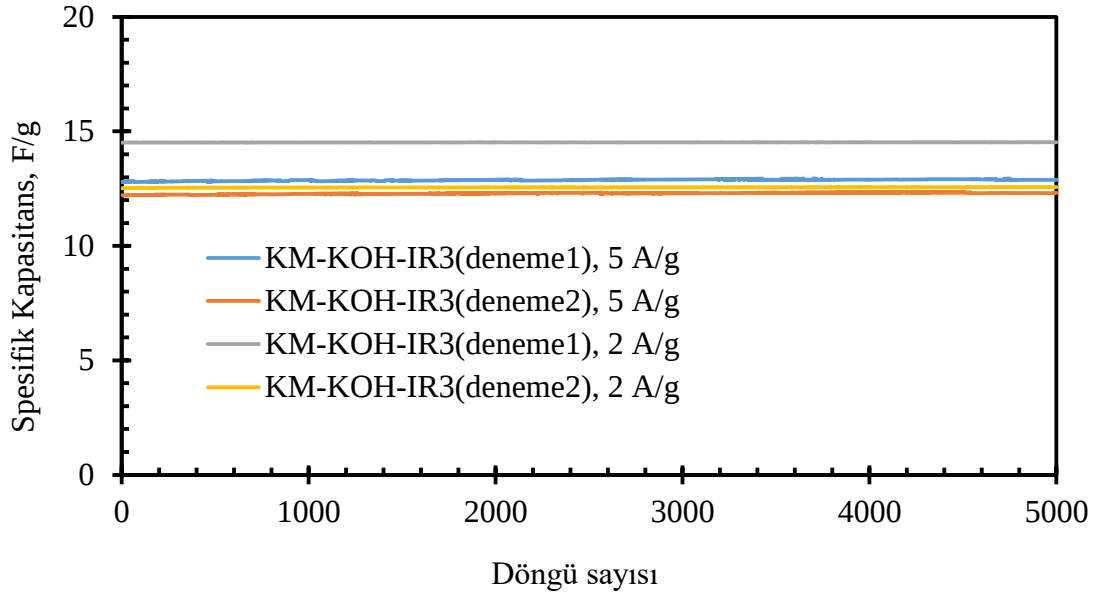


Şekil 5.126 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 80°C

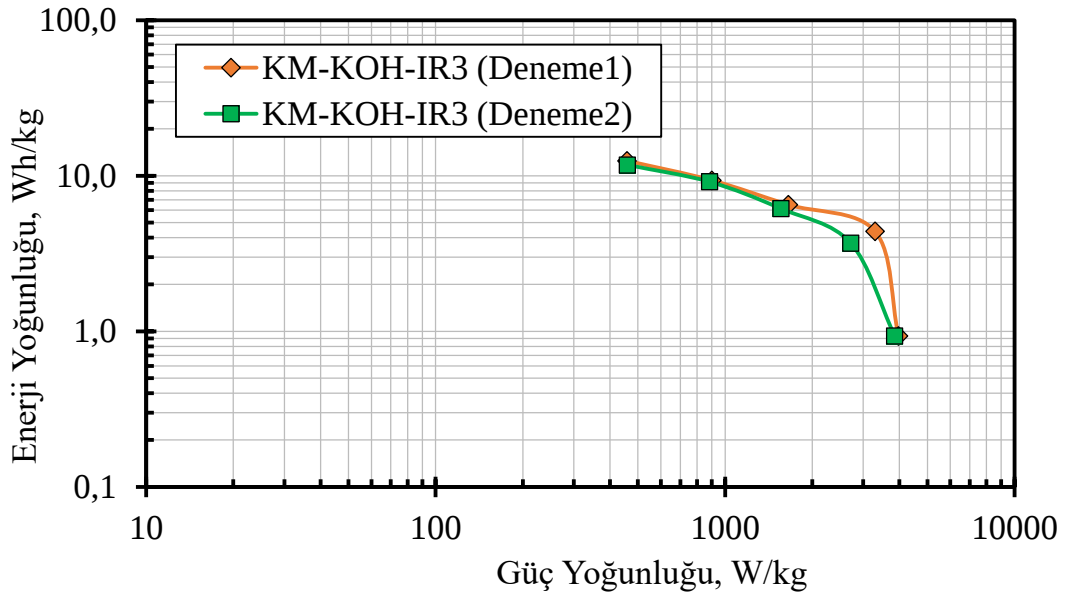


Şekil 5.127 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C

1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ iyonik sıvı elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörler düşük ve yüksek akım yoğunluklarında düşük kapasitans değerlerine rağmen oldukça kararlı bir yapı sergilemiştir (Şekil 5.126). Uzun döngü performansı 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen testlerden daha düşük elde edilmiştir, her ne kadar sıcaklık arttıkça elektrolit viskozitesi azalsa da aktif karbonun % 91 oranında (1 nm civarında) mikro gözenek yapısının iyon difüzyonu için direnç oluşturduğu değerlendirilmektedir. Hazırlanan hücrelerin ikisinden de 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluklarında şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır ve süperkapasitör limitleri içerisindedir (Şekil 5.129).



Şekil 5.128 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 80 °C’de, farklı akım yoğunluklarında, elektrokimyasal kararlılık

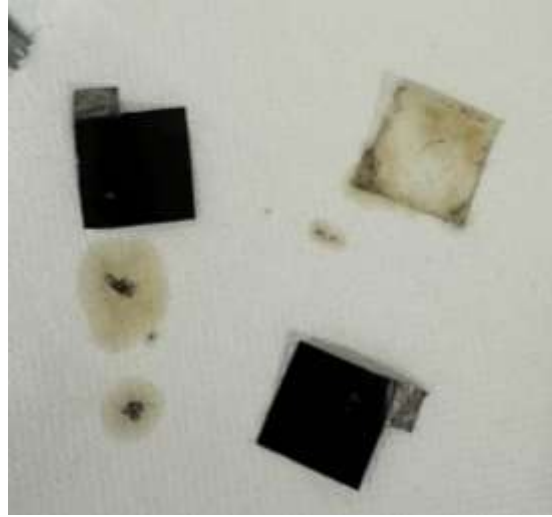


Şekil 5.129 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma

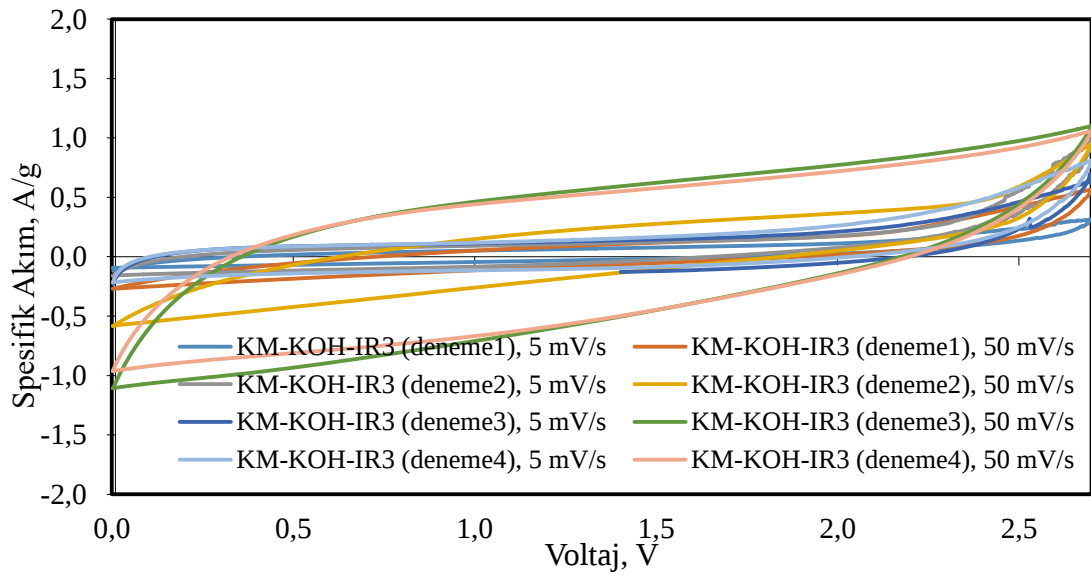
5.3.3.3.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

1 M Et₃NHBF₄/PC iyonik sıvı elektrolit ile elektrokimyasal performans testleri yapılmıştır. Tekrarlı 4 deney yapılmıştır. Sırasıyla CV, EIS, GCD analizleri yapılmıştır.

CV analizleri dörtingsel kapasitif davranış göstermiştir (Şekil 5.131). Ancak ilk iki deneyde 2.7 V'da görülen piklerin oksidasyon kaynaklı olabileceği değerlendirilmektedir. EIS analizlerinde yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire çapı adsorpsiyon ve temas direncinin bir göstergesi olmuştur (Şekil 5.132). İlk iki deneyde 1 M Et₃NHBF₄/PC iyonik sıvı elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörler düşük ve yüksek akım yoğunluklarında oldukça kararsız bir yapı sergilemiştir (Şekil 5.133). Elde edilen sonuçlar nedeniyle son test edilen süperkapasitör paketi açılmıştır ve hücrede oksitlenme olduğu görülmüştür (Şekil 5.130). Yang vd. 2018 yılında yaptıkları çalışmada özellikle yüksek voltajlarda oksijen bileşiklerin katalize etmesiyle ayrışan BF₄⁻ kaynaklı florlu bileşiklerin aliminyum akım kolektörü üzerinde oksidasyona neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha önce 80 °C sıcaklık performansları ticari aktif karbon ile çalışılan ve iyi sonuçlar elde edilen bu elektrolitin bozulmasından (nem tutması) kaynaklı bu sonuçların elde edildiği düşünülmüş ve yeniden elektrolit hazırlanmıştır. Yapılan 3. ve 4. Deneylerde elektrokimyasal performansta ciddi bir iyileşme görülmüştür. Elde edilen sonuçlar elektrolitin nem içeriğinin performansa önemli ölçüde etki ettiğini göstermiştir. Tuz yapıları, çevre ve hatta elektrot malzemeleri gibi çeşitli faktörler iyonik sıvıların termal kararlılığını etkileyebilmektedir. Su, halojenürler ve metal iyonları gibi safsızlıklar da iyonik sıvıları kirletebilir ve böylece termal kararlılığını tehlikeye atabilir. Su varlığı şarj/deşarj işlemleri sırasında suyun varlığında oluşan anormallikler nedeniyle genellikle iyonik sıvıların da özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Bazı hidrofilik kısımlar, geri döndürülemez parazitik faradik reaksiyonlara neden olabildikleri için döngüsel kararlılık için zararlı olabilmektedir. Daha da kötüsü, elektrot yüzeyindeki bu hidrofilik kısımlar ayrıca zayıf IL elektrolit ıslatmasına (özellikle hidrofobik IL'ler) yol açabilir ve çift tabaka kapasitif işlem için erişilebilir yüzey alanını azaltabilmektedir. Bu nedenle, iyonik sıvı elektrolitlerin kurutulması termal kararlılıklarını iyileştirmektedir (Xiong vd. 2015). Hücreyi temsil eden devre modelini belirlemek üzere çalışma yapılmıştır ve MODEL-6'nın uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler EK-2'de verilmiştir.



Şekil 5.130 KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörün uzun döngü sonrası, 80 °C

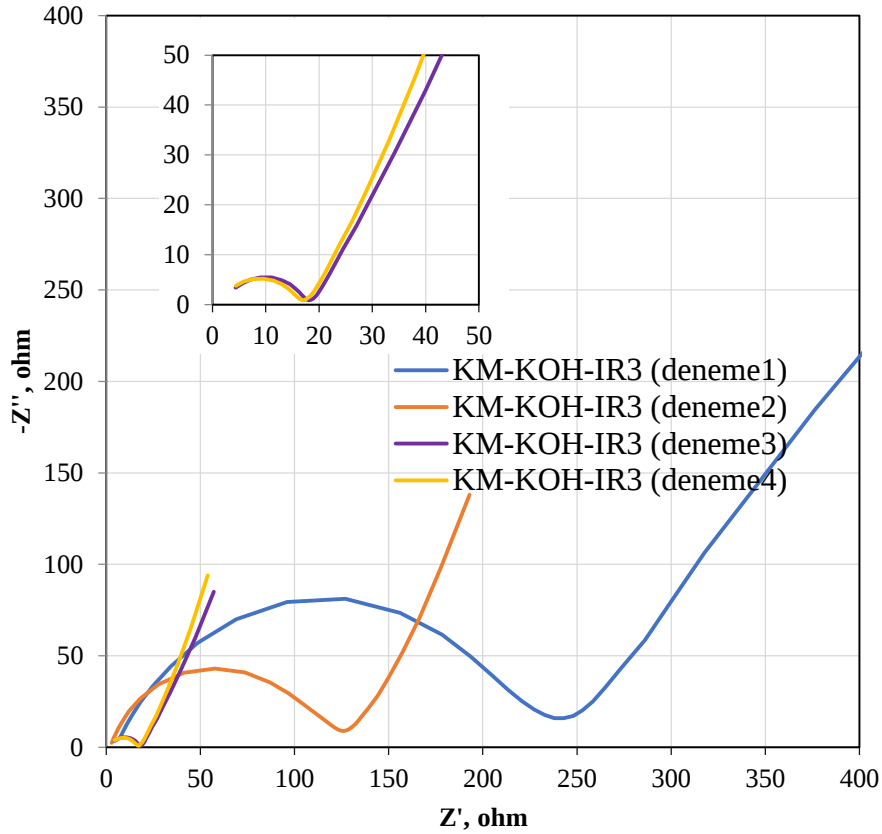


Şekil 5.131 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C

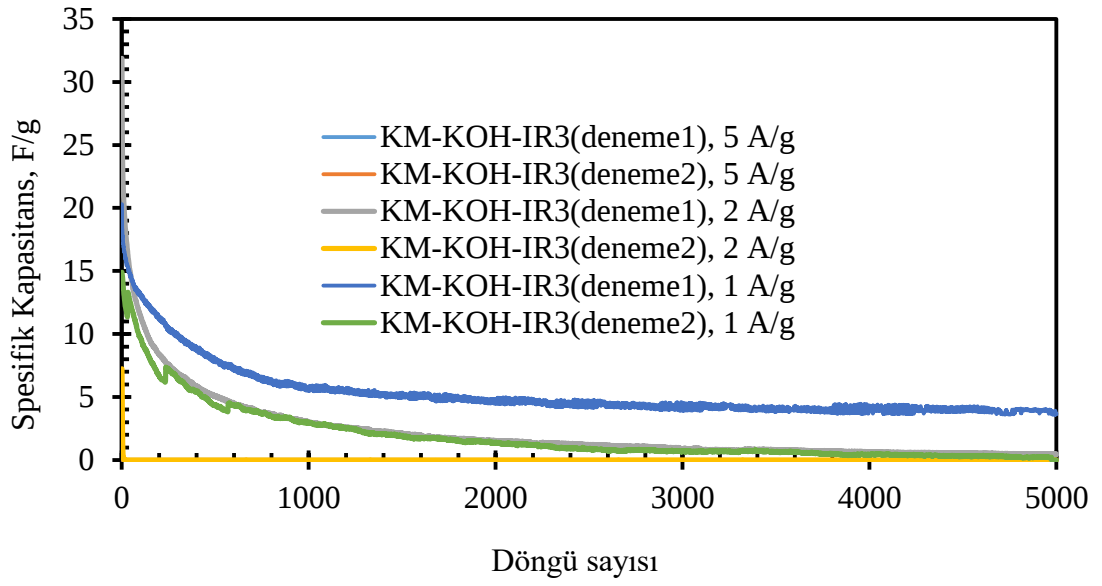
Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde Nyquist grafiklerindeki yarım daire çapı çift tabaka yapısına ve elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer davranışına bağlıdır (Tyagi vd. 2022). Yarım daire çapının ifade ettiği R_{int} ; elektrot gözenekliliği, yük transfer direnci, elektrot-akım kolektörü arası arayüz direnci, parçacıklar arası direnci kapsamaktadır (Lewandowski vd. 2010). Yüksek R_{int} arayüz direncine;

mikrogözeneklerden kaynaklanan yüzey yük yoğunluğunun, R_{ads} direncini ve yük transfer direncini arttırmasının neden olduğu düşünülmektedir.

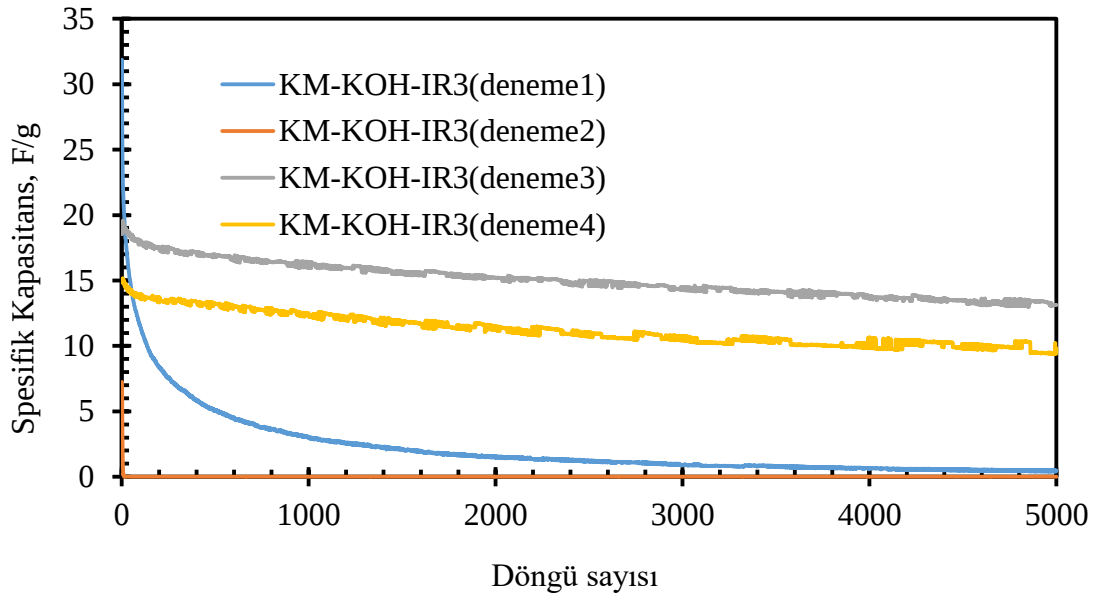
Elektrolit nem içeriğinin 2 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü performansına etkisi Şekil 5.133’de gösterilmiştir. Gözenek boyut dağılımının 2 nm üzerinde görüldüğü diğer elektrot malzemelerine göre düşük spesifik kapasitans elde edilse de şarj edilebilir bir hücre elde edildiği görülmüştür. Deneme 3 ve 4’ü içeren GCD analizi Şekil 5.134’te verilmiştir. Spesifik kapasitans değerlerindeki artış, elektrolit nem içeriğinin performansa etkisini ortaya koymuştur.



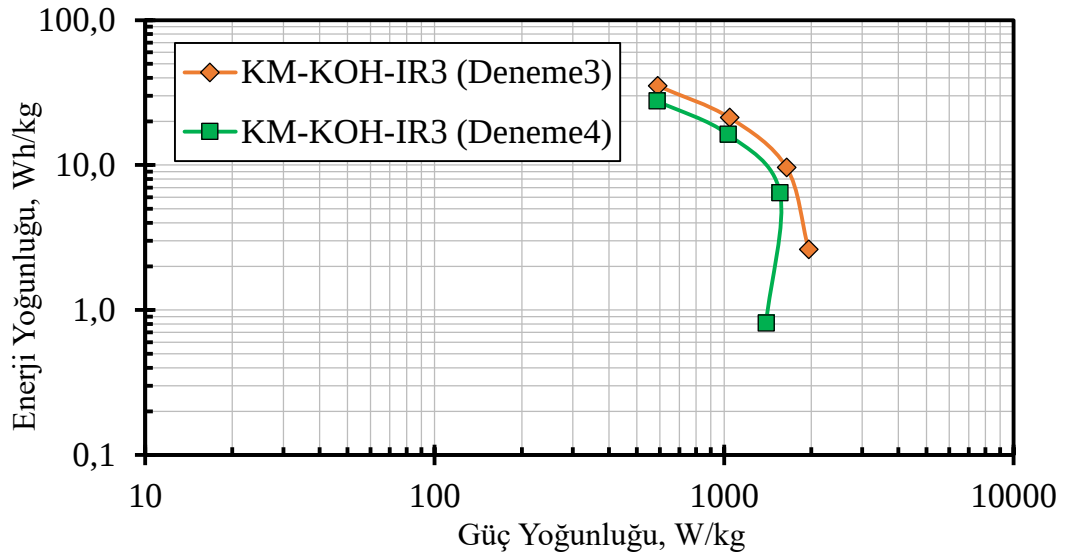
Şekil 5.132 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et_3NHBF_4/PC elektrolit, 80 °C



Şekil 5.133 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 80 °C’de, farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal kararlılık



Şekil 5.134 GCD analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit 80 °C’de, 2 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kararlılık



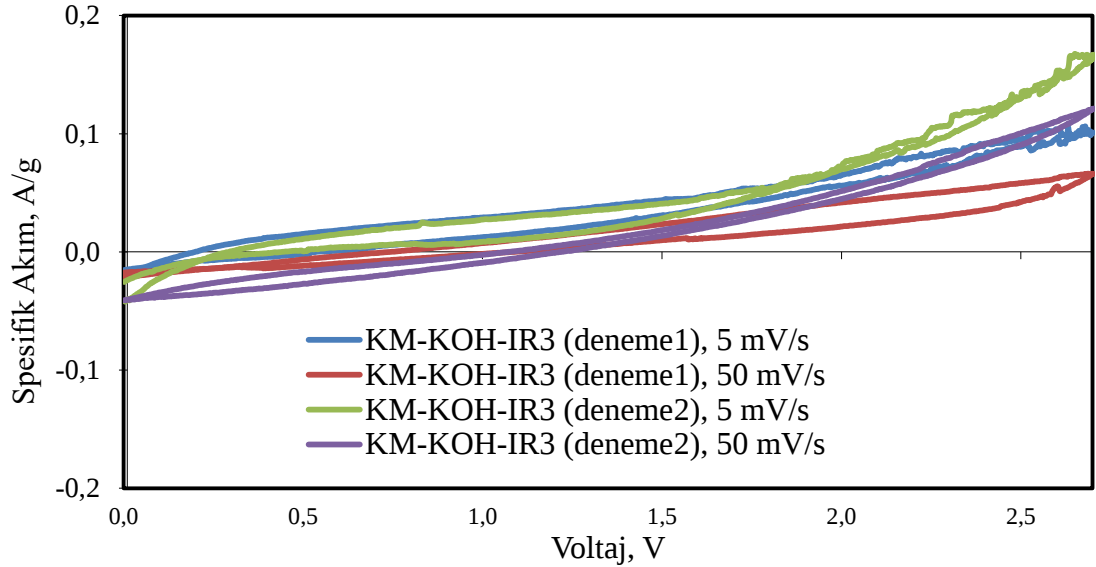
Şekil 5.135 RAGONE diyagramı, KM-KOH-IR3 aktif karbon, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit 80 °C’de karşılaştırma

Yeni elektrolit ile hazırlanan hücrelerin ikisinden de 0.25, 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluklarında şarj/deşarj verisi alınabilmektedir. Enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 2.10 ve 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır ve süperkapasitör limitleri içerisinde (Şekil 5.135).

5.3.3.3.3 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit

1 M Et₃NHPF₆/PC iyonik sıvı elektrolit ile elektrokimyasal performans testleri yapılmıştır. Tekrarlı 2 deney yapılmıştır. Sırasıyla CV, EIS, GCD analizleri yapılmıştır. Düşük ve yüksek tarama hızlarında yapılan CV analizlerinde dörtgensel kapasitif davranış gözlemlenmemiştir, özellikle 5 mV/s tarama hızında oldukça titreşimli ve bozuk bir grafik elde edilmiştir (Şekil 5.136). Gamry Instrument uygulama notlarında düşük tarama hızlarında, EDLC için CV’de ölçülen akımların küçülmesi ile sinyal-gürültü oranının azaldığı ve CV’yi enstrüman gürültüsüne (şebeke uğultusu, amplifikatör gürültüsü) karşı daha hassas hale getirdiği belirtilmiştir. Ayrıca, elektrot yığımında gevşek temas veya mikro ölçekli elektrot yeniden ıslatma gibi aralıklı olaylar, Faradaik/kapasitif akımlar küçük olduğunda (yani düşük tarama hızlarında) en belirgin olan sivri uçlar veya titreşim benzeri dalgalanmalar üretebileceğini belirtmişlerdir. EIS

analizlerinde düşük frekans bölgesinde karşılaşılan neredeyse yatay eğriler iyon difüzyonunun gerçekleşmediğini destekler niteliktedir.

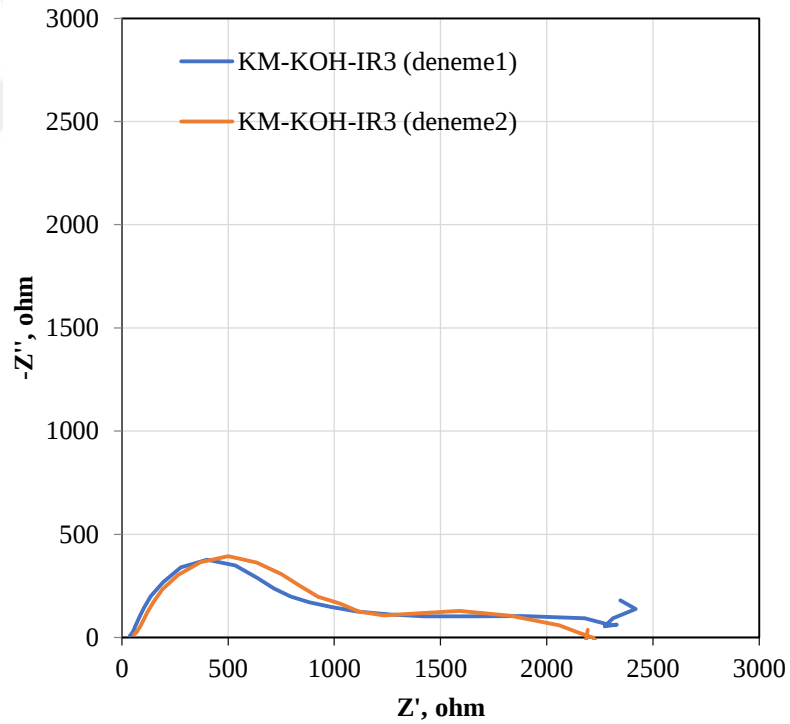


Şekil 5.136 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit, 80 °C

Şekil 5.137’de görüldüğü gibi, EIS Nyquist grafikleri kapasitif davranış sergileyememiştir. Özellikle düşük frekans bölgesinde x eksenine neredeyse paralel görünen grafik iyon difüzyonunun olmadığını ifade etmektedir. Orta frekans bölgesindeki yarım daire, iyonların toplu elektrolit/elektrot arayüzü boyunca göçüne, düşük frekans bölgesindeki eğimli eğri ise gözeneklerin içindeki iyon taşınımı ve çift tabaka oluşumunun birleşik etkisine atanmıştır. Toplam empedans Nyquist grafiklerinde üç bileşene ayrılmaktadır; toplu elektrolit direnci (en yüksek frekans bölgesinde x-kesişimi), elektrot ve toplu çözelti arasındaki arayüz empedansı (orta frekans bölgesinde yarım daire) ve parçacık içi gözeneklerle ilişkili empedans (düşük frekans bölgesinde sivri uç). İlk iki terim esas olarak elektrolit çözeltisine bağlıdır, sonuncusu (düşük frekans kuyrukları) ise hem elektrot malzemeleri hem de elektrolitler tarafından kontrol edilmektedir (Yoo vd. 2014). Düşük frekans bölgesindeki dik olmayan eğri için farklı bir yorum ise; (i) gözenekli elektrot yapılarında elektrolitte iyon taşıma sınırlaması, (ii) toplu elektrolitte iyon taşıma sınırlaması veya (iii) toplu elektrolitten gözenekli elektrot yüzeyine iyon taşıma için düzensiz elektrot gözenek boyutu ve elektrot pürüzlülüğünden kaynaklanan düzensiz yol olmasıdır (Mei vd.2018).

Hücreyi temsil eden devre modeli MODEL-3 olarak belirlenmiştir. Veriler EK-2’de verilmiştir.

KM-KOH-IR3 aktif karbon elektrot ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ iyonik sıvı elektrolit ile hazırlanan süperkapasitör hücreleri hiçbir akım yoğunluğunda şarj/deşarj edilememiştir. Bu durum EIS Nyquist grafiklerini destekler niteliktedir. X eksenine neredeyse paralel olan düşük frekans eğrisi EDL oluşmadığının ve iyon transferinin gerçekleşmediğinin göstergesidir. Artan sıcaklık ile azalan viskoziteye rağmen fiber tipi parçacıklara ve mikro yapıdaki gözeneklere iyon erişiminin gerçekleşmediğinin göstergesidir. Ancak karşılaşılan düşük performans ve yüksek dirençlere, 25 C°’de gerçekleştirilen analizler yorumlanırken belirtildiği üzere, elektrolitin su içeriğinin tetiklediği PF_6^- iyonu hidrolizinin de etkisinin olabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 5.137 EIS analizi- Nyquist grafikleri, KM-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit, 80 °C

5.3.3.4 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler için genel karşılaştırma

Tezin bu bölümünde yapılacak karşılaştırmalı analizler aktif karbonun aynı olması nedeniyle değişen parametre olan elektrolit çerçevesinde değerlendirilecektir. Elektrolit iyonlarının iyon çapları ve iletkenlikleri performansı belirleyici karakteristik özellikleri olacaktır. Yüksek ve düşük sıcaklık performansları için termal kararlılıkları belirleyici olacaktır.

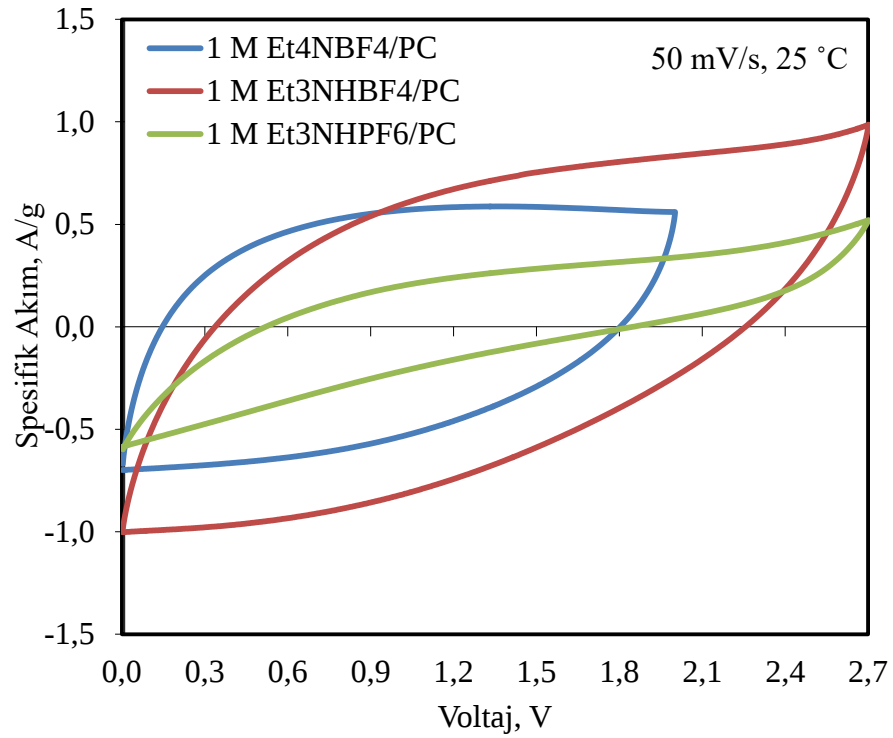
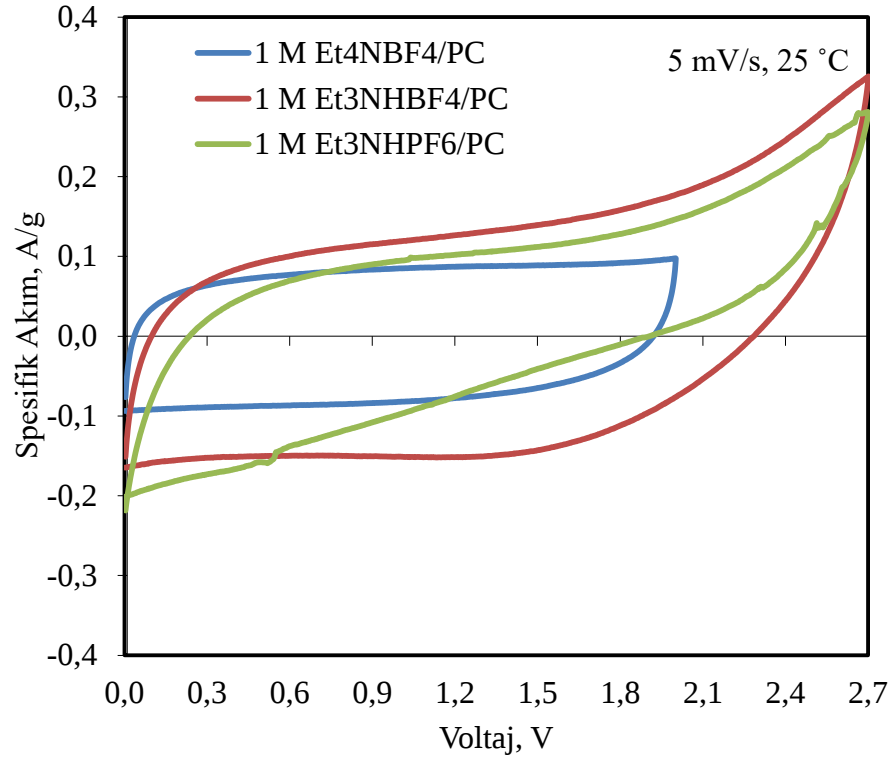
Kullanılan elektrolitlerin oda şartlarında ölçülen iyonik iletkenliklerinin sıralaması 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ > 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ > 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ > 1 M $\text{Et}_3\text{NTFSI}/\text{PC}$ şeklindedir. Değerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

FC-KOH-IR3 aktif karbonu gözenek boyut dağımı incelendiğinde cihaz sınırlamaları nedeniyle 1 nm altındaki gözenekler görünmemektedir. Ancak oranı bilinmemekle birlikte 1.16 nm’de görülen şiddetli pik 1 nm altı gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Literatür çalışmalarından referans alınan iyon çapları ve çözünmüş iyon çapları 1 nm altında görünmektedir. Katyon iyon çapları büyüklük sıralaması $\text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Et}_3\text{NH}^+$, anyon iyon çapı büyüklük sıralaması $\text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ şeklindedir. Çözünmüş katyon çaplarının büyüklük sıralaması yine $\text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Et}_3\text{NH}^+$, çözünmüş anyon çapları büyüklük sıralaması ise $\text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ şeklindedir. Çizelge 2.3’te iyon çapları paylaşılmıştır.

Ancak farklı kaynaklar ise çözünmüş iyon çaplarının genellikle 1 nm üzerinde olduğunu belirtmektedir (Simon ve Gogotsi 2008).

Genel karşılaştırma için her elektrolitin en iyi performans gösteren denemesi kullanılmıştır. KM-KOH-IR3 aktif karbonu ile 25 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.138). 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilen analizlerde, 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılan hücre dörtgensel ideal kapasitif davranış sergilemiştir. Sentez elektrolitler olan 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ve 1 M

Et₃NHPF₆/PC kullanılan hücrelerin CV analizlerinde redoks piki görülmemekle birlikte difüzyon direncini ifade eden açısıl bozulmalar gözlemlenmiştir.



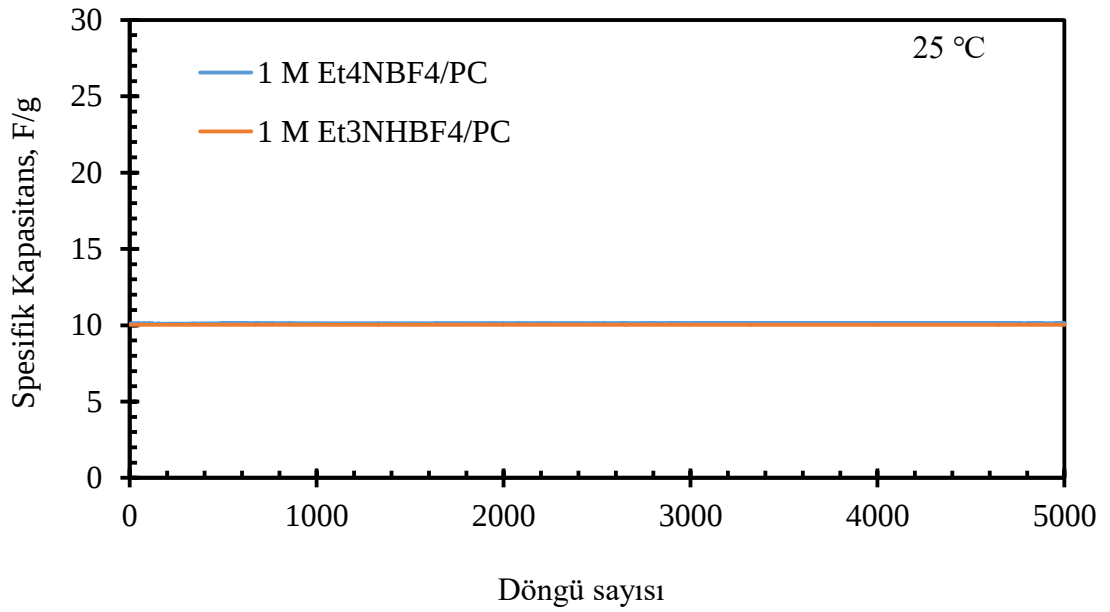
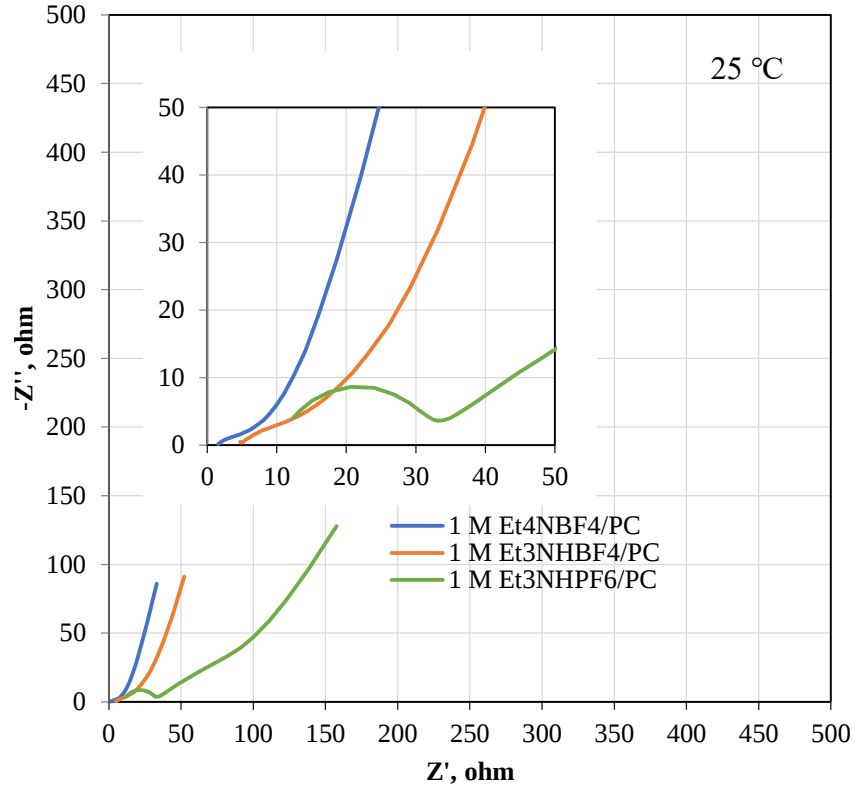
Şekil 5.138 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C

25 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.139’de verilmiştir. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit kullanılan hücrelerde yarım daire çapı görülmüştür. İletkenliğinin 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolitten yüksek ve PF₆⁻ iyon çapının küçük olmasına rağmen karşılaşılan direnç elektrolit bozulmasına işaret etmektedir. Yüksek frekans bölgesinde yarım daire çapının x eksenini kestiği noktada görülen R_{ES} direçleri temelde elektrolit direncini ve iletkenliğini temsil etmektedir. Görülen R_{ES} değerleri iletkenlikleri ile tutarlıdır. Önceki bölümde detaylı açıklandığı üzere artık suyun katalizi PF₆⁻ ayrışmasının performansı olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir.

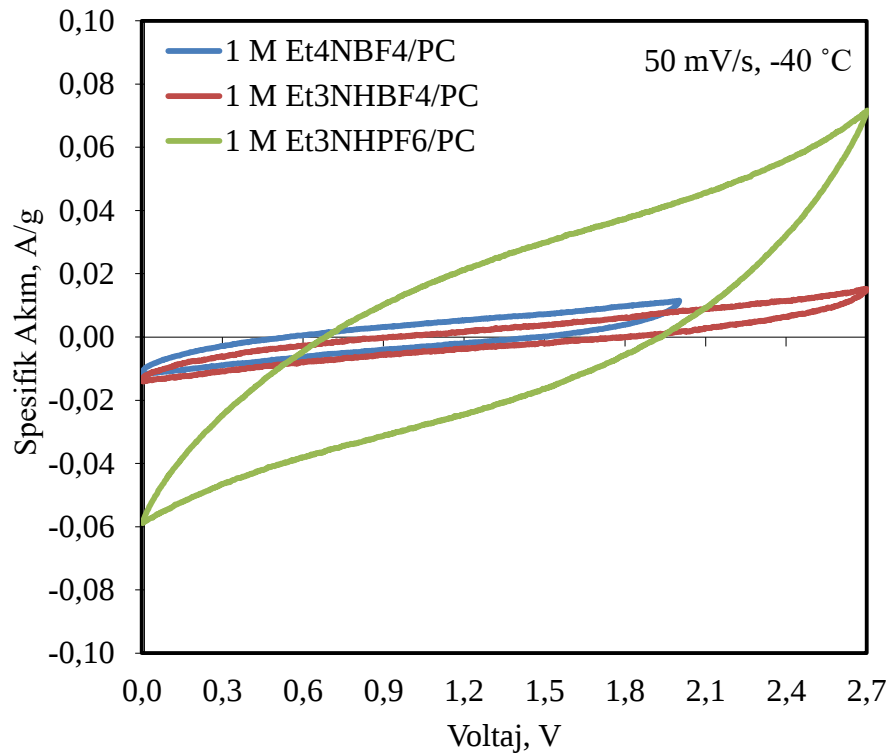
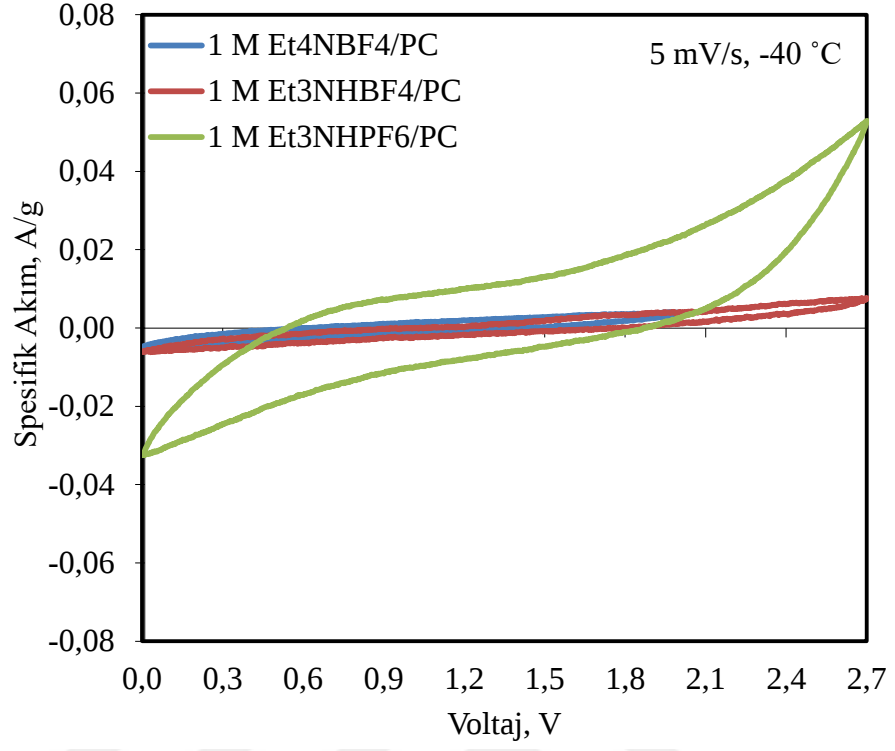
1 M Et₃NHPF₆/PC kullanılan hücrede şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilememiştir. Şarj/deşarj verileri 1 M Et₄NBF₄/PC için 5 A/g, 1 M Et₃NHBF₄/PC için 2 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC 0-2.7 geniş voltaj aralığında ve düşük akım yoğunluğunda şarj/deşarj edilmesine rağmen 1 M Et₄NBF₄/PC elektroit kullanılan hücre ile benzer kapasitans ve kararlılık göstermiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücrede yaşanan kayıpları ayrışma tepkimelerini tetikleyecek safsızlık, su içeriğinden ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolitin nispeten daha yüksek iyonik iletkenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İyon çapları ve iyon çapları arasındaki ilişki Et₄N⁺ > Et₃NH⁺ şeklinde olsa da ticari elektrolitin enerji depolama için uygun safsızlıkta ve iletkenlikte olması 1 M Et₄NBF₄/PC’yi öne çıkarmıştır.

KM-KOH-IR3 aktif karbonu ile -40 °C’de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelemesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.140). 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilen analizlerde, elektrolitlerin hiçbiri ile dörtgensel kapasitif davranış elde edilememiştir. -40 °C’de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.141’de verilmiştir. Nyquist grafiklerinde bütün elektrolitler için sonsuz yarım daire çapı ile karşılaşılmıştır ve çift tabakalar arasında son derece yüksek bir arayüz yük transfer direnci olduğuna atfedilmiştir. (Bandara vd. 2024). Kullanılan elektrolitlerin hiçbiri ile şarj/deşarj verisi elde edilememiştir. -40 °C’de bütün elektrolitler için karşılaşılan durumun KM-KOH-IR3’ün sınırlı gözenek yapısıyla artan viskozite ve

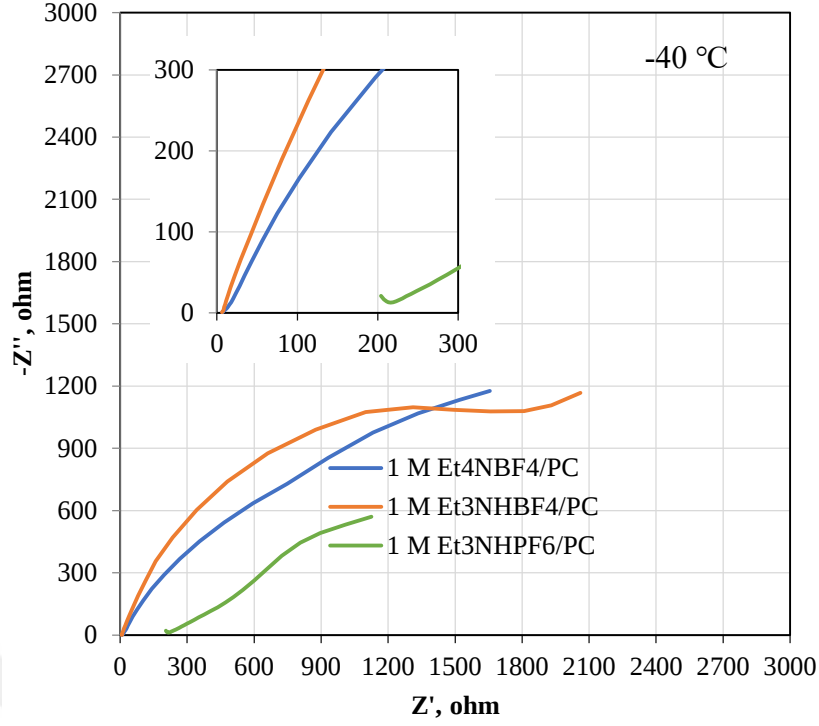
azalan iyon hareketliliğinin ihtiyaç duyduğu iyon yolunu sağlayamamasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 5.139 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 1 M Et₄NBF₄/PC için 5 A/g, 1 M Et₃NHBF₄/PC için 2 A/g, 25 °C



Şekil 5.140 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C

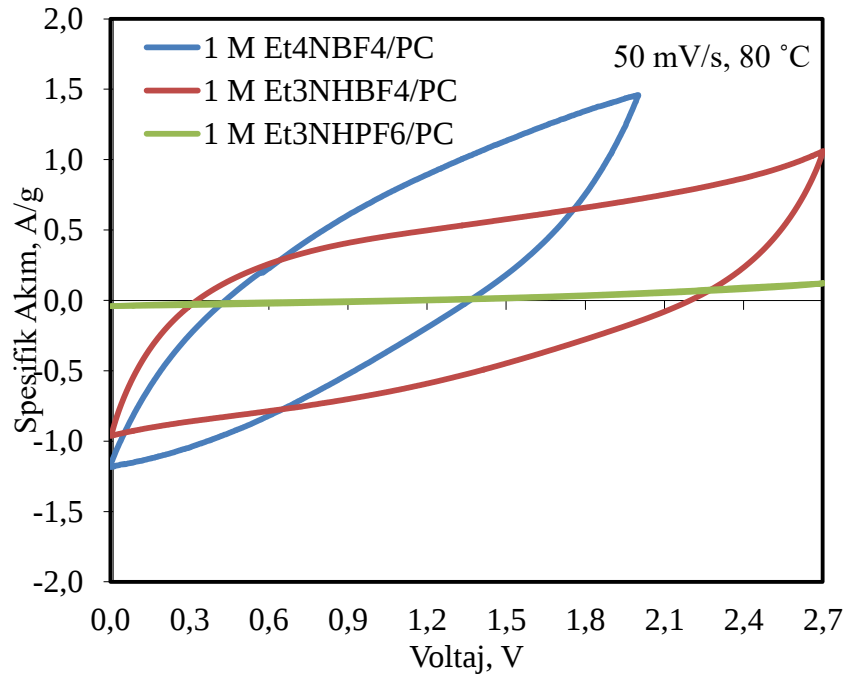
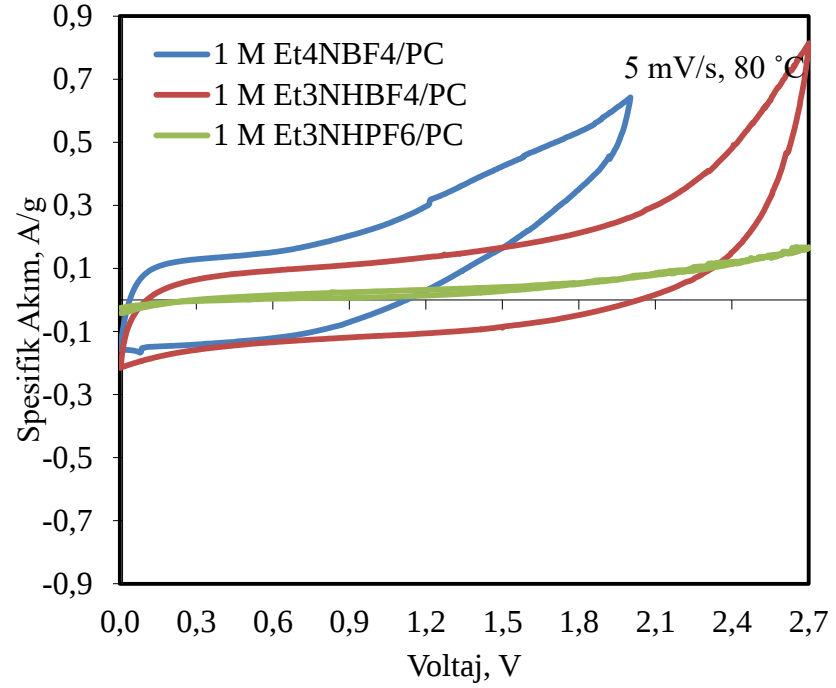


Şekil 5.141 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler EIS analizi, -40 °C

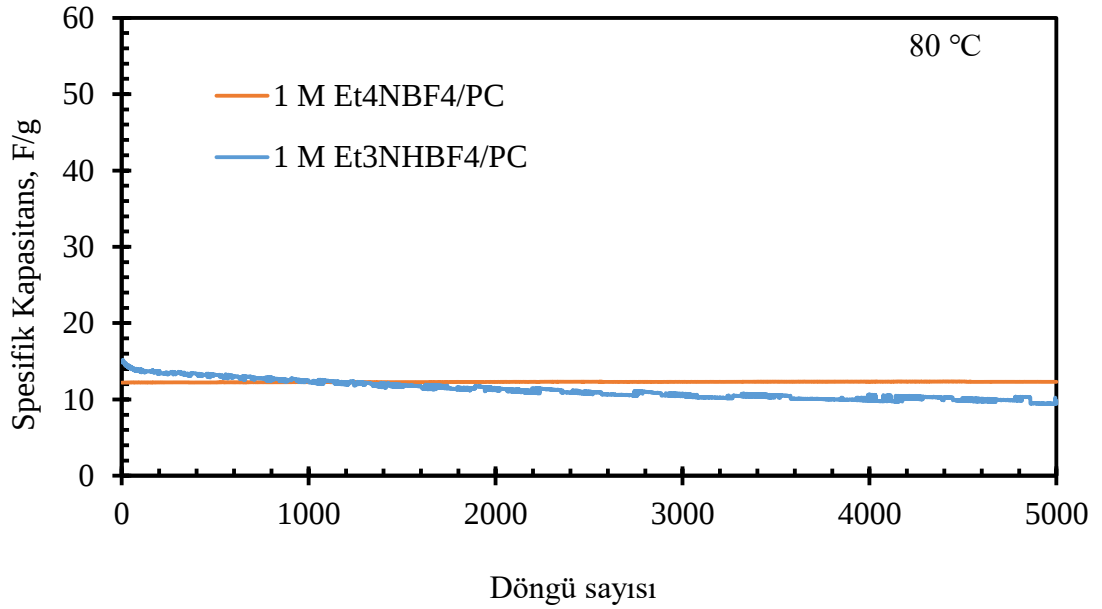
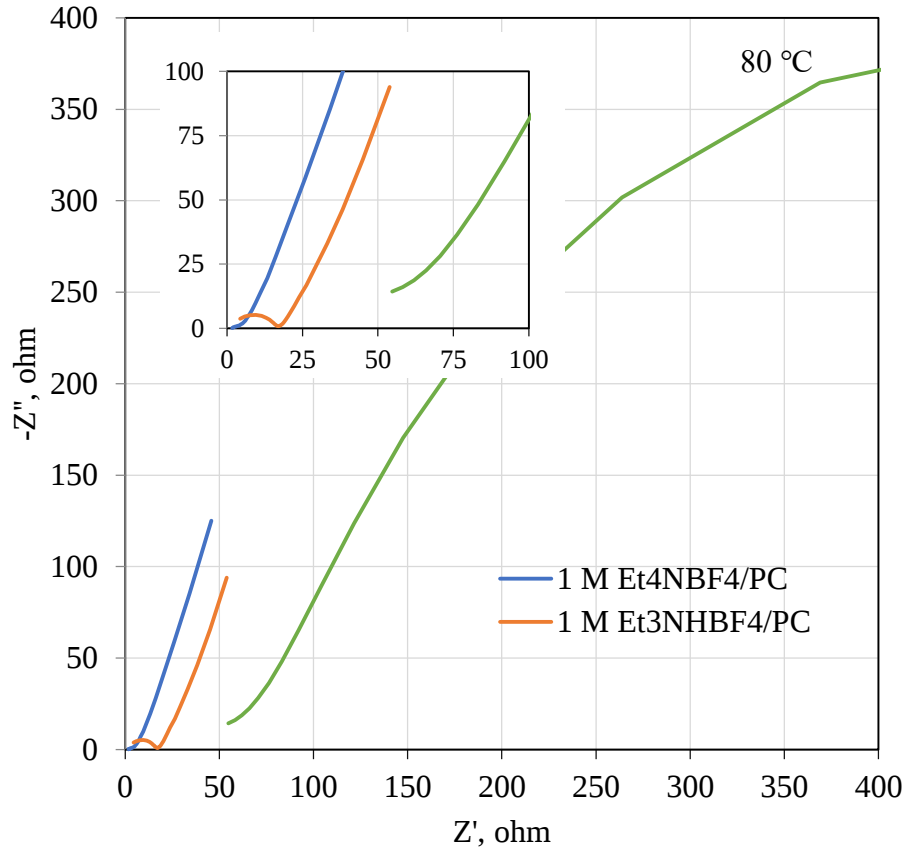
KM-KOH-IR3 aktif karbonu ile 80 °C'de gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin farklı elektrolitler ile değişiminin incelenmesi ilk olarak CV analizleri ile yapılmıştır (Şekil 5.142). 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilen analizlerde 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit kullanılan hücrede CV verisi alınamamıştır. 1 M Et₃NHBF₄/PC sentez elektrolit geniş çalışma voltajı sayesinde ticari elektrolit 1 M Et₄NBF₄/PC kullanılan hücreye göre daha yüksek akım yoğunluklarına erişebilmiştir.

80 °C'de farklı elektrolitler ile değişen EIS analizleri ve uzun döngü performansları Şekil 5.143'de verilmiştir. 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit kullanılan hücrede 800 Ω üzerinde R_{int} iç direnci ile karşılaşmıştır ve elektrot yüzeyi ile elektrolit arayüzeyindeki transfer direncine atfedilmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklık voltaj etkisi ile PF₆⁻ hidrolizinin de gerçekleşmiş olabileceği değerlendirilmektedir. Şarj/deşarj verileri 2 A/g akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Normal şartlarda geniş voltaj aralığında şarj/deşarj ile daha yüksek kapasitans değerlerine erişim beklenmektedir, ancak 0-2 V aralığında şarj edilen 1 M Et₄NBF₄/PC ile 0-2.7 V aralığında şarj edilen 1 M Et₃NHBF₄/PC benzer kapasitans ve kararlılık sergilemiştir, bu durum elektrolitin safsızlıklarından kaynaklı

oluşan yan ürünlerin sınırlı olan gözeneklere iyon erişimini engellemesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitörlerde şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilemediği için karşılaştırmaya dahil edilememiştir.



Şekil 5.142 CV analizi, KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C



Şekil 5.143 KM-KOH-IR3 aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörler sırasıyla EIS ve GCD analizi, 1 M Et₄NBF₄/PC için 5 A/g, 1 M Et₃NHBF₄/PC için 2 A/g, 80°C

5.3.4 Üretilen Aktif Karbonlar ve 800 °C ısıtma işlemi görmüş ticari aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans karşılaştırması

Tezin bu bölümünde farklı aktif karbon mazlemelerinin aynı koşullardaki elektrokimyasal performansları değerlendirilecektir. Kullanılan elektrolit ve sıcaklığın sabit tutulduğu koşullarda aktif karbon özelliklerinin etkisi yorumlanacaktır. Gözenek boyut dağılımının ve yüzey alanının elektrokimyasal performansa etkisinin değerlendirilmesi açısından bu karşılaştırmalar önemlidir.

FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3, KM-KOH-IR3 üretilen aktif karbonlar ve daha önce kullanılan 800 °C ısıtma işlemi görmüş ticari aktif karbon (AC800)'un elektrokimyasal performansları 1 M Et₄NBF₄/PC, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHPF₆/PC elektrolitler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler ile karşılaştırılmıştır. Elektrotlar 4 cm² hazırlanmıştır.

Üretilen aktif karbonlardan FC-KOH-IR3 %51,18 mezogözenek (yüzey alanı: 2522 m²/g), MG-KOH-IR3 % 45.27 mezogözenek (yüzey alanı: 2038 m²/g), KM-KOH-IR3 % 8.57 mezogözenek (yüzey alanı: 1563 m²/g) ve AC800 % 70.44 mezogözenek (yüzey alanı:1362 m²/g) içermektedir. Gözenek boyut dağılımının ve yüzey alanının elektrokimyasal performansa etkisinin değerlendirilmesi açısından bu karşılaştırmalar önemlidir.

Ticari aktif karbondan ısıtma işlemi ile elde edilen AC800 geniş bir gözenek boyut dağılımı vardır ve 10 nm'ye kadar küçük hacimlerde de olsa gözeneklere sahiptir. FC-KOH-IR3 örneği 3 nm'ye kadar farklı oranlarda gözenek içermektedir. MG-KOH-IR3 örneği küçük hacimlerde de olsa 5 nm'ye kadar gözenek içermektedir. KM-KOH-IR3 örneği ise 2 nm üzerinde gözenek içermemektedir.

5.3.4.1 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit

25 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 için deneme 3 ve KM-KOH-IR3

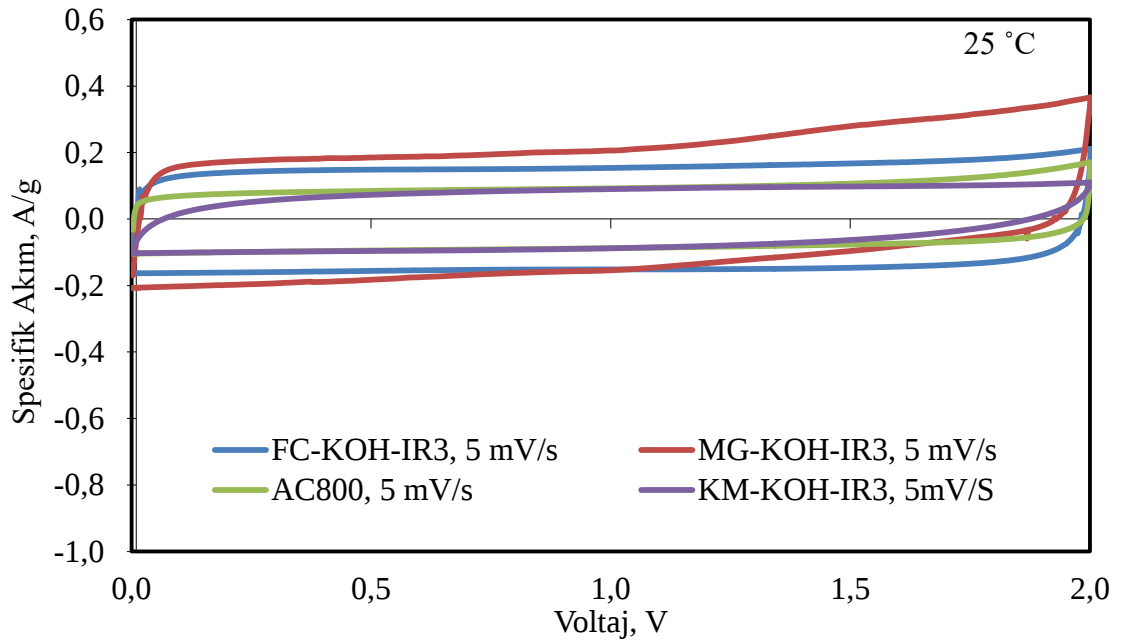
örneği için deneme 2 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s tarama hızında örneklerin hepsi dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 5.144), MG-KOH-IR3 örneğinde görülen piklerin analiz sırasında anlık kablo sarsıntısında kaynaklandığı düşünülmektedir, deneme 1 de bu pikler görülmemiştir. Düşük tarama hızına rağmen en düzgün ve yüksek akım yoğunluğuna MG-KOH-IR3 örneği çıkmıştır. 50 mV/s tarama hızında KM-KOH-IR3 örneği dışındakiler dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 5.145), KM-KOH-IR3 örneğinin yüksek tarama hızında dörtgensel kapasitif davranıştan uzaklaşması aktif karbon gözenek hacminin % 91.43'ünün 1 nm civarında mikro gözeneklerden oluşmasına dayandırılmıştır, iyonların gözeneklere erişemediği değerlendirilmiştir. Yüksek tarama hızlarında Cs azalmaktadır, çünkü iyonlar, boş alanlardan difüze olmak için yeterli zamana sahip değildir (Lu vd. 2017, Aziz vd. 2023). MG-KOH -IR3 ve FC-KOH-IR3 örneklerinin 50 mV/s tarama hızında benzer performans sergilemesi benzer gözenek boyut dağılımına atfedilmiştir.

Laboratuvarda üretilen aktif karbonların CV performansları AC800 örneğiyle karşılaştırıldığında, üretilen aktif karbonların daha yüksek akım yoğunluklarına çıkarak daha iyi performans sergilediği görülmüştür.

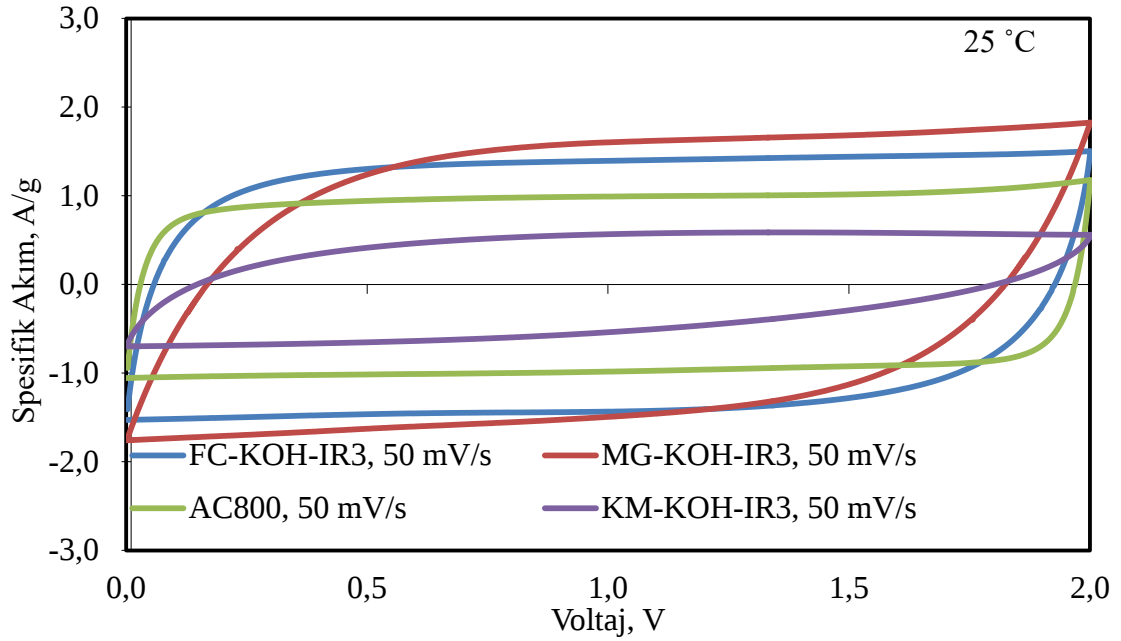
Genel olarak, bir hücrenin iç direncinin neden olduğu her şarj/deşarj işleminin başlangıcında akımda yavaş bir yükseliş görülmektedir. Düşük tarama hızlarında iyonların geçişinin zorlaşması veya temas direncinin varlığıyla şarj/deşarj sırasında mikrogözeneklere erişimin az olma durumu söz konusudur. Düşük tarama hızında en yüksek akım yoğunluğuna MG-KOH-IR3 çıkabilmiştir. Bu durum mikro gözenek ağırlıklı olsada gözenek çaplarının 1-5 nm arasında olmasına dayandırılmıştır, mezogözeneklerden mikrogözeneklere geçiş ağının iyon transferine uygun olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Xu vd. 2019, Kang vd. 2014, Brandon vd. 2007, Lin vd. 2011).

Çözücü bazlı sulu veya organik elektrolitler söz konusu olduğunda, çözünmüş iyonlar karmaşık bir yapıya sahiptir. İyona en yakın çözücü molekülleri, birincil veya en yakın solvasyon kabuğu (solvation shell) oluşturur. Bu koşullarda etkin iyon boyutu, iyonun kendisine kıyasla solvasyon kabuğundan dolayı daha büyüktür. EDLC'lerde gözenekli

karbon elektrotların rasyonel tasarımı için iyonların giremeyeceği kadar küçük gözeneklerden kaçınmak gerekmektedir (Bagotsky 2005, Beguin vd. 2014). Kullanılan elektrolitin çözünmüş iyon çapları Çizelge 2.3'te verilmiştir. Gözenek çapının iyon çapından küçük olduğu durumlarda oluşan transfer direnci nedeniyle mikro gözeneklere iyon geçişinin sağlanamıyor olabileceği de düşünülmektedir (Bhattacharjya vd. 2019).

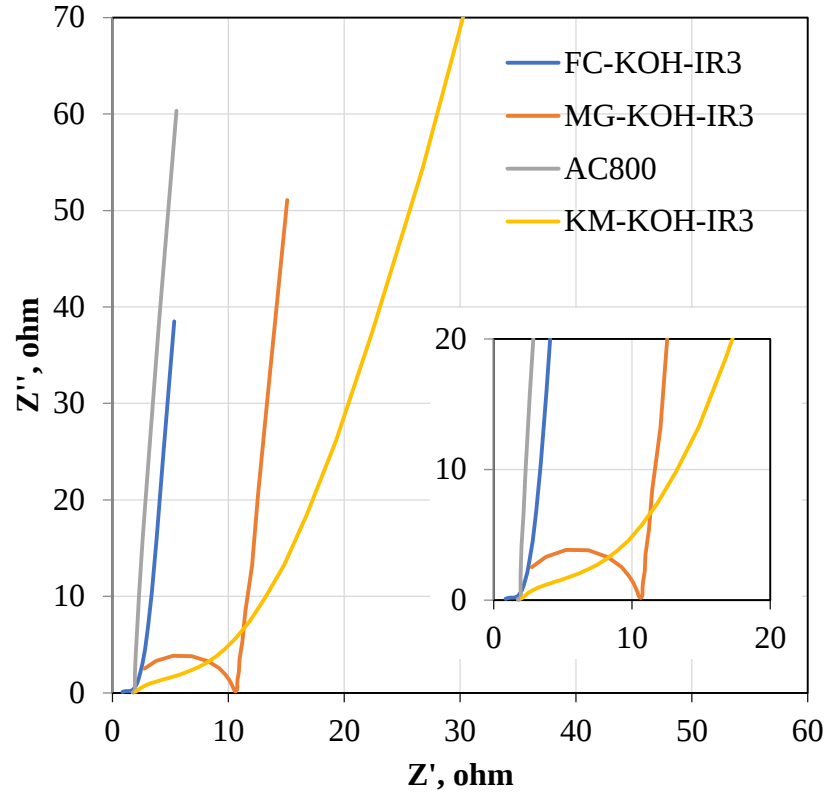


Şekil 5.144 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C



Şekil 5.145 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 VE KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 25 °C

FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve 800 °C ısıtılmış aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitör örneklerinin dirençlerinin karşılaştırılması için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.146). Yüksek frekans bölgesinde yarım daire çapının AC800 ve FC-KOH-IR3'e göre MG-KOH-IR3 süperkapasitör örneğinde oldukça geniş olduğu görülmektedir. R_{ct} iç direncini ifade eden yarım daire çapı, iki bileşene ayrılabilen yük transfer direncidir: elektronik ve iyonik direnç. Elektronik direnç, karbon parçacıklarının içsel elektronik iletkenliğini, parçacıklar arasındaki elektronik teması ve aktif katman ile akım toplayıcı arasındaki teması içerir. İyonik direnç, elektrotun gözenekleri içindeki elektrolit iyonik direncidir. Elektrolit iletkenliğine, elektrotun gözenekli dokusuna ve aktif tabakanın kalınlığına bağlıdır (Lei vd. 2013). MG-KOH-IR3 aktif karbonda karşılaşılan iç direncin malzemenin karakteristik özelliklerinden geldiği değerlendirilmektedir. Islanabilirliği ifade eden O/C oranı en düşük bu örnekte görülmüştür. Düşük frekans bölgesinde iyon difüzyon direncini ifade eden lineer çizgi KM-KOH-IR3 örneği dışında neredeyse 90°'dir (Brandon vd. 2017, Xu vd. 2019).

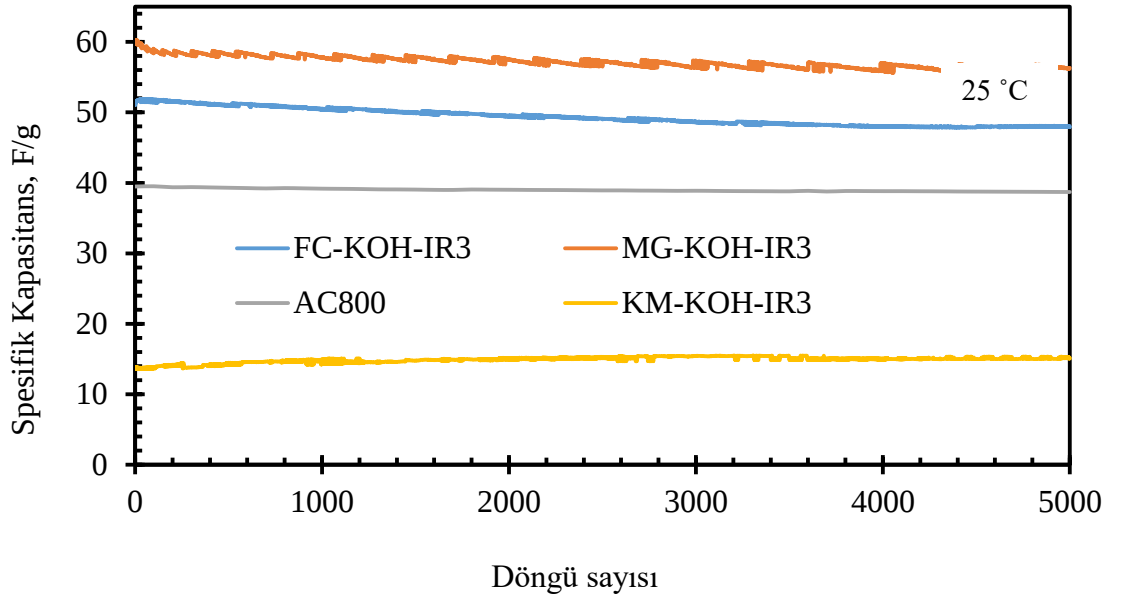


Şekil 5.146 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C

Son olarak AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 800 °C ısıtma işlemi görmüş aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitör örneklerinin uzun döngü performansları karşılaştırılmıştır (Şekil 5.147), AC800 örneği 2 A/g akım yoğunluğunda diğerleri 5 A/g akım yoğunluğunda analizlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri MG-KOH-IR3 örneğinde elde edilmiştir, 60.23 F/g spesifik kapasitans 5000 döngü sonunda % 93.44 oranında korunmuştur. FC-KOH-IR3 örneği 52.02 F/g spesifik kapasitans değerini 5000 döngü sonunda % 94 oranında korumuştur, ancak KM-KOH-IR3 örneği spesifik kapasitansı % 93.6 oranında korusa da en yüksek 9.68 F/g değeri elde edilebilmiştir. AC800 örneği daha düşük akım yoğunluğunda analizlenmiş olmasına rağmen MG-KOH-IR3 ve FC-KOH-IR3 örneklerinin oldukça altımda performans (döngü kararlılığı: % 82.55, en yüksek 39.48 F/g) sergilemiştir. MG-KOH-IR3 örneğinin oda şartlarında ticari elektrolit ile en yüksek performansı

sergilemesi yüksek sp^2/sp^3 oranı ile belirlenen yüksek grafitik yapısına ve yüksek kükürt içeriği ile yüksek iletkenliğine atfedilmiştir.

Genel bir değerlendirme yapılırsa; şarj/deşarj performansı en iyi olan süperkapasitör MG-KOH-IR3 aktif karbonu ile hazırlanandır. Yüzey alanı FC-KOH-IR3'den düşük ve AC800'den yüksektir. Bu durum mikro ve mezogözenek çaplarına bağlı olarak değişen erişilebilir yüzey alanına dayandırılmıştır. MG-KOH-IR3 örneğinde KM-KOH-IR3 örneğinden farklı olarak 3-5 nm aralığında mezo gözenekler ($\approx 0,126$ cc/g) bulunmaktadır. Bu mezogözeneklerin iyonların geçişi için yol oluşturarak mikrogözeneklerde adsorplanmasının oluşan performans farkına neden olduğu değerlendirilmektedir. Mikrogözeneklerin varlığının her ne kadar yük transfer direnci yarattığı düşünülse de elde edilen sonuçlardan kapasitör performansına ve kararlılığına olumlu yönde etki gösterdiği görülmüştür (Şekil 5.147).

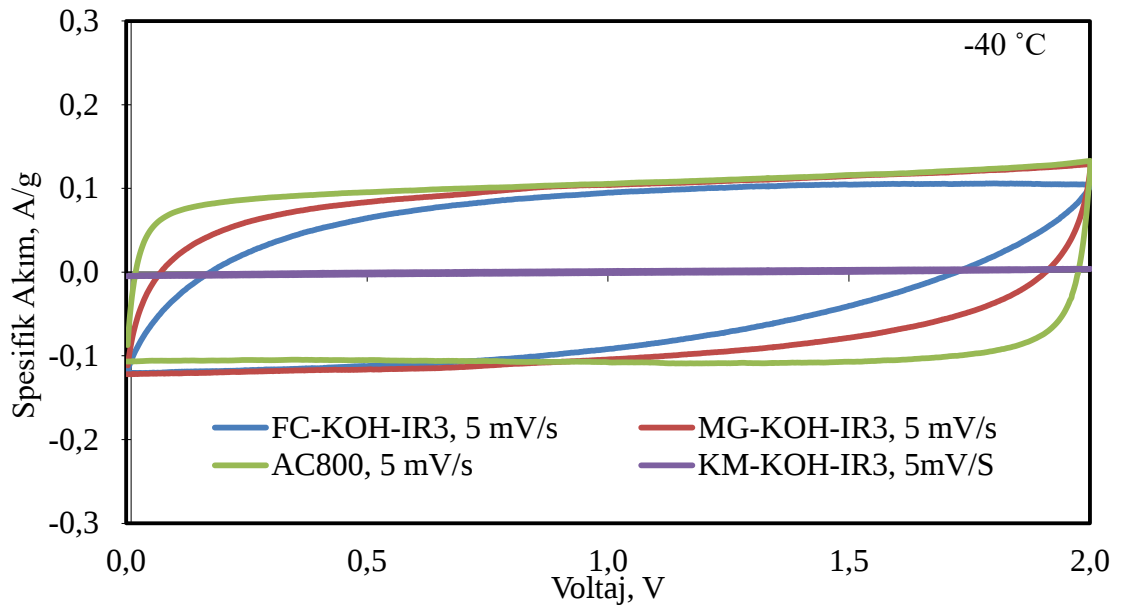


Şekil 5.147 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 5 A/g ve AC800 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et_4NBF_4/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C

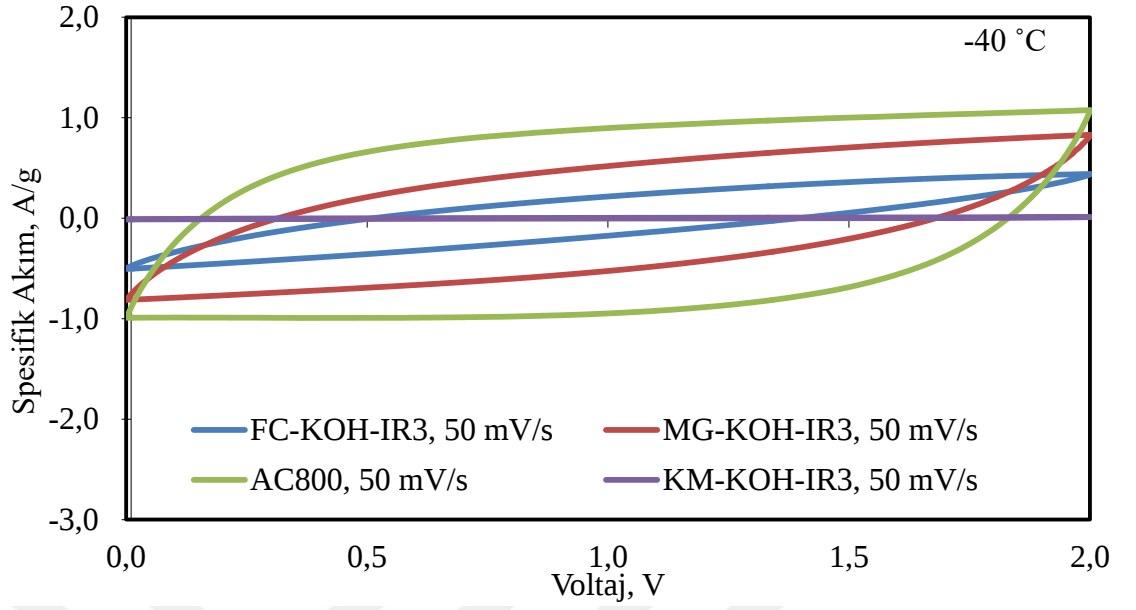
Laboratuvar testlerinde elde edilen performanslar, malzeme özellikleriyle ilgili olmayan farklı faktörler nedeniyle daha büyük ticari olarak uygun hücrelerde elde edilmesi güçtür. Kapasitans, dayanıklılık, enerji ve güç yoğunluğu açısından genel performansı

önemli ölçüde etkileyen akım toplayıcı yüzeyi, elektrot formülasyonu, yoğunluk ve kütle yüklemesi, elektrot hazırlama, hücre hazırlama koşulu vb. gibi farklı elektrot ve hücre üretim parametreleriyle bağlantılıdır (Bhattacharjya vd. 2019).

-40 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. FC-KOH-IR3 için deneme 4, MG-KOH-IR3 için deneme 1 ve KM-KOH-IR3 örneği için deneme 2 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında örneklerin KM-KOH-IR3 dışında hepsi dürtgensel kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 5.148 ve Şekil 5.149).

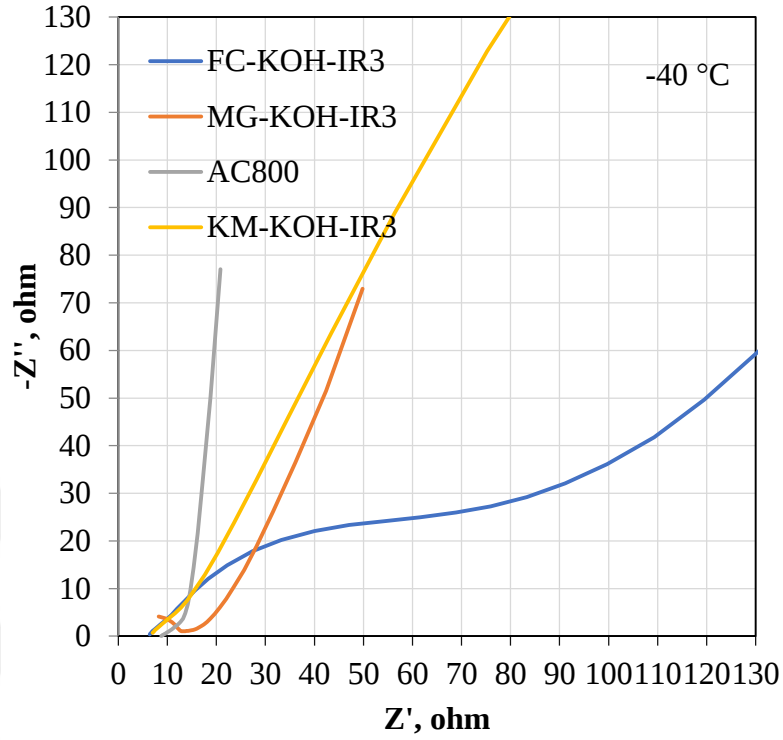


Şekil 5.148 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, -40 °C



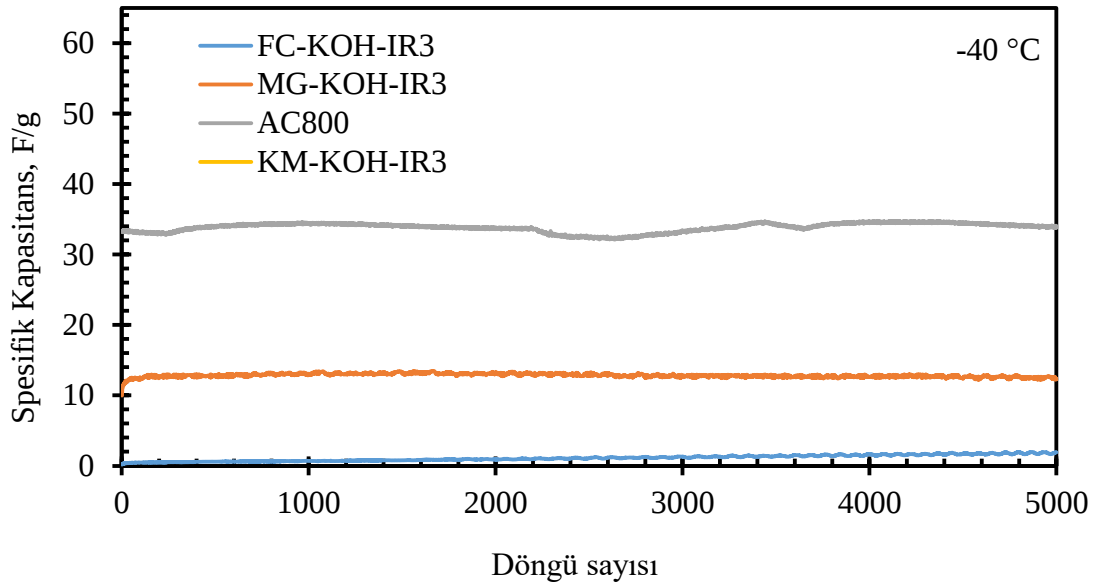
Şekil 5.149 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, $-40\text{ }^\circ\text{C}$

FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ısıtma işlemi görmüş aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitör örneklerinin dirençlerinin karşılaştırılması için EIS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.150). Özellikle düşük ve yüksek sıcaklıklarda malzeme özelliklerinin performansa etkileri dikkate değerdir. EIS Nyquist grafikleri incelendiğinde elektrolit kaynaklı R_{ES} direncinin bütün örnekler için yakın değerde olduğu görülmektedir. Ancak düşük frekans bölgesinde görülen eğimli eğriler difüzyon dirençlerine işaret etmektedir. Ticari aktif karbona en yakın dirence sahip MG-KOH-IR3 örneğinin iletkenliğinin yüksek olmasının yanı sıra mezogözenek yapısının da düşük sıcaklık performansını olumlu yönde etkilediği değerlendirilmektedir. FC-KOH-IR3 örneğinde görülen transfer direncinin MG-KOH-IR3'e göre daha büyük parçacık büyüklükleri olduğu ve kütle transfer direnci yarattığı değerlendirilmektedir. Gözenek boyut dağılımına göre 1 nm yakınındaki şiddetli pik, 1 nm altı gözenekleri işaret etmektedir ve $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iyon difüzyonuna direnç yaratarak düşük frekans bölgesinde x eksenine doğru eğim olarak karşımıza çıkmaktadır.



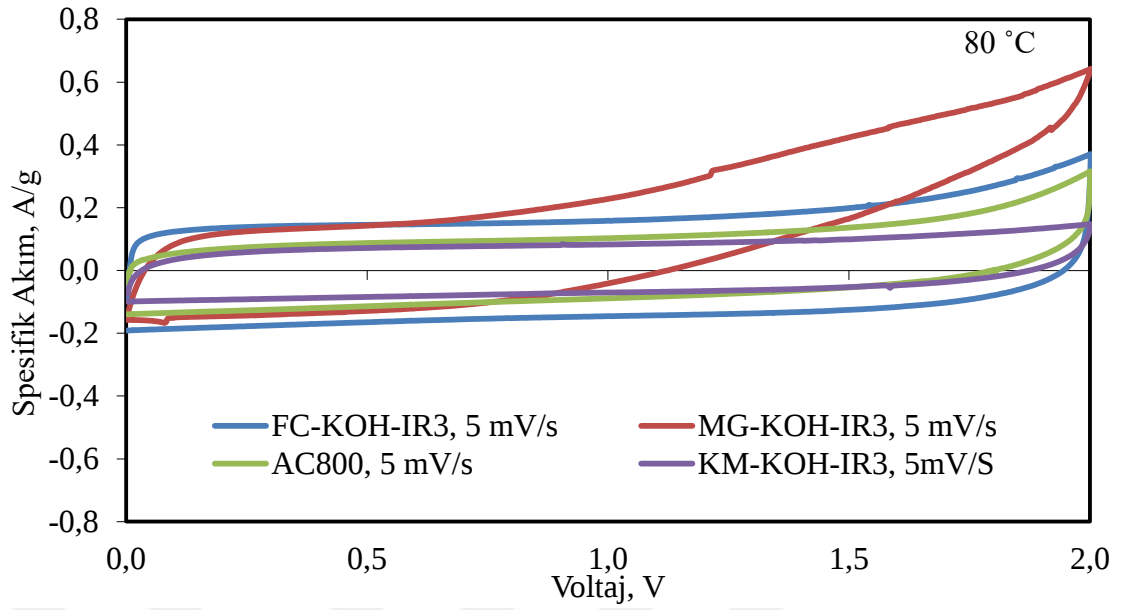
Şekil 5.150 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C

Son olarak AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 800 °C ısıtılmış işlem görmüş aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitör örneklerinin uzun döngü performansları karşılaştırılmıştır (Şekil 5.151). Elde edilen sonuçlar EIS verilerini destekler niteliktedir. Bu sıcaklıkta KM-KOH-IR3 aktif karbon örneği ile hazırlanan süperkapasitör hücresi hiçbir akım yoğunluğunda şarj edilememiştir. KM-KOH-IR3'ün % 91 üzerinde mikro gözenek içermesinin, mikrogözeneklerin tıkanması ve difüzyonun azalması nedeniyle şarj/deşarj prosesini sınırladığı değerlendirilmiştir. AC800'ün düşük performansı ise % 70'in üzerinde mezogözenek içermesi ile ilişkilendirilmiştir, yüksek kapasitans değerleri için yükü depolayacak mikrogözeneklerin varlığı büyük öneme sahiptir (Heimböckel vd. 2019, Liu vd. 2020).

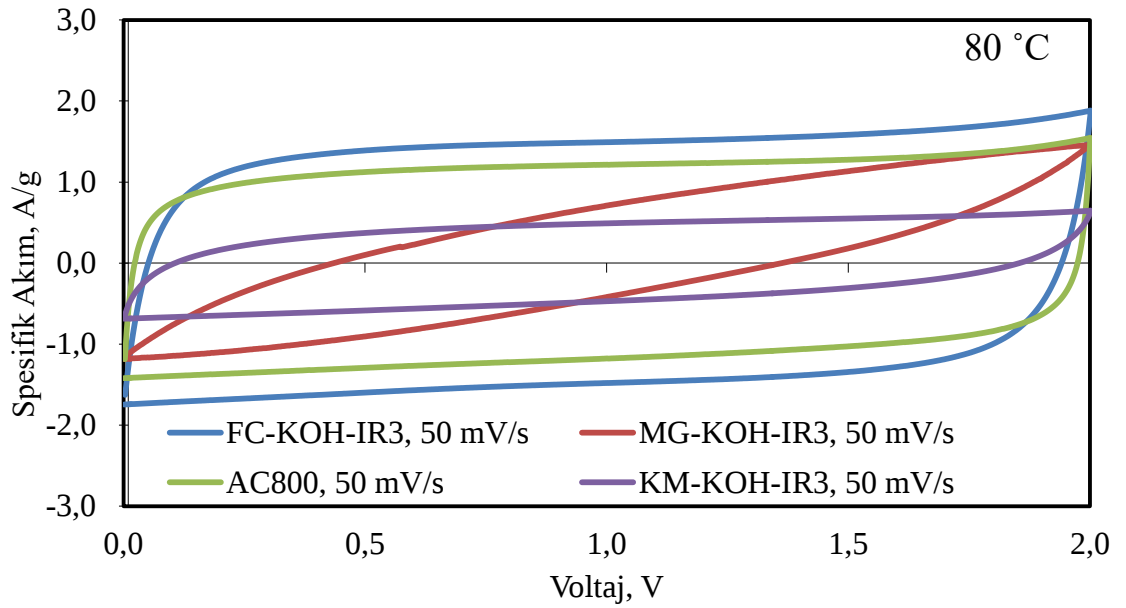


Şekil 5.151 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 için 1 A/g, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3, AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C

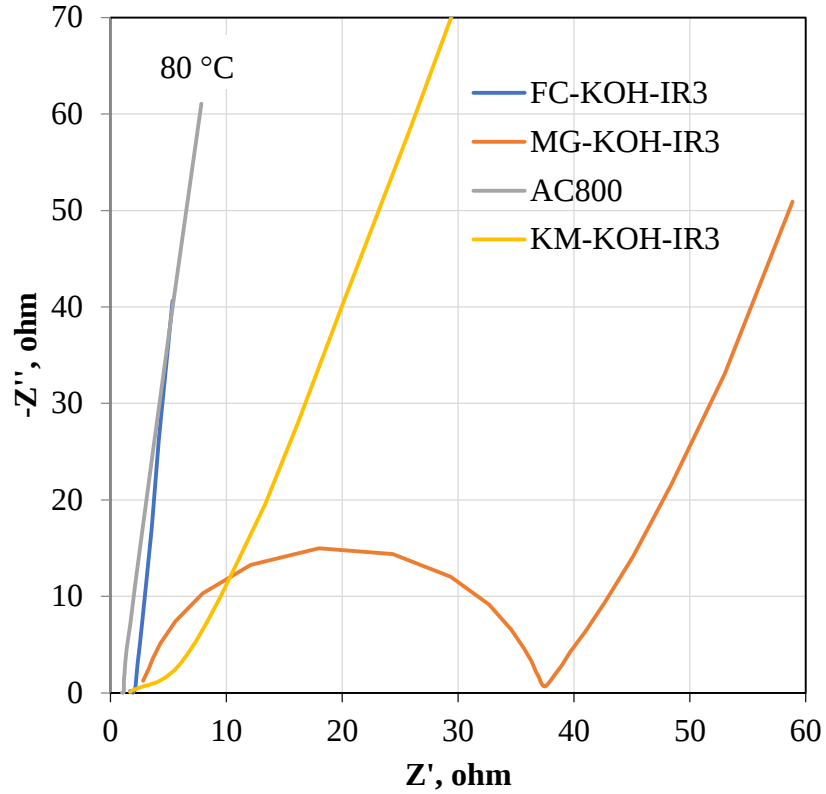
80 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. FC-KOH-IR3 için deneme 2, MG-KOH-IR3 için deneme 3 ve KM-KOH-IR3 örneği için deneme 2 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s tarama hızında örneklerin hepsi dürtüsel kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 5.152), en yüksek akım yoğunluğuna MG-KOH-IR3 örneği ile erişilmiştir, ancak 50 mV/s tarama hızında MG-KOH-IR3 örneğinde açılma kayma görülmüştür, bu durum difüzyon direnci ile açıklanmaktadır (Şekil 5.153). Ardından yapılan EIS analizi de hücre içindeki transfer dirençlerini doğrular niteliktedir. 80 °C’de gerçekleştirilen testler incelendiğinde MG-KOH-IR3 örneğinin nem tutma yapısının performansını sınırlandırdığı değerlendirilmiştir. EIS Nyquist grafikleri değerlendirildiğinde ticari aktif karbonun ideal kapasitif davranış sergilediği (düşük frekans bölgesinde neredeyse dik eğri) ve buna en yakın özellikte FC-KOH-IR3 örneğinin olduğu görülmüştür. KM-KOH-IR3 örneği düşük frekans bölgesinde difüzyon direnci göstermiştir.



Şekil 5.152 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 80 °C

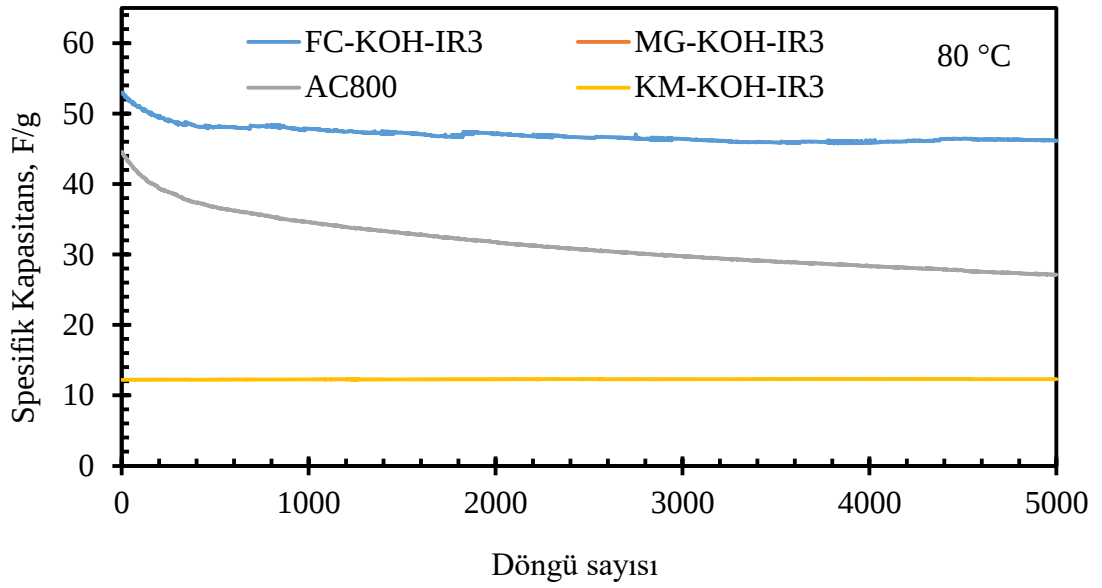


Şekil 5.153 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 80 °C



Şekil 5.154 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C

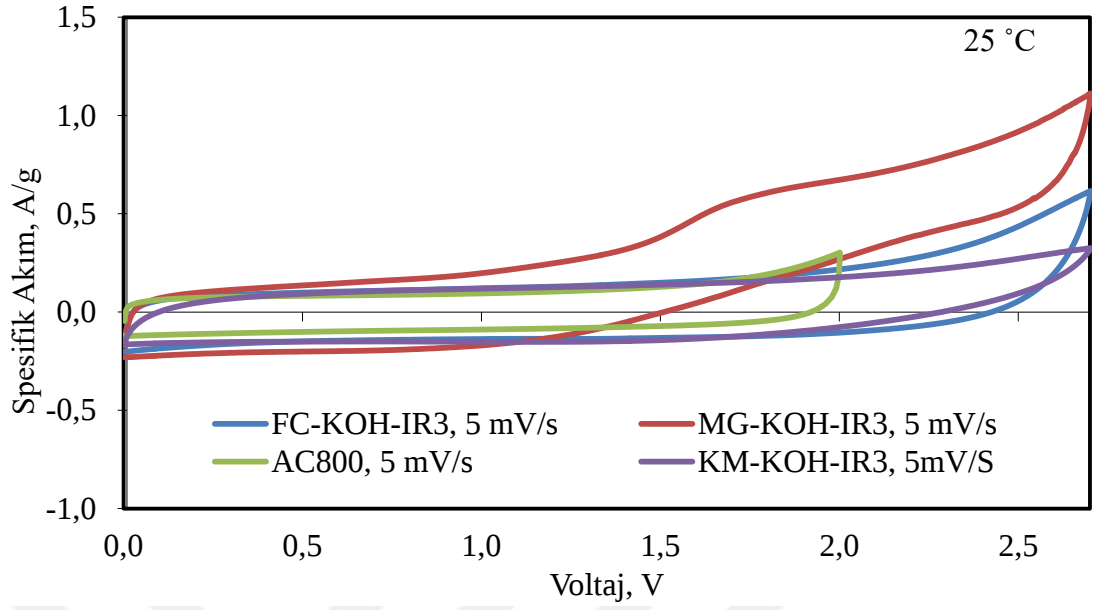
Son olarak AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 800 °C ısıtılma işlemi görmüş aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitör örneklerinin uzun döngü performansları karşılaştırılmıştır (Şekil 5.155), MG-KOH-IR3 örnekleri ile hazırlanan süperkapasitörler 80 °C sıcaklıkta hiçbir akım yoğunluğunda şarj olmamıştır, bu nedenle karşılaştırmaya dahil edilememiştir. Safsızlık içermeyen ve süperkapasitör için uygun özelliklere sahip ticari elektrolit 1 M Et₄NBF₄/PC ile şarj/deşarj işlemi MG-KOH-IR3 örneği dışında sorunsuz gerçekleştirilmiştir. FC-KOH-IR3 örneğinin grafitik yapıya sahip olması (sp²/sp³), yüksek ıslanabilirliği (O/C oranı), iletkenliği ve hiyerarjik gözenek yapısı çalışmada ön plana çıkarmıştır.



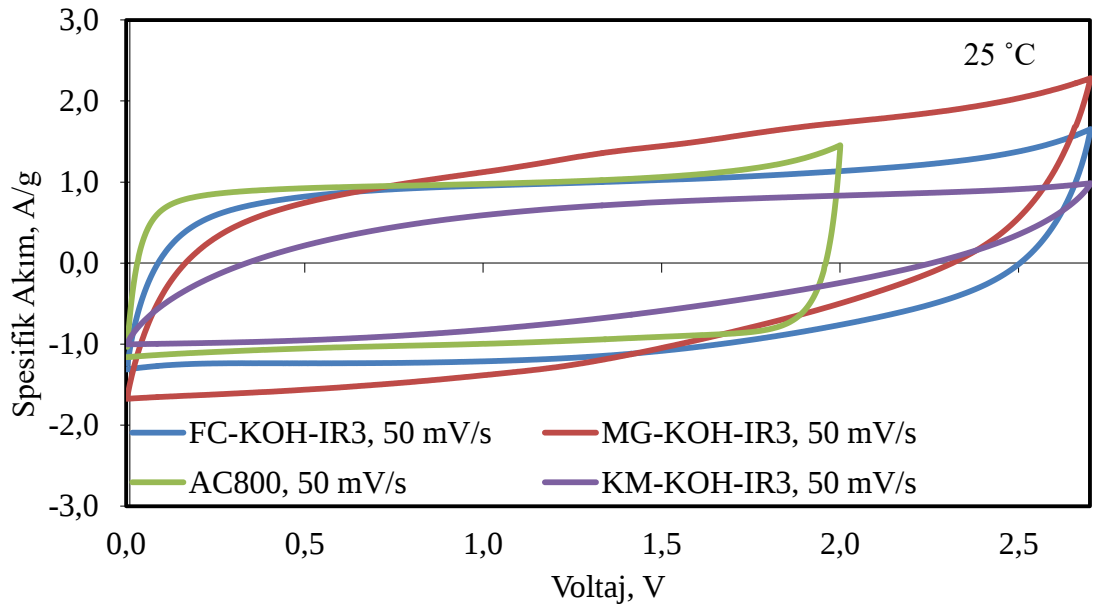
Şekil 5.155 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 için 5 A/g, AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C

5.3.4.2 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit

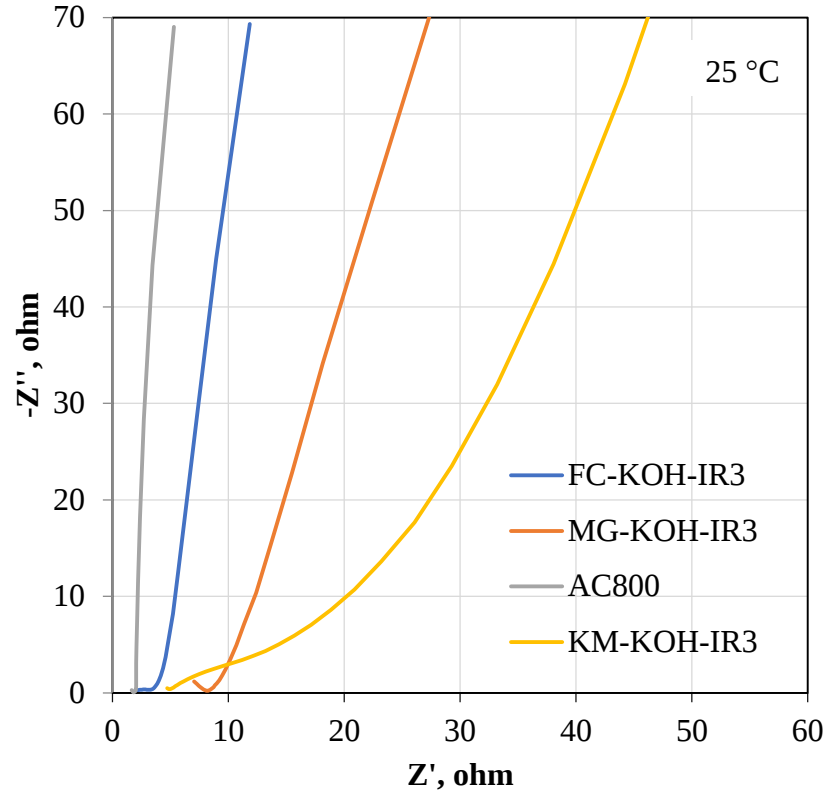
25 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. KM-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 için deneme 2 ve FC-KOH-IR3 örneği için deneme 1 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında örneklerin hepsi dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 5.156- Şekil 5.157). Sentez elektrolit olan 1 M Et₃NHBF₄/PC ile hazırlanan hücrelerin dirençleri EIS analizleri üzerinden karşılaştırılmıştır (Şekil 5.158). En düşük eş değer seri direnci ticari aktif karbon ile hazırlanan hücre göstermiştir. Buna en yakın direnç özelliklerini ise FC-KOH-IR3 örneği ile hazırlanan hücre göstermiştir. Hücrelerde düşük frekans bölgesinde neredeyse dik eğri ile ideal kapasitif davranış görülmüştür. KM-KOH-IR3 örneği belirgin bir difüzyon direnci göstermiştir.



Şekil 5.156 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C

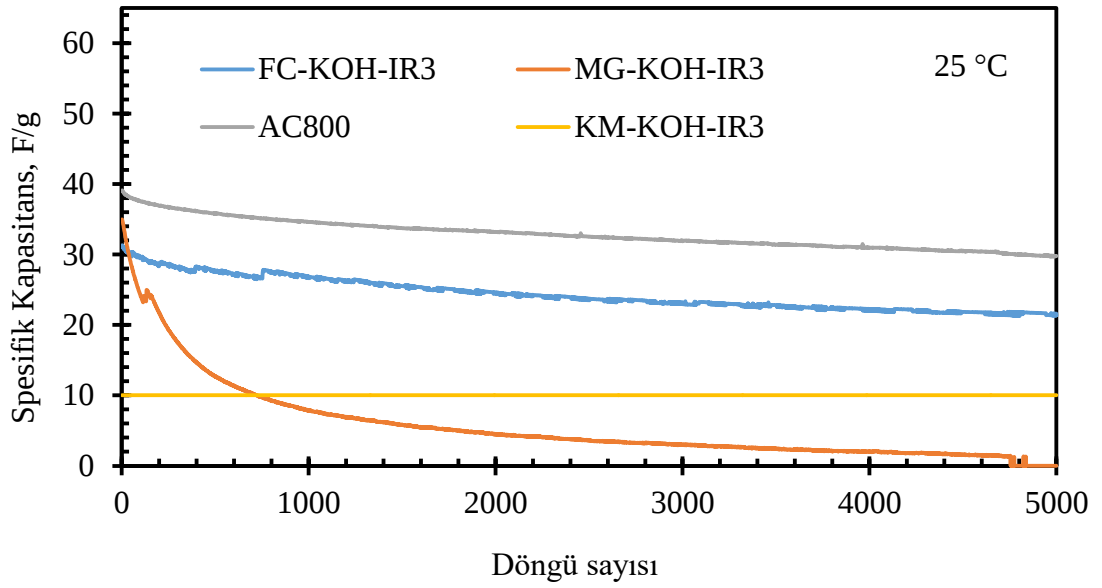


Şekil 5.157 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 25 °C



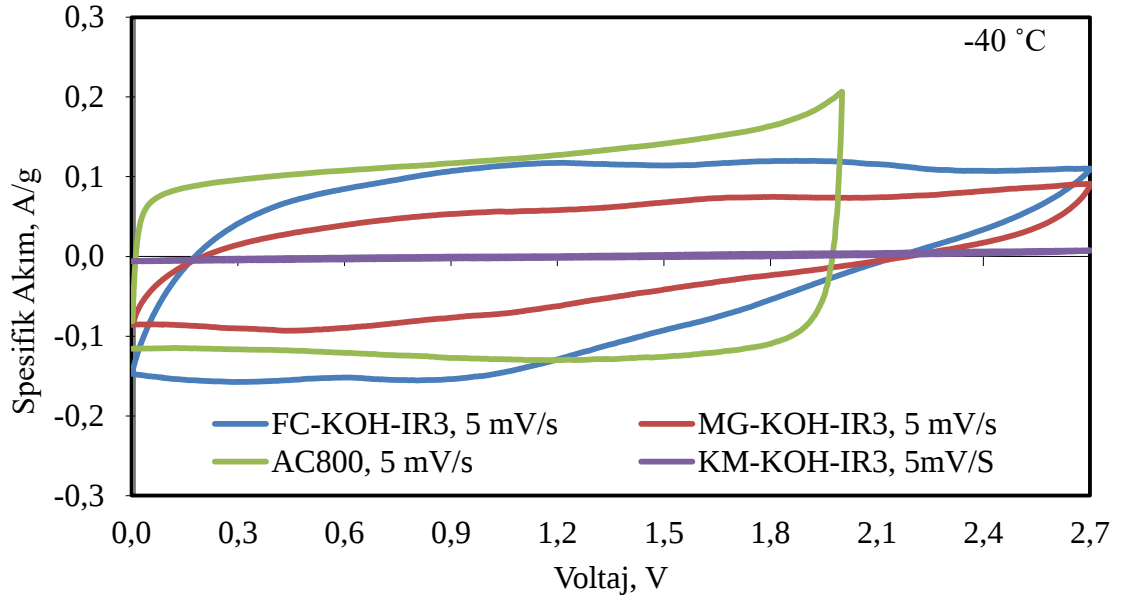
Şekil 5.158 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C

MG-KOH-IR3 örneği düşük frekans bölgesinde FC örneğine göre daha fazla difüzyon direnci göstermiştir, ancak yük transfer direnci oldukça düşüktür. Buna rağmen hücrede şarj/deşarj işlemi gerçekleştirilememiştir. Önceki bölümlerde açıklanmaya çalışıldığı üzere MG-KOH-IR3 aktif karbonunun performans kayıplarına neden olacak fonksiyonel gruplar, metalik safsızlıklar içermediği görülmektedir. Bu nedenle karşılaşılan büyük performans kaybının malzemenin kendisinin nem tutuyor olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 80 °C’de gerçekleştirilen kurutma denemelerinde malzemenin kurutmaya bağlı olarak performansının değiştiği görülmüştür.

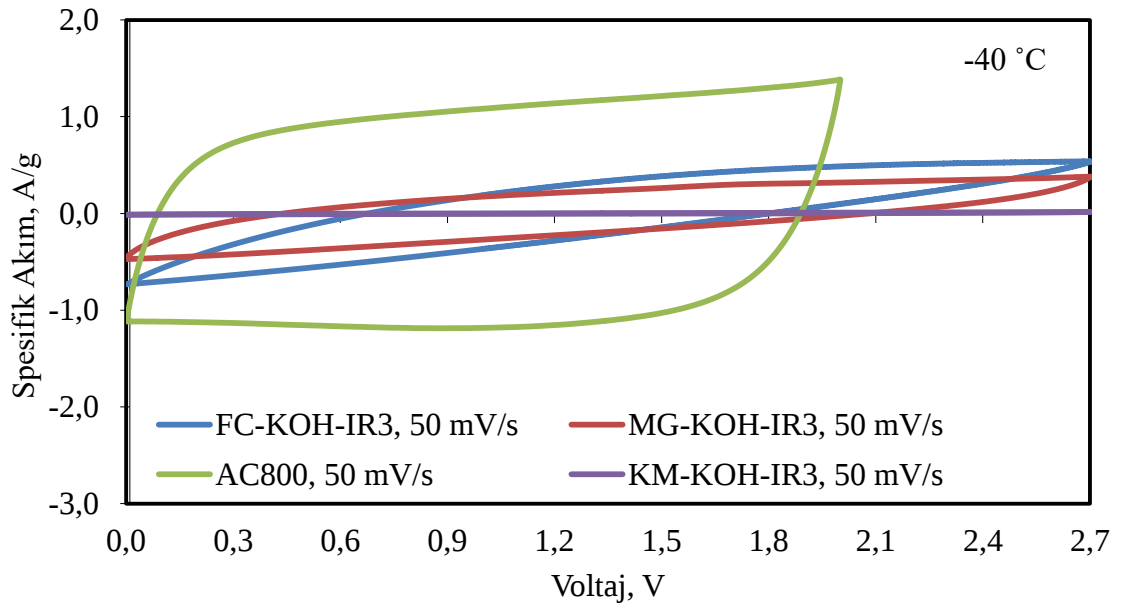


Şekil 5.159 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 için 5 A/g, MG-KOH-IR3 ve AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C

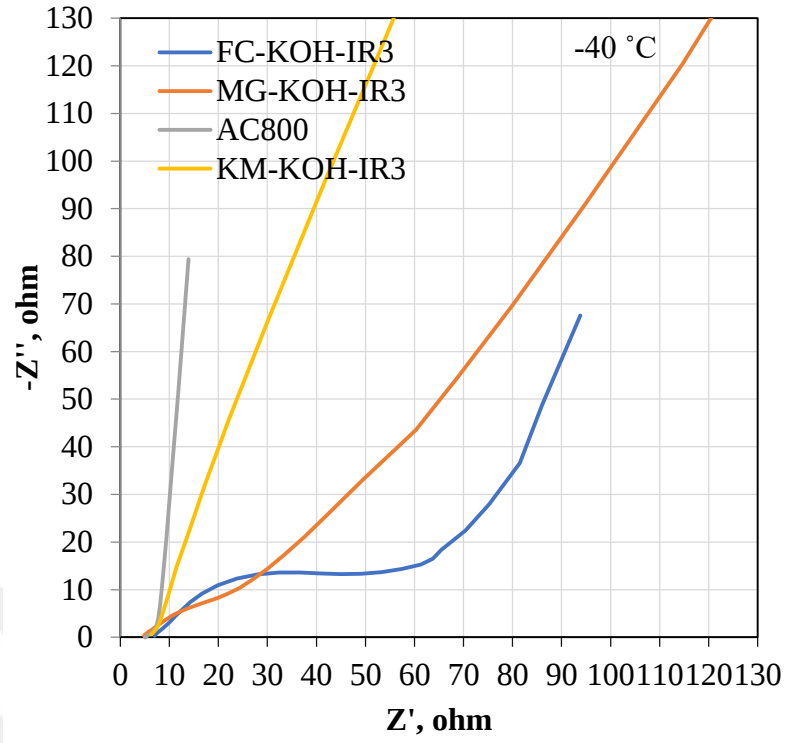
-40 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. KM-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 için deneme 2 ve KM-KOH-IR3 örneği için deneme 1 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s tarama hızında yapılan CV analizlerinde AC800 dışındaki örneklerde açılmal kaymalar görülmüştür (Şekil 5.160). Yapılan çalışmalar CV eğrilerindeki açılmal kaymaların sistemin sahip olduğu dirençlerden kaynaklandığını göstermektedir. Düşük çalışma sıcaklığında artan viskozite ile difüzyonun yavaşlaması ve mikrogözeneklerde oluşabilecek tıkanmaların kapasitans düşüşlerine neden olması beklenmektedir. Farklı aktif karbonlar ile hazırlanan hücrelerin tamamı sistemdeki yüksek transfer direncine bağlı olarak aynı R_{ES} eşdeğer seri direnç göstermiştir. Nyquist grafikleri incelendiğinde en belirgin yük transfer ve difüzyon direncine sahip FC-KOH-IR3 örneğinin uzun döngü performansının AC800'den sonra en iyisi olduğu görülmektedir (Şekil 5.163). Bu durum FC-KOH-IR3 SEM görüntüleri referans alınarak belirgin pürüzlü ve gözenekli yapısının düşük sıcaklık performansını iyileştirmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. KM-KOH-IR3 örnekleri ile hazırlanan süperkapasitörler -40 °C sıcaklıkta hiçbir akım yoğunluğunda şarj olmamıştır, bu nedenle karşılaştırmaya dahil edilememiştir.



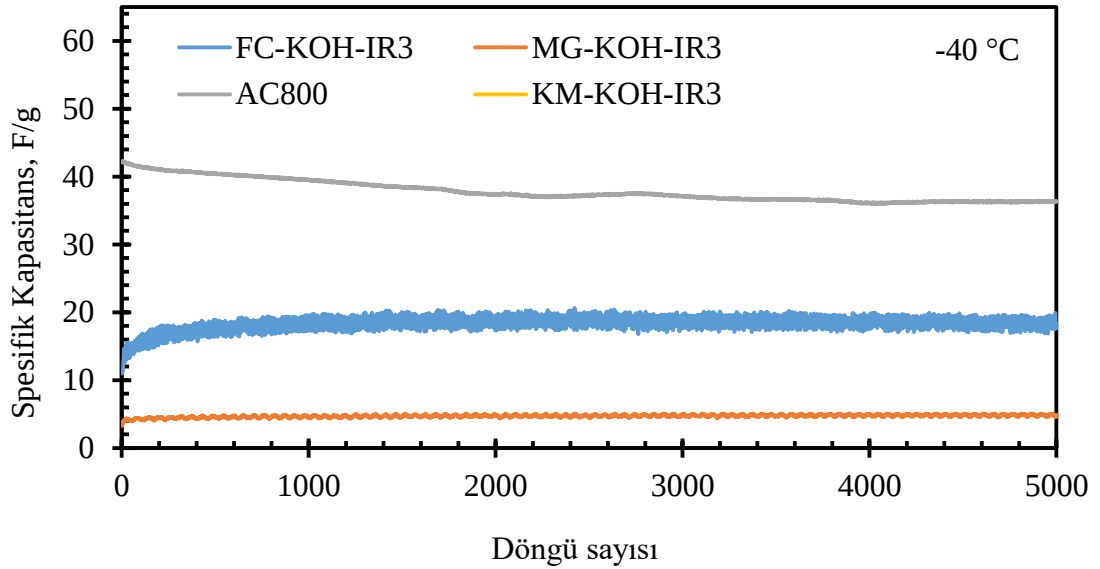
Şekil 5.160 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, -40 °C



Şekil 5.161 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, -40 °C

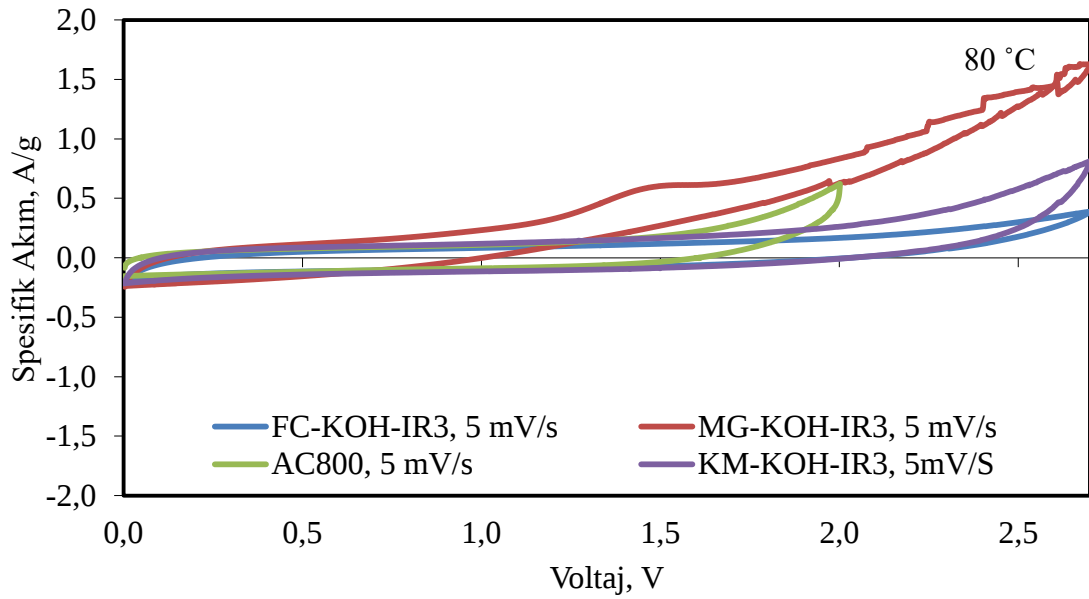


Şekil 5.162 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, $-40\text{ }^\circ\text{C}$

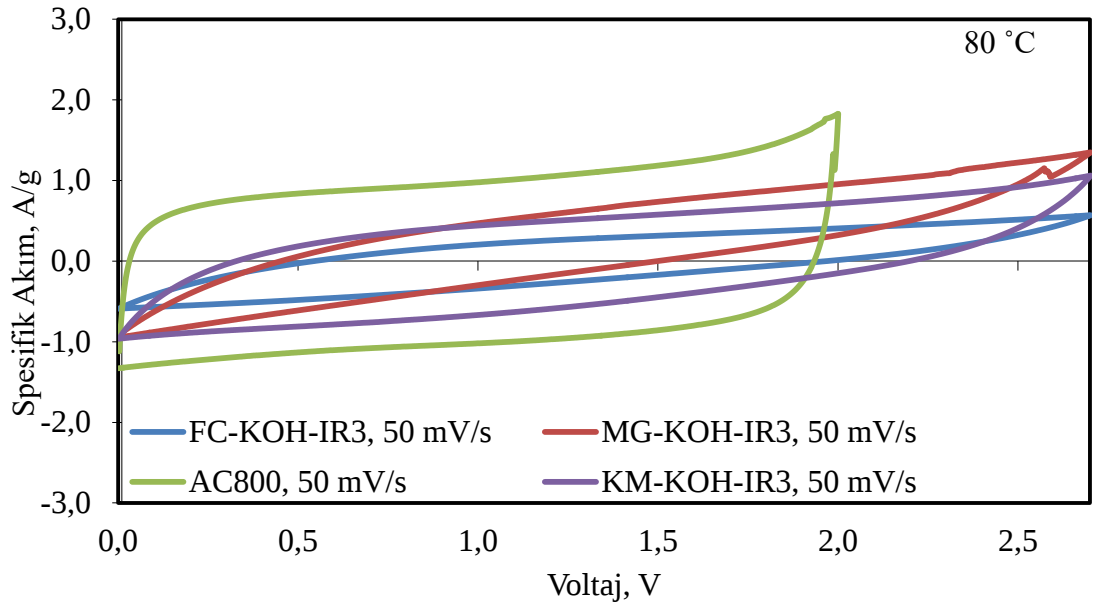


Şekil 5.163 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 için 1 A/g, MG-KOH-IR3 ve AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, $-40\text{ }^\circ\text{C}$

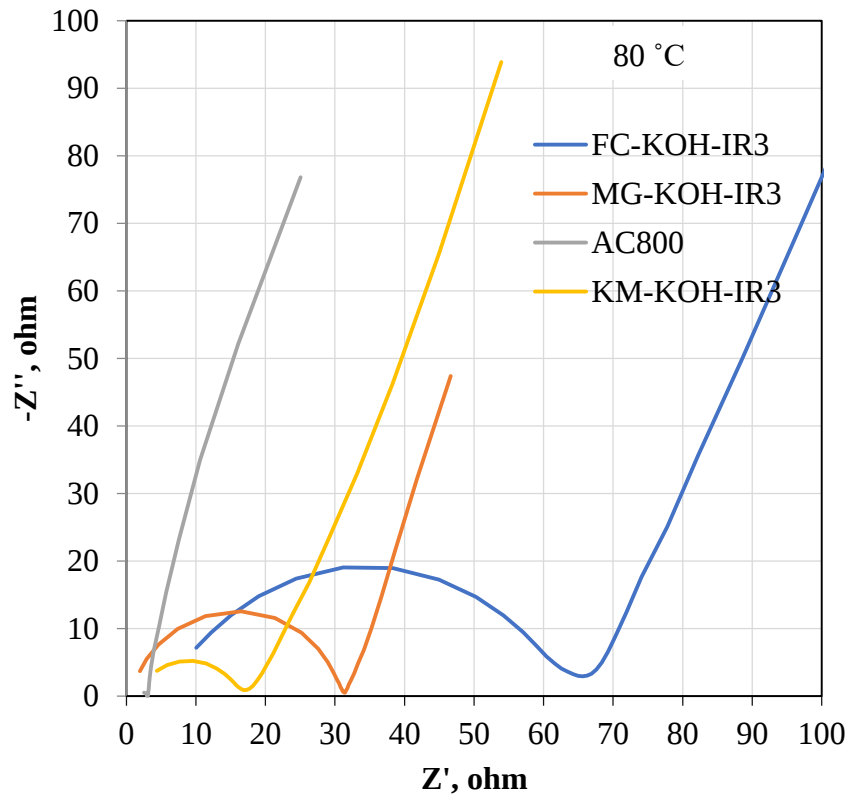
80 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. KM-KOH-IR3 için deneme 4, MG-KOH-IR3 için deneme 3 ve FC-KOH-IR3 örneği için deneme 2 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s tarama hızında MG-KOH-IR3 örneğinden uygun veri alınamamıştır (Şekil 5.164), tez kapsamında yapılan çalışmalar bu örneğin nem hassas bir malzeme olduğunu göstermiştir. KM-KOH-IR3, FC-KOH-IR3 ve AC800 örnekleri düşük akım yoğunluklarına erişmeler de CV verisi alınabilmiştir. 50 mV/s tarama hızında ise en düzgün dörtlüsel kapasitif davranışı AC800 sergilemiştir (Şekil 5.165).



Şekil 5.164 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 80 °C

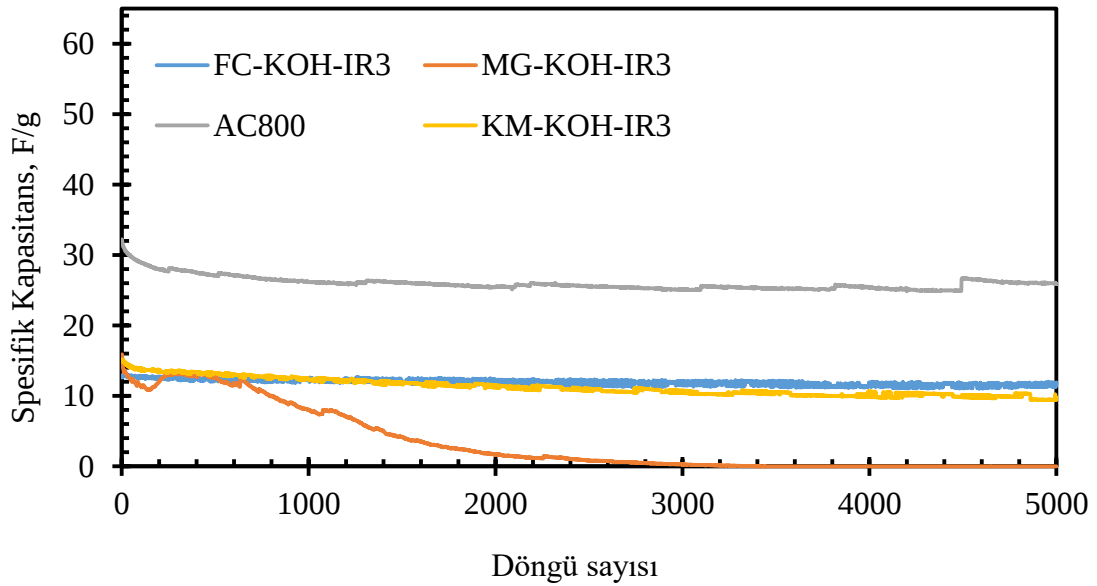


Şekil 5.165 CV analizi, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 80 °C



Şekil 5.166 EIS analizleri Nyquist grafikleri, AC800, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C

EIS Nyquist grafikler karşılaştırıldığında en düşük dirence ve ideal kapasitif davranışa ticari aktif karbon ile hazırlanan hücrenin sahip olduğu görülmektedir. Diğer üç örnek için grafik üzerinden hesaplanan R_{ES} dirençleri birbirine çok yakındır. EIS analizleri ve uzun döngü kararlılıklar yüksek sıcaklıkta bazı malzeme özelliklerinin daha kritik olduğunu ortaya koymaktadır. % 91 oranında 1 nm civarında gözenek içeren KM-KOH-IR3 örneği ile yaklaşık % 50 oranında 2 nm'ye yakın mikro gözenek içeren FC-KOH-IR3 örnekleri aynı uzun döngü performansı göstermiştir. Bu iki örneğin iletkenliklerinin ve ıslanabilirliklerinin yakın olması ile yüksek sıcaklıkta azalan viskozitenin mikrogözenekleri daha etkin hale getirdiği görülmektedir. MG-KOH-IR3'ün nem tutma özelliğinin yanı sıra elektrolit sahip olduğu su ve nemden de etkilendiği değerlendirilmektedir. Ayrışma tepkimeleri ile ortaya çıkan yan ürünlerin ve CO_2 gazının performansta anlık düşüşe neden olduğu düşünülmektedir.

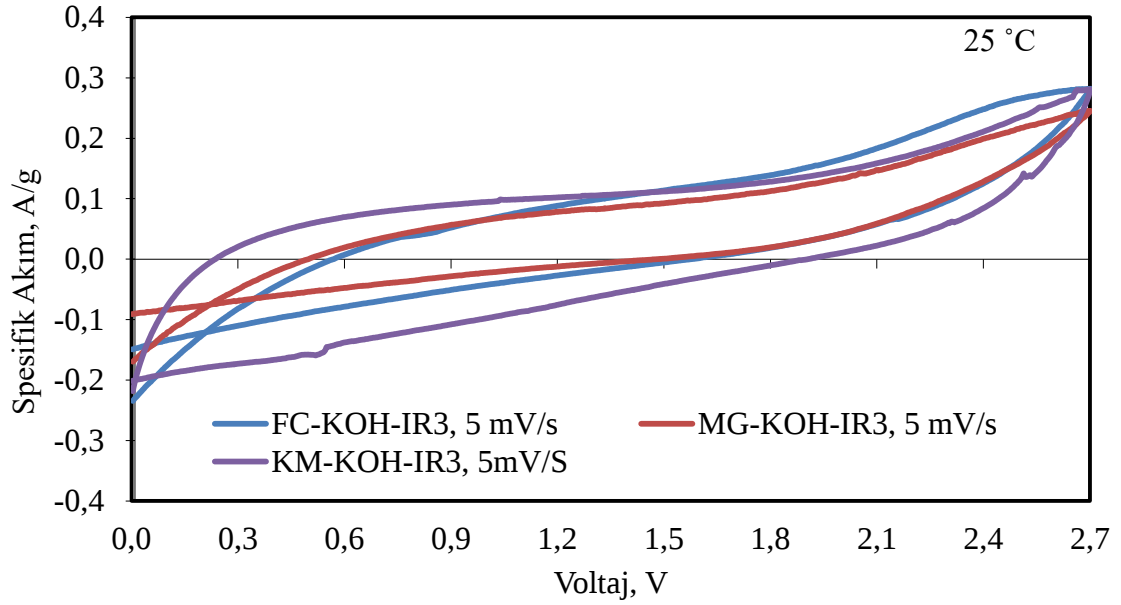


Şekil 5.167 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 için 5A/g, MG-KOH-IR3 için 0.5 A/g, KM-KOH-IR3 ve AC800 için 2 A/g akım yoğunluklarında, 1 M Et_3NHBF_4/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C.

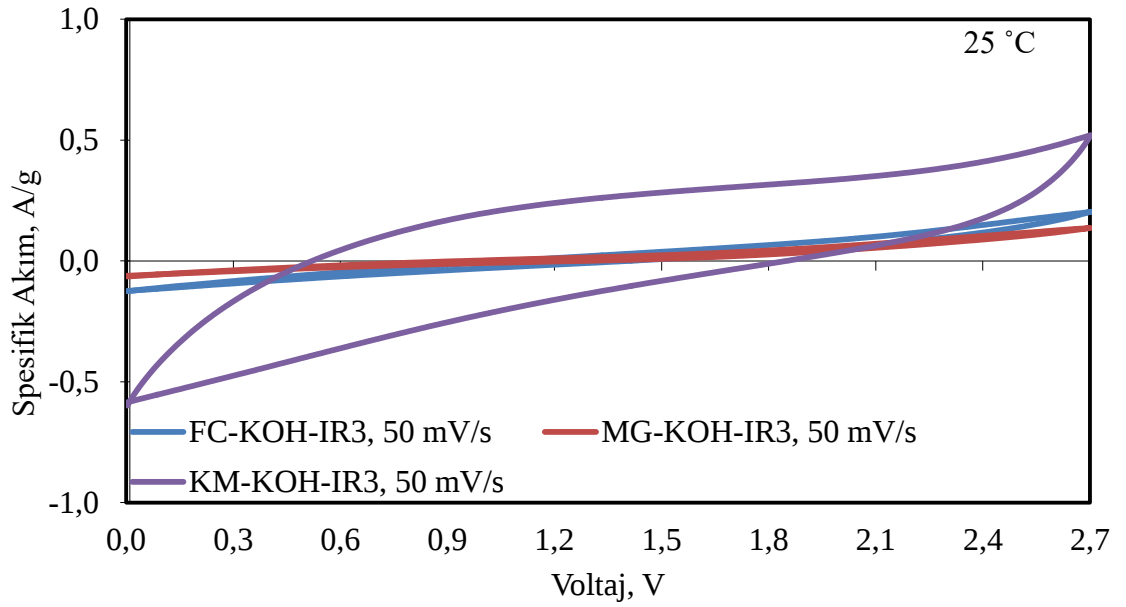
5.3.4.3 1 M Et_3NHPF_6/PC elektrolit

25 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 için deneme 2 ve KM-KOH-IR3

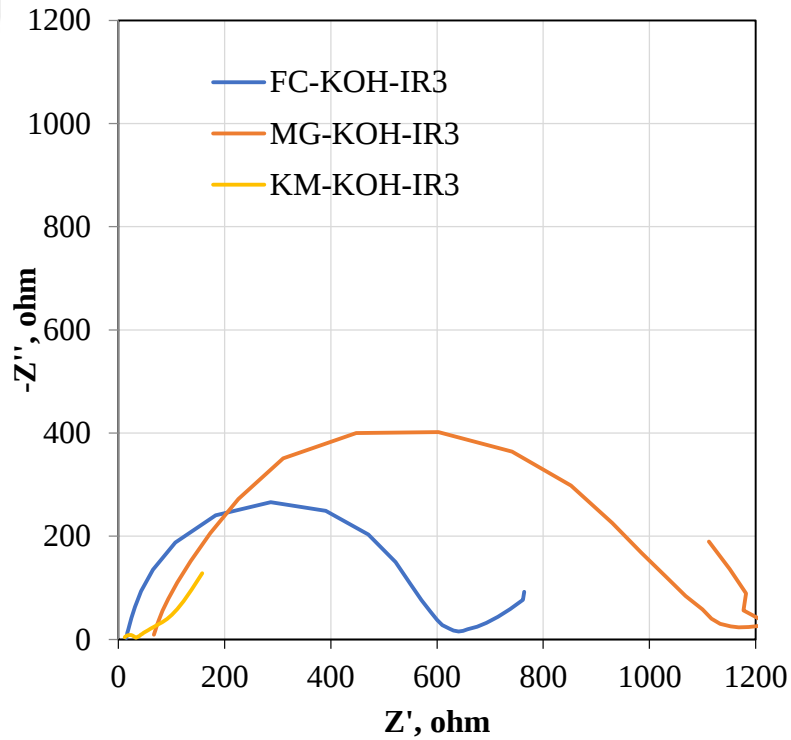
örneği için deneme 1 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında görülen açısal şekil bozukluğu gözenekli karbon katmanlarındaki elektrolit iyonlarının hareketine karşı oluşan dirence atfedilmektedir (Bandara vd. 2024). CV grafikleri Şekil 5.168 ve Şekil 5.169’da verilmiştir. Hücrelerin sahip oldukları iç dirençleri EIS analizleri üzerinden değerlendirilmiştir.



Şekil 5.168 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₃NH₄PF₆/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C



Şekil 5.169 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 25 °C



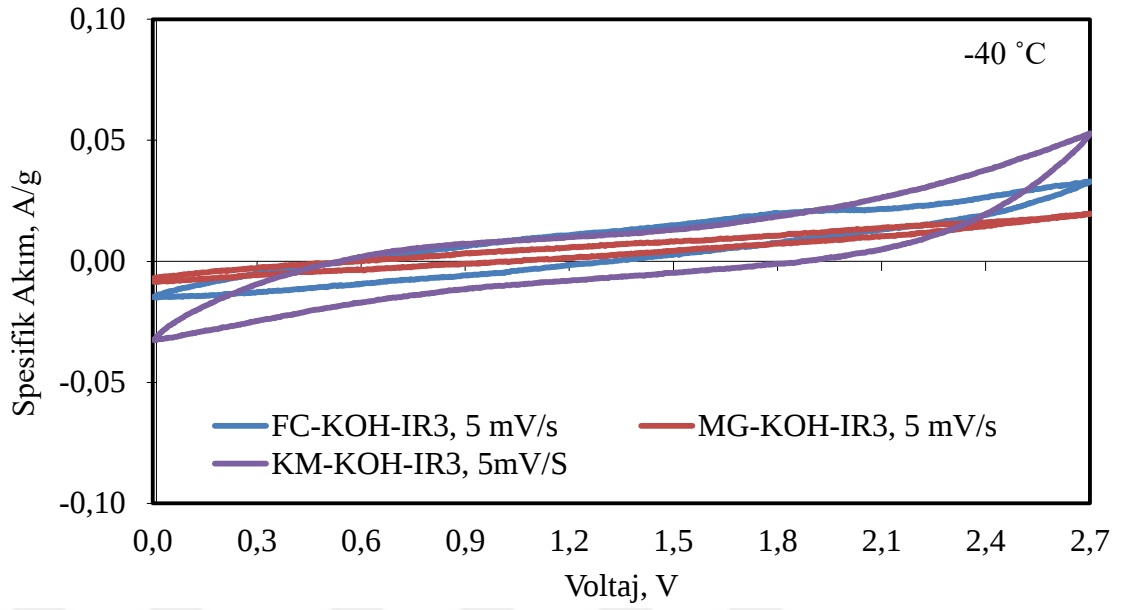
Şekil 5.170 EIS analizleri Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 25 °C

EIS ölçümlerinde düşük frekans bölgesinde kapasitif davranışı temsil eden kuyruk belirgin değildir. Frekans aralığı genellikle cihazın yüksek frekans sınırındaki kapasitesiyle sınırlıdır (100 kHz ile birkaç MHz arası yaygındır), düşük frekans sınırı ise çoğunlukla sistemin kararlılığına bağlıdır. Yani, her bir noktanın tek dalga empedans spektrum ölçümü en az tek bir dalga kadar zaman alır. Dolayısıyla, frekans aralığında düşük bir değere inmek uzun ölçüm süreleri anlamına gelir. Sistem bu ölçüm sırasında değişebileceğinden (pasif katman büyümesi, kendi kendine deşarj ve diğer istenmeyen yan reaksiyonlar nedeniyle), spektrumlar bozulabilir ve daha sonraki analizlerden yanlış sonuç alınabilir. Dikey kapasitif kuyruk tam olarak gözlemlenemiyorsa, bunun nedeni genellikle EDLC'nin kapasitansının olmaması değil, ölçüm ve hücre sınırlamalarıdır (Talian vd. 2022). Literatürde 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolitin elektrokimyasal performansının incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak 1 M $\text{Et}_4\text{NPF}_6/\text{PC}$ elektrolit ile yapılan bir çalışmada 20 ppm altındaki su içeriğinde bile PF_6^- iyonu hidrolizinin tetiklendiği, hidrolizi sonucu ise florofosfatların ve hatta fosforik asit oluşabileceği görülmüştür. Ayrışma sonucu oluşan HF'nin şarj/deşarj performansını düşürdüğü görülmüştür (Hu vd. 2014, Barnes vd. 2020).

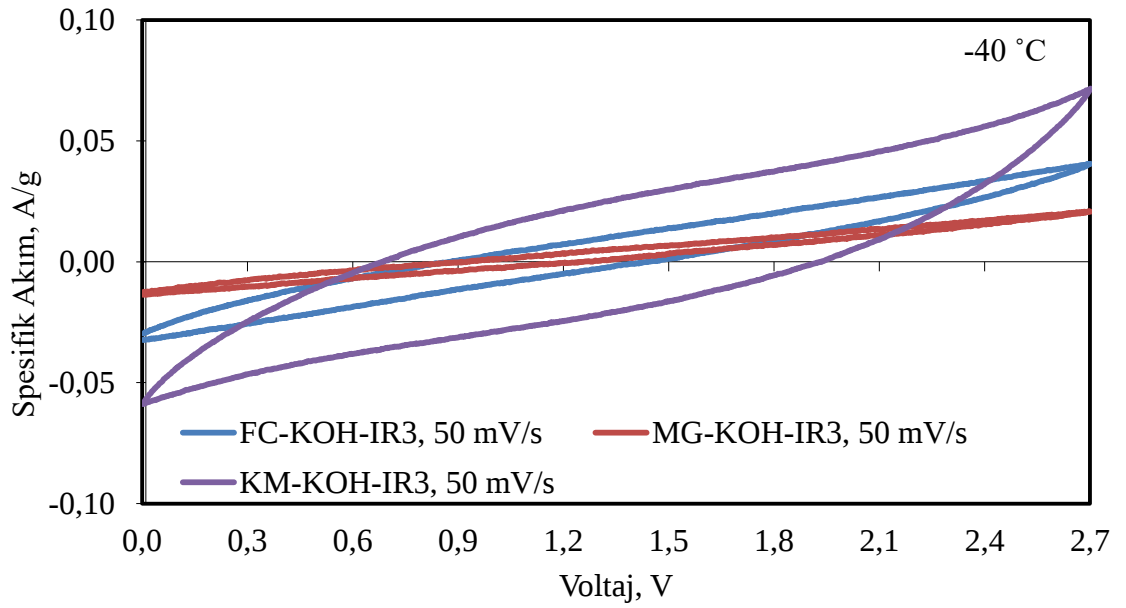
Uzun döngü kararlılığını incelemek amacıyla GCD analizleri yapılmıştır, ancak 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılan süperkapasitörler sahip oldukları dirençler nedeniyle hiçbir akım yoğunluğunda şarj edilememiştir.

-40 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 için deneme 1 ve KM-KOH-IR3 örneği için deneme 3 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında örneklerden dörtgensel kapasitif davranışı ifade eden CV verisi alınamamıştır (Şekil 5.171, Şekil 5. 172). EIS Nyquist grafikleri de aynı hücrlerin sahip olduğu yüksek dirençler ve cihaz sınırlamaları nedeniyle kısıtlı veriye sahiptir.

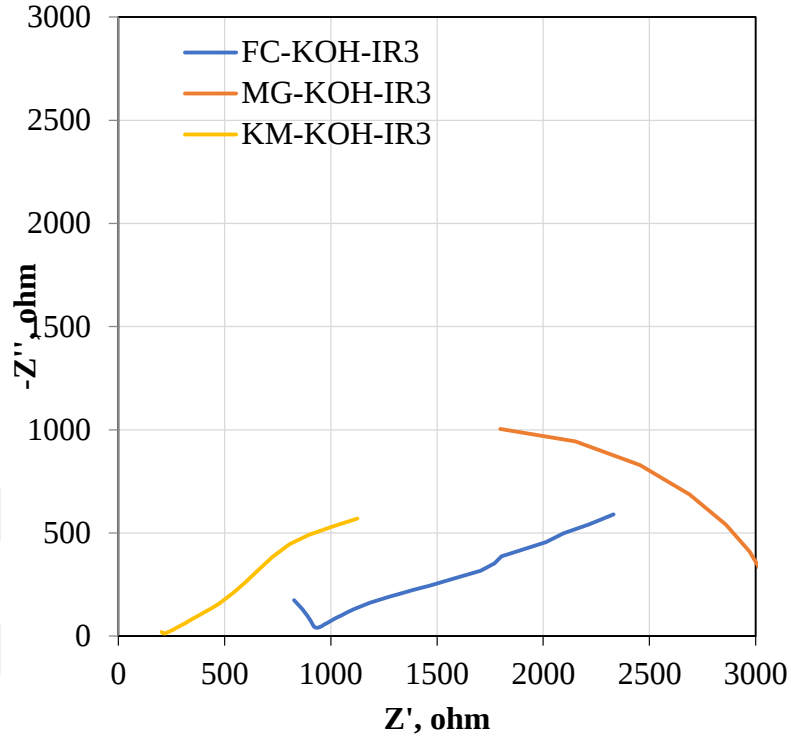
Uzun döngü kararlılığını incelemek amacıyla GCD analizleri yapılmıştır, ancak 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılan süperkapasitörler hiçbir akım yoğunluğunda şarj edilememiştir.



Şekil 5.171 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, -40 °C

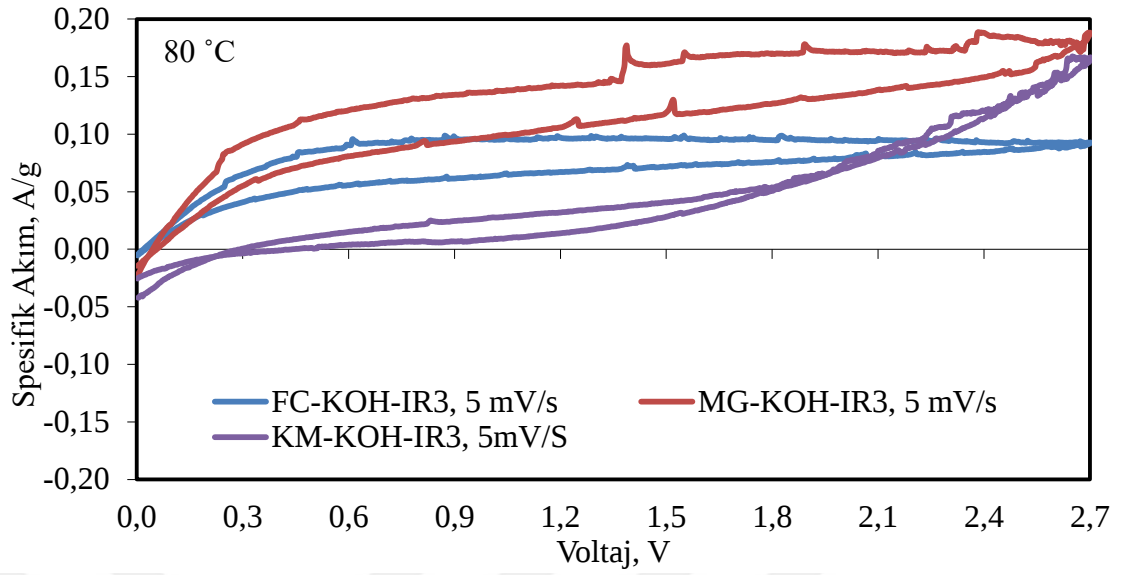


Şekil 5.172 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, -40 °C

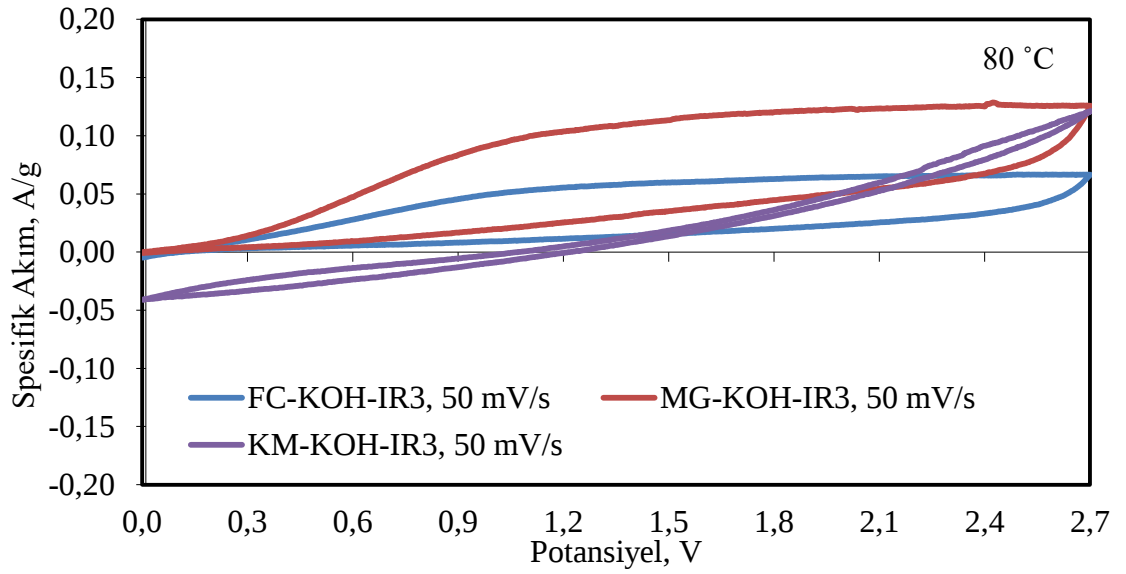


Şekil 5.173 EIS analizleri Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et3NHPF6/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, -40 °C

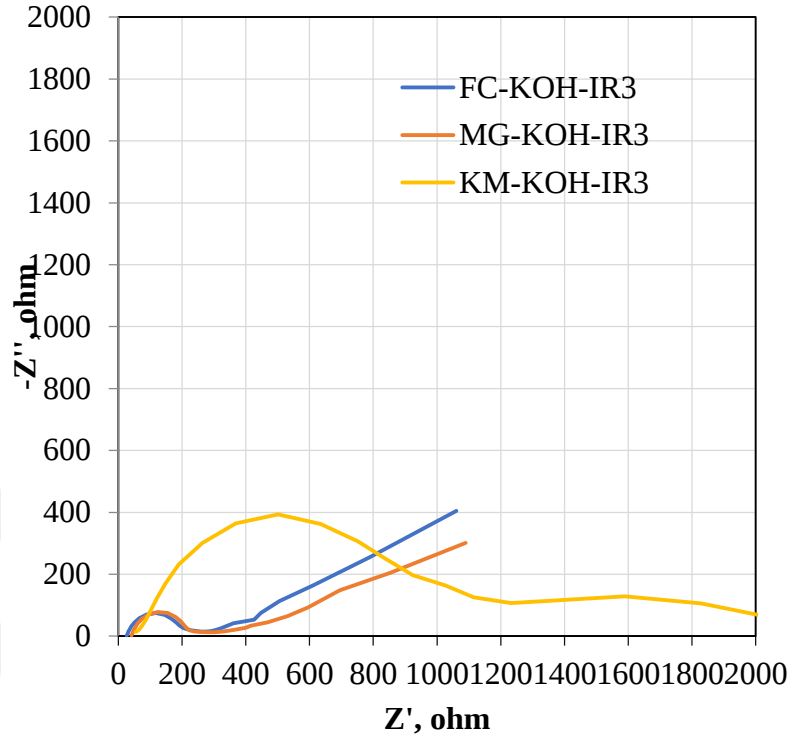
80 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde uzun döngü kararlılığı en yüksek olan örnekler karşılaştırılmıştır. KM-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 için deneme 2 ve FC-KOH-IR3 örneği için deneme 1 sonuçları alınmıştır. 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında örneklerden dörtgensel kapasitif davranışı ifade eden CV verisi alınamamıştır (Şekil 5.174, Şekil 5. 175).



Şekil 5.174 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 5 mV/s tarama hızında, 80 °C



Şekil 5.175 CV analizi, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M Et₃NHPPF₆/PC elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 50 mV/s tarama hızında, 80 °C



Şekil 5.176 EIS analizleri Nyquist grafikleri, FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve KM-KOH-IR3 aktif karbonlar ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHPF}_6/\text{PC}$ elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörler, 80 °C

EIS Nyquist grafiklerinde her üç aktif karbon için de yüksek frekans bölgesinde yük transfer ve temas dirençlerini içeren yarım daire çapı görülmüştür. En geniş yarım daire çapı KM-KOH-IR3 örneği ile hazırlanan hücrede görülmüştür, bu durum hem yüksek parçacık boyutu hem de geometrisi ile ilişkilendirilmiştir, bu örnek düşük frekans bölgesinde de x eksenine doğru eğimli bir eğri ile difüzyon dirençlerinin varlığını göstermiştir. FC-KOH-IR3 ve MG-KOH-IR3 örneklerinde nispeten küçük görülen yarım daire çapı elektrot yüzeylerinde karşılaşılan transfer dirençlerinin göstergesi olmuştur. Diğer taraftan düşük frekans bölgesinde karşılaşılan x eksenine doğru eğimli eğri iyon difüzyon direncini ifade etmektedir. Karşılaşılan dirençler ve muhtemel elektrolit bozulmaları nedeniyle uzun döngü kararlılığını incelemek amacıyla yapılan GCD analizlerinde hiçbir akım yoğunluğunda şarj/deşarj verisi alınamamıştır.

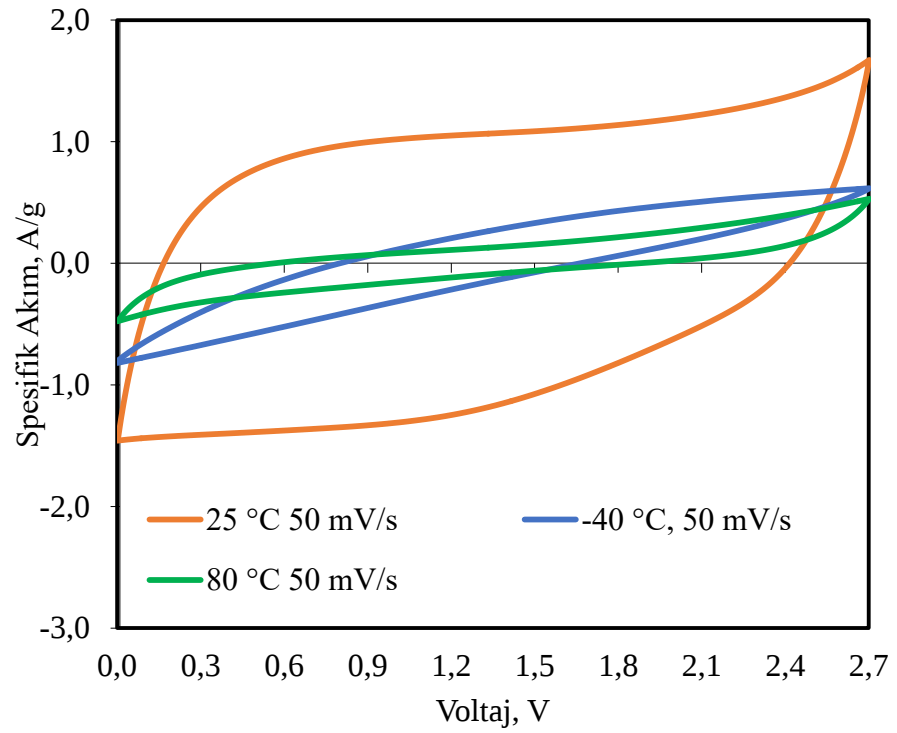
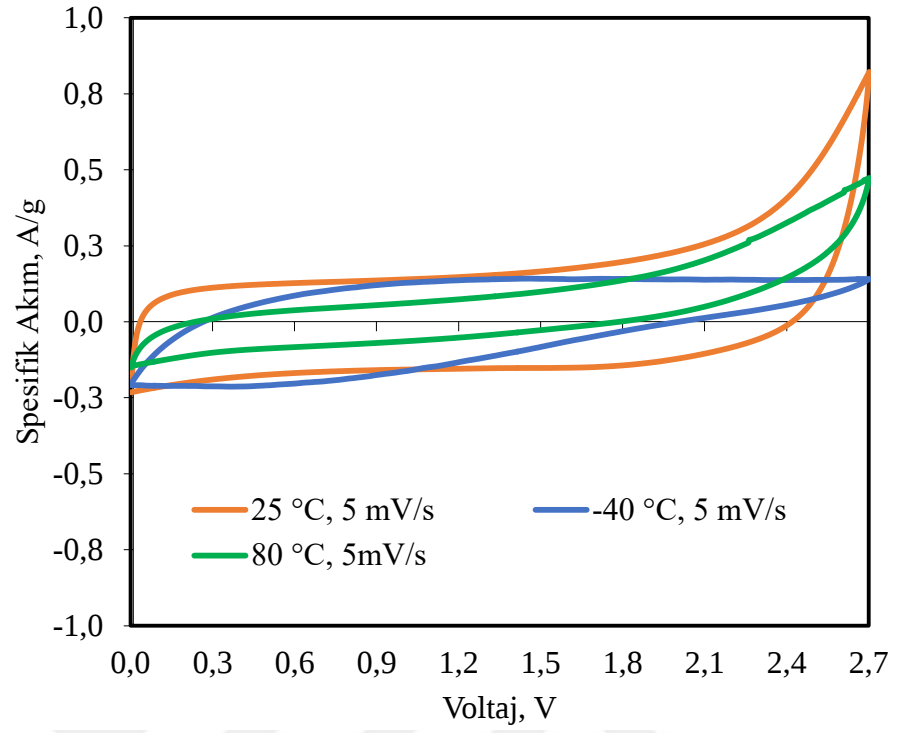
5.3.5 FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile ölçek büyütme çalışması

FC-KOH-IR3 aktif karbon 4×4 elektrotların elektrokimyasal performans incelemesi 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile -40 °C, 25 °C ve 80 °C sıcaklıklarda 1'er deneme şeklinde yapılmıştır. Elde edilen CV, EIS ve GCD analiz sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

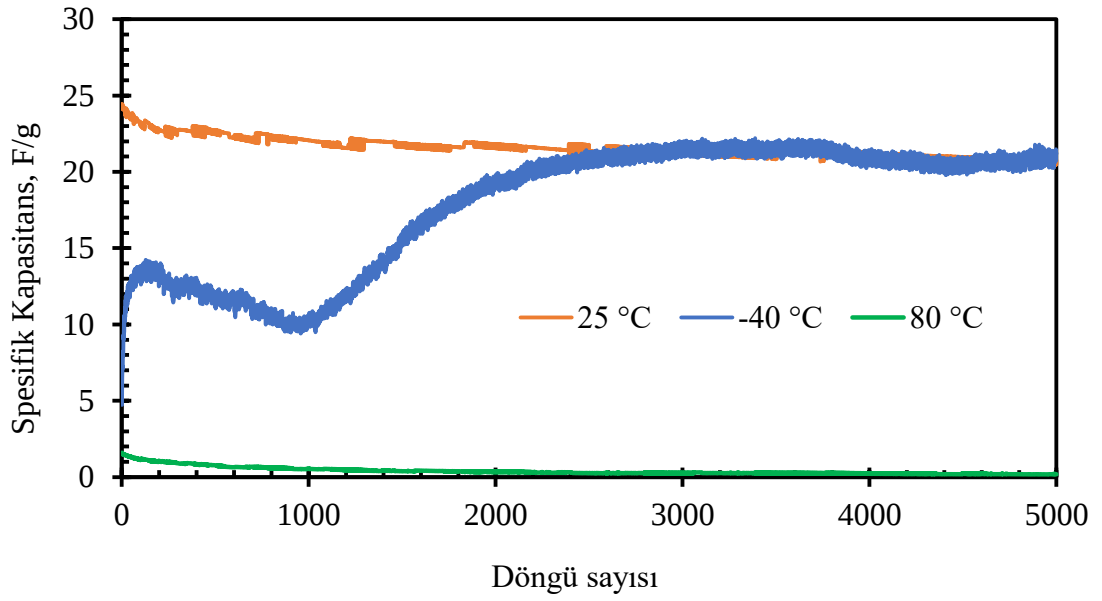
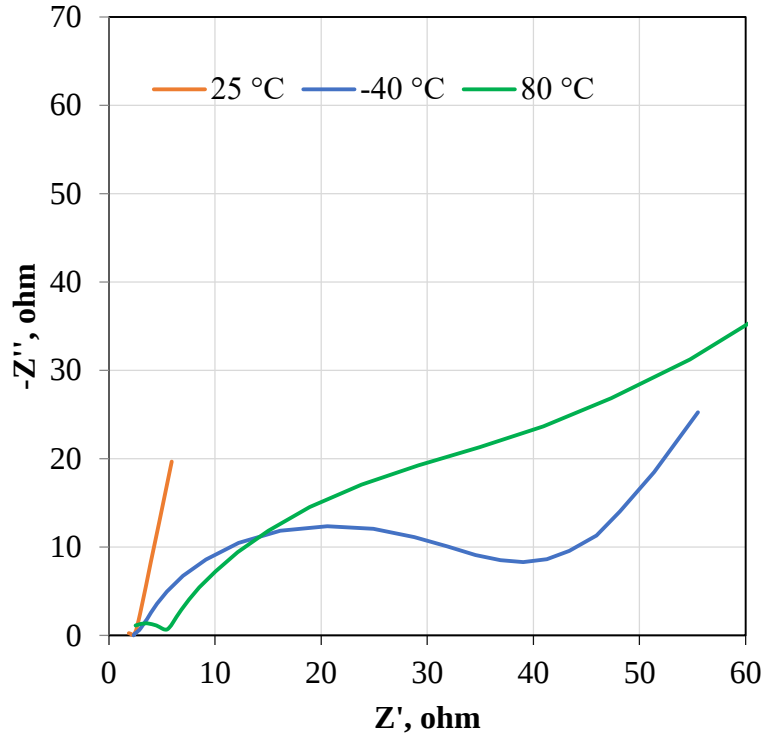
CV grafikleri hücre iç dirençleri kaynaklı kaymalar gösterse de 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 5.177). En yüksek akım yoğunluğuna 25 °C'de çalışılan hücre erişmiştir. 80 °C'de karşılaşılan kaybın elektrolit bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan elektrolitin su içeriğinin özellikle yüksek sıcaklık ve voltajda ayrışma reaksiyonlarını katalize ettiği bilinmektedir.

Farklı sıcaklıklarda EIS analizlerinden elde edilen Nyquist grafikleri ve uzun döngü kararlılıkları Şekil 5.179'da değerlendirilmiştir. Nyquist grafiği 25 °C oldukça düşük R_{ES} eşdeğer seri direnç ve düşük frekansı bölgesinde dik bir eğri ile ideal kapasitif davranış sergilemiştir. -40 °C' de artan viskoziteye bağlı olarak yük transfer ve iyon difüzyon dirençlerinin artışıyla yarım daire çapı ve düşük frekans bölgesinde eğimli bir çizgi gözlemlenmiştir. Ancak 80 °C'de karşılaşılan nyquist grafiği iyonların elektrot elektrolit arayüzeyinde ilerleyebildiğini ancak gözeneklere iyon difüzyonunun gerçekleşemediğinin göstergesidir. Uzun döngü performansları değerlendirildiğinde 25 °C'de 5 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngü şarj/deşarj sonrası oldukça kararlı bir yapı sergileyerek 25.5 F/g spesifik kapasitansı % 85 oranında korumuştur.

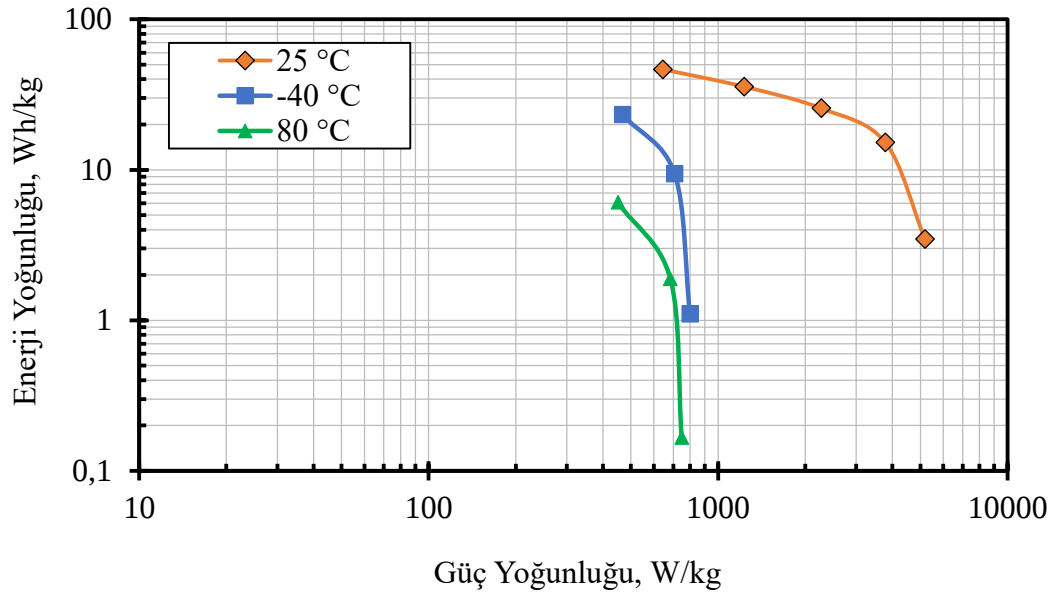
Uzun döngü şarj/deşarj verisi -40°C'de 1 A/g akım yoğunluğunda alınmıştır, 1000 döngüye kadar azalan spesifik kapasitans, 1000 döngü sonrası artışa geçmiştir. Normal şartlarda bütün hücreler test edilecek ortam sıcaklığında 1 saat bekledikten sonra test edilmiştir. Yüzey alanın yüksek olmasının ve bu sıcaklıkta viskozitenin yüksek olmasının ıslanmanın daha uzun sürmesine neden olduğu düşünülmektedir. 2000 döngü sonrası döngü kararlı hale gelmiştir ve % 100 kapasitans koruması görülmüştür.



Şekil 5.177 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan 4×4 cm süperkapasitörler hücreleri, farklı sıcaklık karşılaştırması



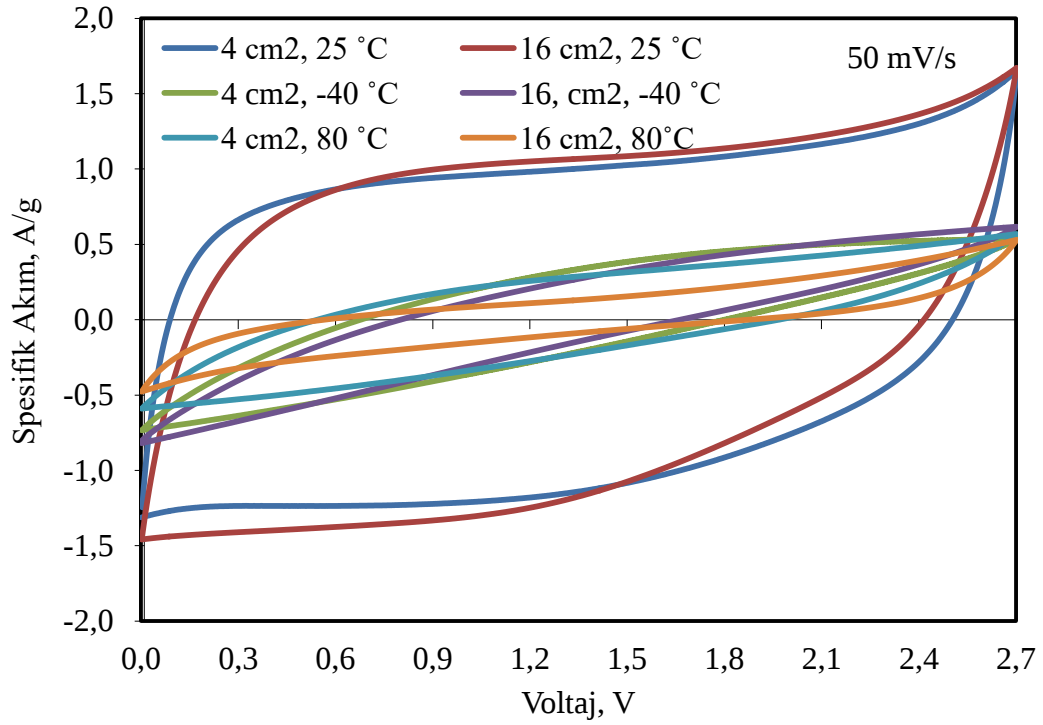
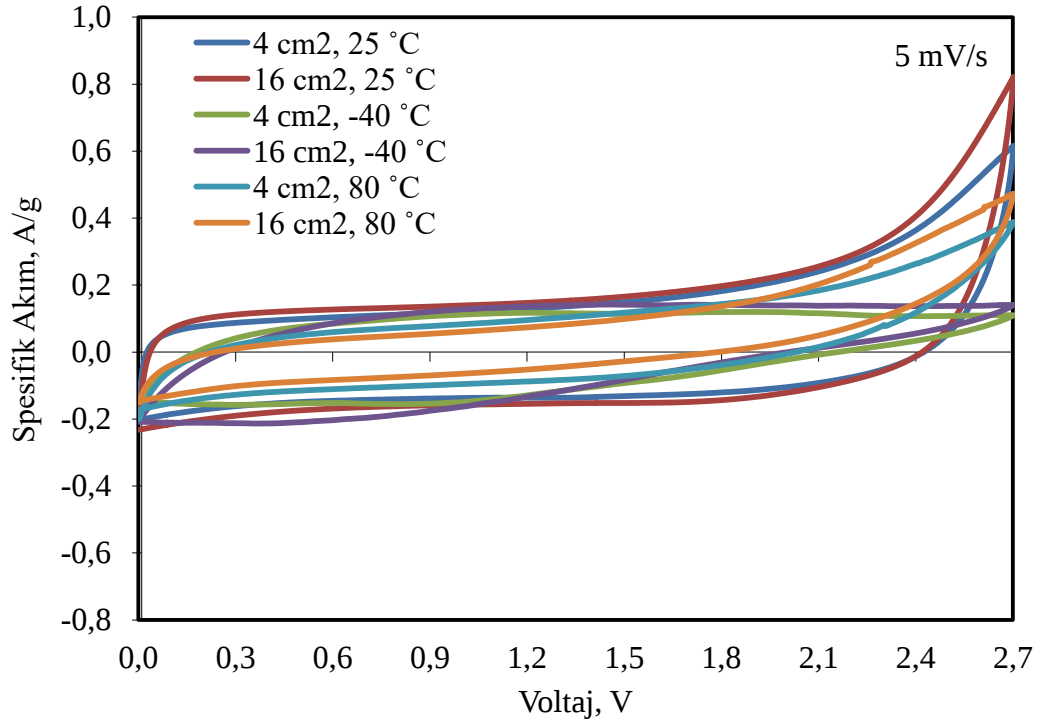
Şekil 5.178 FC-KOH-IR3 aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan 4×4 cm süperkapasitörlerin sırasıyla EIS ve GCD Analizi, 25°C için 5 A/g, -40°C ve 80°C için 1 A/g akım yoğunluğu



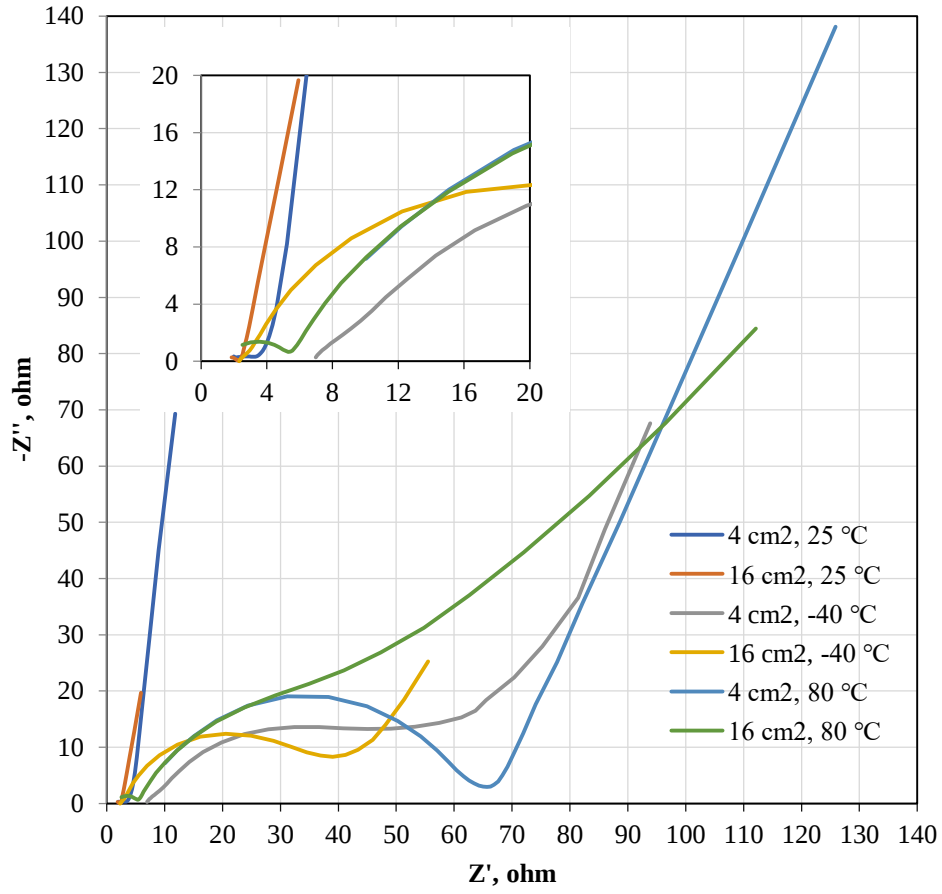
Şekil 5.179 RAGONE diyagramı, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan 4×4 cm süperkapasitörlerin farklı sıcaklıklarda karşılaştırması

80 °C sıcaklıkta uzun döngü analizi 1 A/g akım yoğunluğunda yapılmıştır. İlk şarj/deşarj döngüsünde edilen spesifik kapasitans oldukça düşüktür ve 5000 döngü sonunda hücre kapasitansının tamamı kaybedilmiştir. Yapılan çalışmalar elektrot boyutları arttıkça hücre içi ısı yönetiminin zorlaştığını göstermiştir. Yüksek akımlarda hücre daha fazla ısı üretmektedir (Bhattacharjya vd. 2019). Yüksek sıcaklıkta çalışmanın da etkisiyle hücrede bozulma (elektrolit ayrışması, fonksiyon gruplar ile yan reaksiyon oluşumu vb.) olabileceği değerlendirilmektedir. Suyun ayrışması ile başlayan süreçle aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar da oksitlenebilmekte ve CO_2 gazı açığa çıkabilmektedir (Wuamprakhan vd. 2024).

FC-KOH-IR3 aktif karbon 4×4 ve 2×2 elektrotların -40 °C, 25 °C ve 80 °C sıcaklıklarda karşılaştırması CV, EIS ve GCD analizleri ile yapılmıştır. CV analizleri Şekil 5.180’de verilmiştir, 5 mV/s ve 50 mv/s tarama hızlarında benzer dörtgensel kapasitif davranış sergiledikleri görülmüştür, erişilebilen akım yoğunlukları neredeyse aynıdır.



Şekil 5.180 CV analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC ile hazırlanan 2×2 (4 cm²) ve 4×4 (16 cm²) süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C karşılaştırması



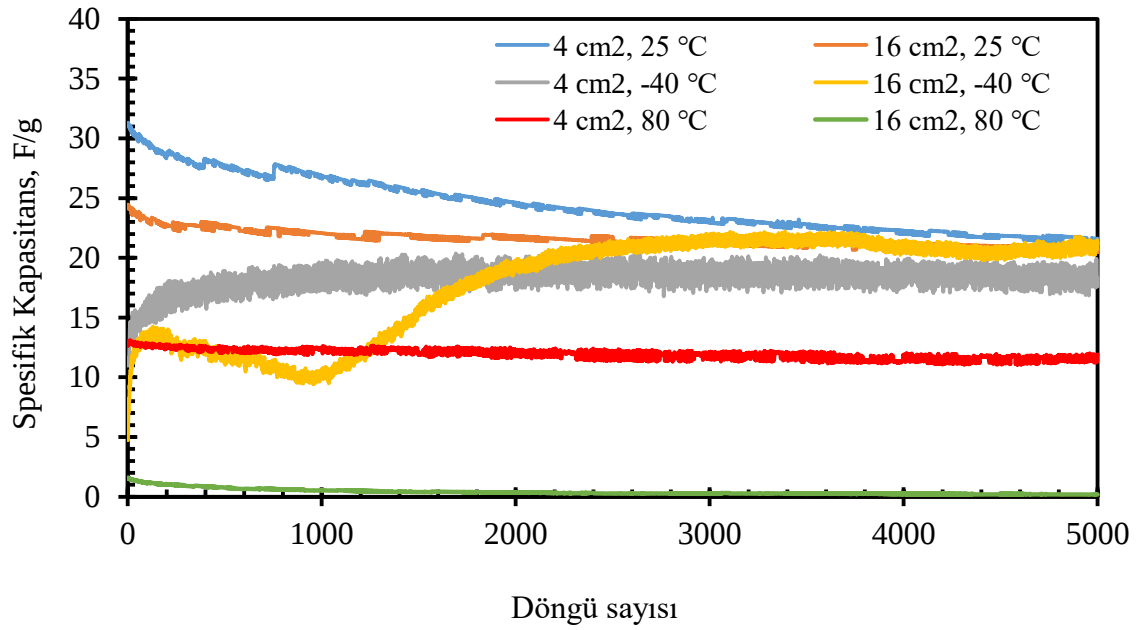
Şekil 5.181 EIS analizi, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC ile hazırlanan 2×2 (4 cm²) ve 4×4 (16 cm²) süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C karşılaştırması

EIS analizlerinden elde edilen Nyquist grafikleri karşılaştırılmıştır, 25 °C’de 4 kat ölçek büyütme sonrası hücre dirençlerinde dikkate değer bir artış gözlemlenmemiştir, hatta 16 cm² hücrenin eşdeğer seri direnci daha düşük elde edilmiştir. Aynı durum -40 °C ve 80 °C’de test edilen 16 cm² hücreler için de geçerlidir, 4 cm² hücrelere göre daha düşük R_{ES} değerleri elde edilmiştir. Uzun döngü kararlılıkları Şekil 5.182’de verilmiştir. 25 °C ve -40 °C’de elde edilen kapasitans değerleri Nyquist sonuçlarını destekler niteliktedir ve uzun döngü sonunda elde edilen kapasitans değerleri neredeyse aynıdır. 25 °C’de 5000 döngü sonunda 16 cm² hücre 20.76 F/g (%85 döngü kararlılığı), 4 cm² hücre 21.35 F/g (% 68.4 döngü kararlılığı) kapasitansa sahiptir. -40 °C’de 5000 döngü sonunda 16

cm² hücre 18.31 F/g (%100 döngü kararlılığı), 4 cm² hücre 21.23 F/g (% 100 döngü kararlılığı) kapasitansa sahiptir. 80 °C’de 5000 döngü sonunda ise 16 cm² hücrenin düşük olan kapasitansını da koruyamadığı görülmüştür. Hung vd. 2021 yılında yaptıkları çalışmada aktif karbon elektrot ve 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit ile hazırladıkları 24,5 cm² hücrede 0.12 A/g akımyoğunluğunda 7.1 F kapasitans elde etmişlerdir, tez kapsamında üretilen 16 cm² ise 0.25 A/g akım yoğunluğunda (daha düşük akım yoğunlukları denenmemiştir) 1.9 F kapasitans göstermiştir. Çalışılan akım yoğunluğu düştükçe elde edilen kapasitans değerinin artacağı düşünüldüğünde ulaşılan sonuçların umut vaat edici olduğu değerlendirilmektedir.

Sektör ihtiyaçlarını karşılama yolunda malzeme geliştirme, hücre geliştirme ve optimize edilmiş ölçek büyütme çalışmaları ticarileşme için büyük öneme sahiptir. Dolayısıyla ölçek büyütme çalışmalarında performansın geliştirilmesi en önemli hedeflerden biridir. Ancak her ölçek büyütme prosesinde olduğu gibi süperkapasitör ölçek büyütmesinin de bazı engelleri bulunmaktadır. Ölçek büyütme ile karşılaşılabilecek problemler aşağıda özetlenmiştir (Liu vd. 2017, Bhattacharjya vd. 2019, Hung vd. 2021);

- Artan elektrot kalınlığı iyon difüzyon yollarını uzatarak, şarj/deşaj işlemlerini yavaşlatabilmekte ve bazı aktif bölgelerin elektrolit tarafından erişimini sınırlandırabilmektedir.
- Kalın ve geniş elektrot yüzeyleri yüksek R_{int} direncine (yüksek IR drop) neden olabilmektedir.
- Daha büyük akım toplayıcılara yapılan serimlerde homojenlik sağlanamadığı koşullarda; çatlama, delaminasyon, eşit olmayan akım dağılımı nedeniyle bölgesel ısınma gibi problemlere neden olabilmektedir.
- Küçük hücrelerde elektrolit hacmi/ elektrot oranı oldukça yüksektir, ölçek büyüdükçe ıslanmayan bölgeler olabilmektedir.
- Artan elektrot yüzeyi ile yüksek akımlarda hücrenin ürettiği ısının artması beklenmektedir. Hücre içinde homojen olmayan bir termal dağılım hücre bozulmasını hızlandırıcı etki yaratabilmektedir.

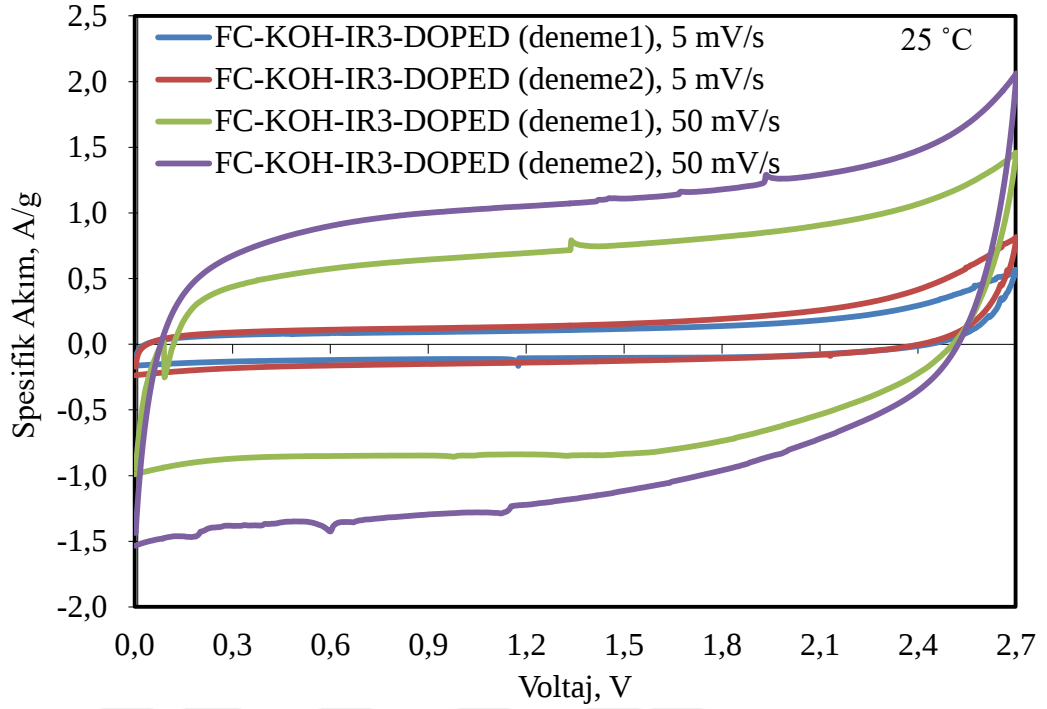


Şekil 5.182 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, FC-KOH-IR3 aktif karbon aktif karbon ve 1 M Et₃NHBF₄/PC ile hazırlanan 2×2 (4 cm²) ve 4×4 (16 cm²) süperkapasitörlerin 25 °C (5 A/g), -40 °C (1 A/g) ve 80 °C (1 A/g) karşılaştırması

5.3.6 FC-KOH-IR3 aktif karbon katkılama çalışması

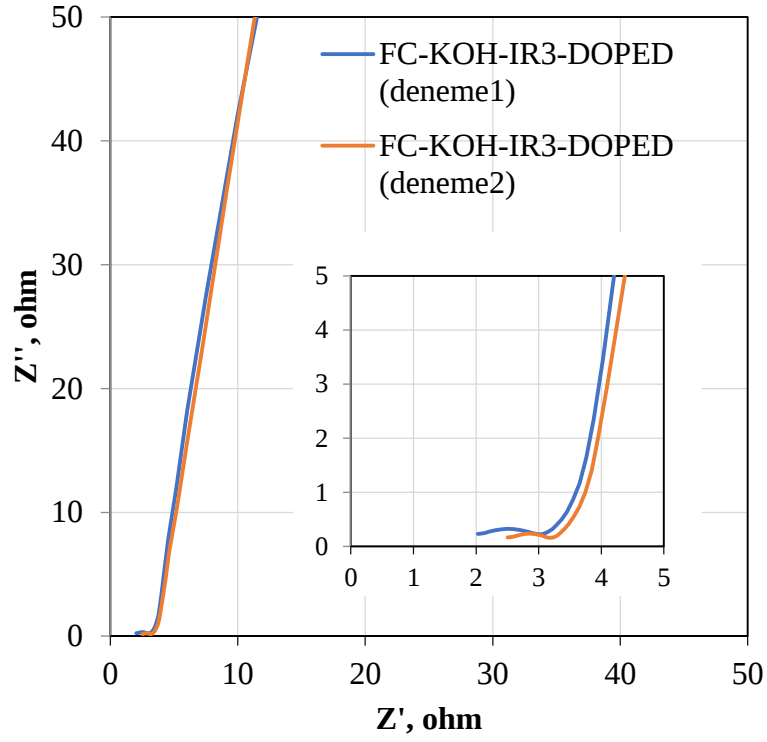
FC-KOH-IR3 aktif karbona hidrotermal yöntemle Thiourea kullanılarak S ve N katkılması yapılmıştır. Performans karşılaştırması 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile 25°C sıcaklıkta yapılmıştır. Tekrarlanabilirliğin değerlendirilebilmesi amacıyla tekrarlı 2 deney yapılmıştır. Performans değerlendirmesine CV analizi ile başlanmıştır (Şekil 5.183). CV analizlerinde her iki hücre için de 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında görtgensel kapasitif davranış gözlemlenmiştir. Herhangi bir redoks pikine rastlanmamıştır.

EIS Nyquist grafikleri incelendiğinde her iki hücrede tekrarlı sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 5.184). Yüksek frekans bölgesinde oldukça basık ve küçük yarım daire çapı gözlemlenmiştir, bu da elektrot-elektrolit arasındaki yük transferinin iyi olduğunu göstermiştir (Xu vd. 2019). Düşük frekans bölgesinde, hücrenin ideal kapasitif davranışını gösteren dikey bir çizgiye yakın bir grafik elde edilmiştir.

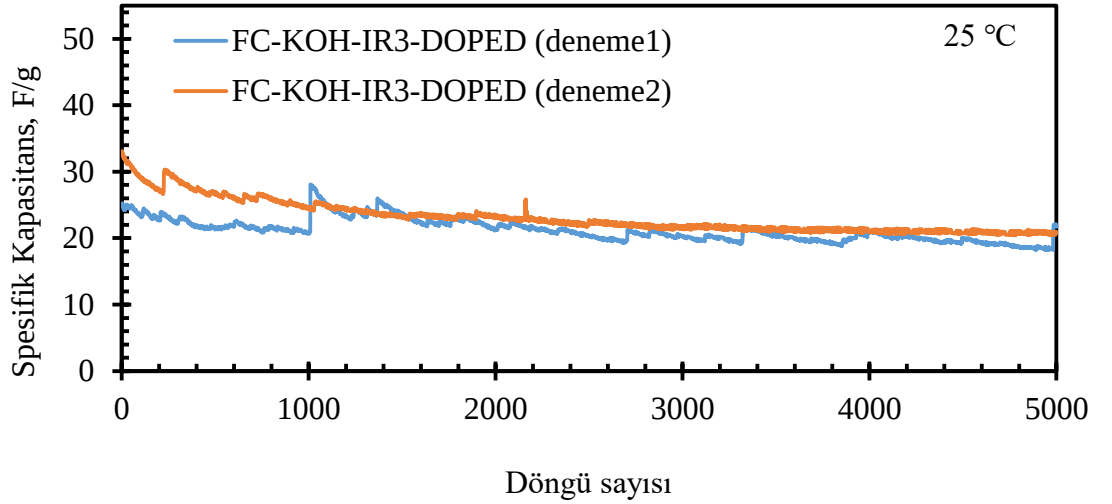


Şekil 5.183 CV analizi, katkılama yapılan FC-KOH-IR3 aktif karbon örnekleri ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C

Katkılama yapılan FC-KOH-IR3 örnekleri ile hazırlanan hücrenin uzun döngü kararlılığını incelemek amacıyla 5 A/g akım yoğunluğunda GCD analizi yapılmıştır (Şekil 5.185). Denemeler tekrarlı sonuç vermiştir. 5000 döngü sonunda deneme 1 21.71 F/g (% 86 döngü kararlılığı), deneme 2 20.93 F/g (% 68.82 döngü kararlılığı) spesifik kapasitansa sahiptir.



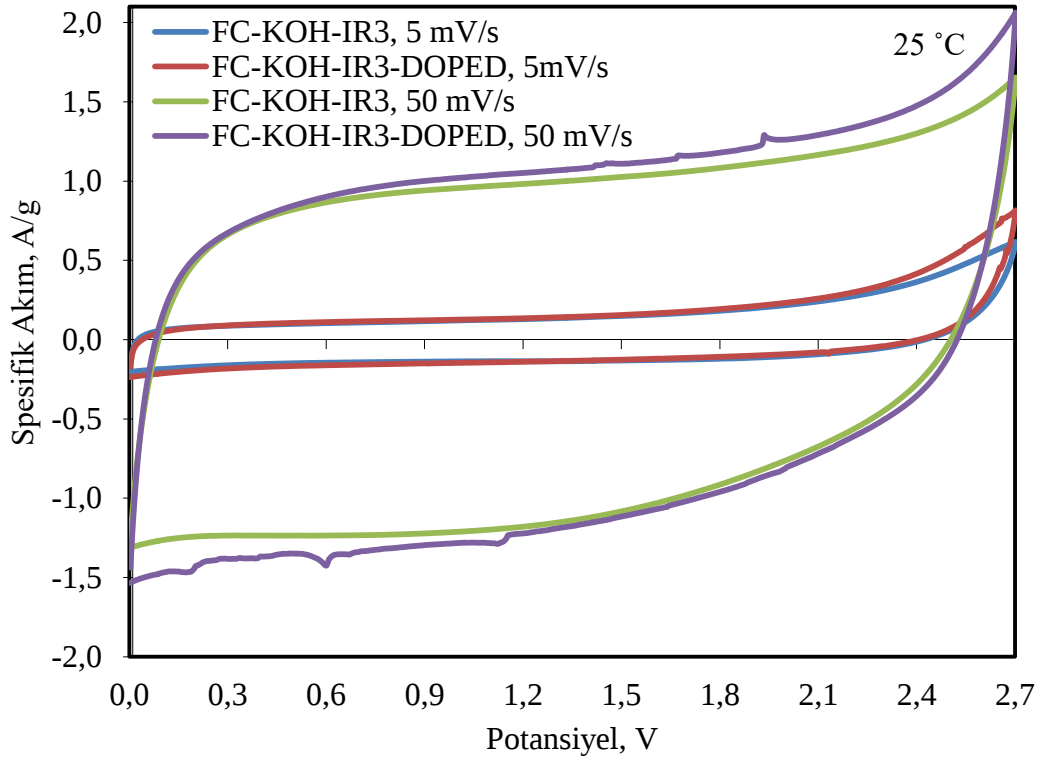
Şekil 5.184 EIS analizi, katkılama yapılan FC-KOH-IR3 aktif karbon örnekleri ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C



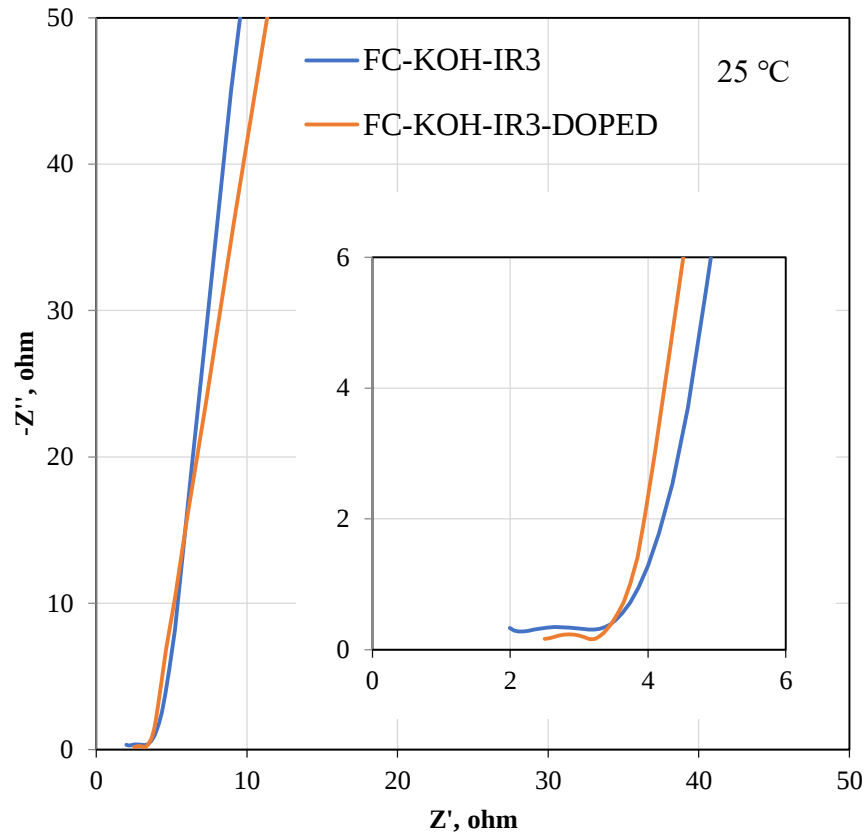
Şekil 5.185 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılıkları, katkılama yapılan FC-KOH-IR3 aktif karbon örnekleri ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 5 A/g, 25 °C.

Yapılan tekrarlı deneylerden benzer sonuçlar elde edilmiştir. Katkılama çalışmasının elektrokimyasal performansa katkısını değerlendirmek amacıyla, katkılama yapılmayan numunelerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Karşılaştırma için FC-KOH-IR3 numunesinin 25 °C’de, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan deneme 1 sonuçları referans alınmıştır. Katkılama yapılan örneklerden deneme 2 referans alınmıştır.

CV analizleri 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında oldukça benzer dörtgensel kapasitif davranış profili sergilemiştir (Şekil 5.186)



Şekil 5.186 CV analizi, katkılama yapılan ve yapılmayan FC-KOH-IR3 aktif karbon numuneleri ve 1 M Et₃NHBF₄/PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C

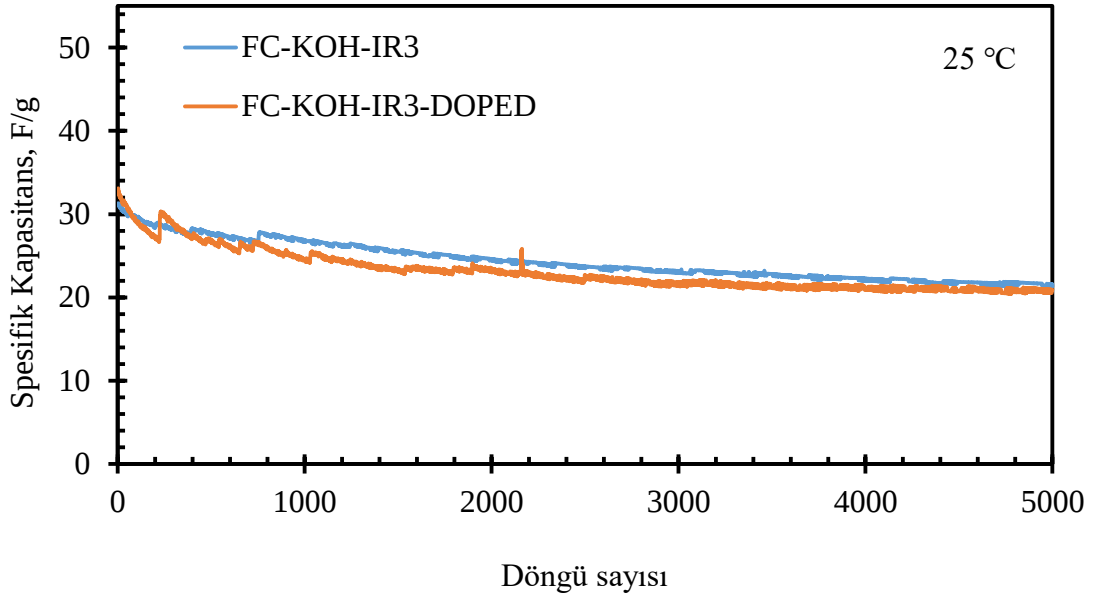


Şekil 5.187 EIS analizi, katkılama yapılan ve yapılmayan FC-KOH-IR3 aktif karbon numuneleri ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 25 °C

EIS Nyquist grafikleri incelendiğinde katkılamanın hücre direnci üzerinde önemli bir iyileştirme sağlamadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.187). Uzun döngü kararlılığını gösteren GCD analizleri de bu durumu destekler niteliktedir.

Süperkapasitör uygulamalarında aktif karbon gibi karbon malzemelere heteroatom katkılama (N, S, P ve O) aktif karbon yüzeylerinin gözenek yapısını, ıslatılabilirliğini, iletkenliğini ve elektron verici kabiliyetini etkileyerek daha iyi kapasitif performans sağlamak amacıyla yapılmaktadır (Yaglikci vd. 2021). Ancak süperkapasitör performansında aktif malzemenin özellikleri kadar elektrot kompozisyonu, kullanılan elektrolit ve hücre konfigürasyonu oldukça fazla etkilidir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan bütün hücrelerde polimerik CMC bağlayıcı ağırlıkça % 10 oranında

kullanılmıştır, bunun yanı sıra sulu elektrolitlere göre iletkenliği düşük, viskozitesi yüksek bir elektrolit ile çalışılmıştır. Yalnızca aktif malzemenin değil tüm sistemin performansının değerlendirilmiştir, katkılamanın performansa gözle görülür bir iyileştirme kazandırmaması sistemin sahip olduğu dirençleri alt edilememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.188 GCD analizi, elektrokimyasal kararlılık, katkılama yapılan ve yapılmayan FC-KOH-IR3 aktif karbon numuneleri ve 1 M Et₃NHBF₄/PC ile hazırlanan süperkapasitörlerin karşılaştırması, 5 A/g akım yopunluğunda, 25 °C

5.3.7 Süperkapasitörler için Uygun Devre Modellerinin Belirlenmesi

Doktora tez çalışması kapsamında 3 farklı aktif malzeme, 4 farklı elektrolit ile 3 farklı sıcaklıkta elektrokimyasal performans incelemesi yapılmıştır. Süperkapasitör için uygun devre modelinin malzemelere göre nasıl değişiklik gösterdiği ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Kuramsal temeller 2.4.4 alt başlığı altında tanımlanan devre modelleri için fit verileri elde edilmiş ve EK-2 oluşturulmuştur. Daha önceki karşılaştırmalarda da referans alınan tekrarlı deneylerin en iyi sonuç veren denemeler referans alınmıştır.

Gamry Reference 5000P cihazı ile gerçekleştirilen devre modeli fit işlemlerinde “autofit” kullanılmış ve o model için olabilecek en iyi veriler elde edilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirmesinde 3 önemli kriter bulunmaktadır. Bunlardan ilki ve en önemlisi her bir devre elemanı için elde edilen verinin yanında raporlanan “Error” değeridir. Paylaşılan error değerinin devre elemanı için ölçülen değerden büyük olması modelin uygun olmadığının göstergesidir. EK-2’de error değeri yüksek gelen veriler kırmızı ile yazılmıştır. İkinci kriter ise fit veri ile orijinal grafiğin Nyquist grafiği karşılaştırıldığında, fit grafiğinin orijinal veriyi destekler trende sahip olmasıdır. Son olarak “Goodness of fit” verisi değerlendirilmektedir, bu veri sapmanın bir ölçüsüdür ve olabildiğinde küçük olması beklenmektedir. Belirtilen kriterler doğrultusunda verilen değerlendirilmiş ve her konfigürasyon için uygun model belirlenmiştir ve EK-2’de renklendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar bir devre modelinin aktif malzeme, elektrot malzemesi ve elektrolit malzemesi değiştiğinde değişiklik gösterebileceğini göstermiştir. Elektrot malzemesi sabit tutulup farklı elektrolitlerle çalışma yapıldığında ve/veya operasyon sıcaklığı değiştirildiğinde hücreyi temsil eden devre modelinin değiştiği ortaya koyulmuştur.

6. TARTIŞMA ve YORUM

Bu doktora tez çalışması kapsamında süperkapasitör performansına etki eden en önemli 2 parametre olan elektrot malzemesi ve elektrolit malzemesinin geliştirilmesi amacıyla biyokütle kaynağı fiğ çekirdeğinden, fosil yakıt kaynağı Mengen Linyiti'nden ve atık kumaştan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonu için parçacık boyut dağılımı, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı analizleri ile FTIR, SEM, XPS analizleri yapılmıştır. Hücrenin termal kararlılığını doğrudan etkileyecek olan Et_3NHBF_4 , Et_3NHFP_6 ve Et_3NHTFSI protik iyonik sıvı elektrolitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Karşılaştıma amacıyla ticari Et_4NBF_4 ile 1 M propilen karbonat çözeltisi hazırlanmıştır. Üretilen aktif karbonlar ve iyonik sıvı elektrolitlerin propilen karbonatla 1 M çözeltileri ile hazırlanan 4 cm^2 süperkapasitör hücreleri hazırlanmıştır. Hazırlanan hücrelerin -40°C , 25°C ve 80°C sıcaklıklarda elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Bu analizlerde en yüksek performansı gösteren fiğ çekirdeğinden elde edilen aktif karbona hidrotermal yöntem ile azot ve kükürt katkılanması yapılmış ve 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit elektrokimyasal performansı incelenmiştir. En yüksek performans gösteren fiğ çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile ölçek büyütme çalışması yapılmış ve 16 cm^2 'lik elektrot hazırlanmıştır, 1 M $\text{Et}_3\text{NHBF}_4/\text{PC}$ elektrolit elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Son olarak bir süperkapasitör hücrelerini temsil eden devre modelinin elektrot ve elektrolit malzemesi ile değişimini ortaya koymak amacıyla 7 farklı devre modeli önerilmiş ve fit verileri karşılaştırılmıştır.

Fiğ çekirdeği, Mengen Linyiti ve atık kumaştan farklı parçacık boyut ve gözenek boyut dağılımlarında aktif karbon üretimleri gerçekleştirilmiştir. Fiğ çekirdeğinden elde edilen aktif karbon, 2-3 nm aralığında ve 2 nm'de ağırlıklı ve 3-4 nm'de düşük hacimlerde gözenek içermektedir. Mengen Linyiti'nden üretilen aktif karbon, 2-3 ve 3-4 nm aralıklarında ağırlıklı ve 4-6 nm'de düşük hacimlerde gözenek içermektedir. Kumaş atığından üretilen aktif karbon ise 1-2 nm aralığında önemli hacimde gözenek içermektedir. Üretilen aktif karbonların sahip olduğu farklı özellikler malzemenin elektrokimyasal performansına etkisinin ortaya koyulmasına imkân tanımıştır.

Üretilen aktif karbonların ve sentezlenen elektrolitlerin elektrokimyasal performansları 4 cm² elektrotlar ile hazırlanan hücrelerle tekrarlı deneyler ile doğrulanmıştır. 1 M Et₃NHPF₆ elektrolit ile hiçbir malzeme ve sıcaklıkta süperkapasitör hücresinden uzun döngü verisi alınamamıştır. Bu duruma elektrolitin sentez ortamından gelen ve uzaklaştırılamayan su içeriğinin PF₆⁻ iyonunu hidrolize uğratmasının neden olduğu düşünülmektedir. FC-KOH-IR3 aktif karbon ile 25 °C’de gerçekleştirilen testlerde; 1 M Et₄NBF₄/PC, 1 M Et₃NHBF₄/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC için elde edilen kapasitans değerleri ve kapasitans koruma oranları (% kararlılık) 5 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 51.022 F/g (% 93.94), 31.2 F/g (% 68.43), 15.91 (% 86.44)’dir. -40 °C’de gerçekleştirilen testlerde; ticari elektrolit olan 1 M Et₄NBF₄/PC için 1 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü alınabilmıştır ve 2 F/g kapasitansın % 100 korunduğu görülmüştür, buna karşın sentez elektrolit olan 1 M Et₃NHBF₄/PC 18 F/g spesifik kapasitans elde edilmiş ve % 100 korunduğu görülmüştür. Literatürde bu sıcaklıkta ticari elektrolitlerde 0.8 cm² düğme hücreler (coin cell) ile yapılan çalışmalarda ortalama 4 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen sonuçların umut vaat edici olduğu değerlendirilmektedir. 80 °C’de gerçekleştirilen testlerde; 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Et₃NHTFSI/PC elektrolitlerle 5 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü performansı incelenmiştir, sırasıyla 52.89 F/g (% 87.28 kararlılık), 12 F/g (% 100) elde edilmiştir, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile ise 1 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü performansı incelenmiş ve 12.61 F/g (% 95.52 kararlılık) elde edilmiştir. Literatürde 60 °C’de ticari elektrolit 1 M Et₄NBF₄/PC ile 0.8 cm² düğme hücrede 14 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir, tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçların yüksek sıcaklık uygulamaları için umut vaat ettiği değerlendirilmektedir.

KM-KOH-IR3 aktif karbon ile 25 °C’de gerçekleştirilen testlerde; 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitör hücresinden 5 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü şarj/deşarj verisi alınmıştır ve 10.09 F/g spesifik kapasitansın % 100 korunduğu görülmüştür. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücre için de 5 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü şarj/deşarj verisi alınmıştır ve 10.03 F/g spesifik kapasitans % 100 korunmuştur. Sentez ve ticari elektrolit benzer difüzyon dirençleri ile benzer performans sergilemiştir. -40 °C’de gerçekleştirilen testlerde hiçbir elektrolit ile uzun

döngü şarj/deşarj verisi alınamamıştır ve mikrogözenekli olan bu aktif karbona düşük sıcaklıkta artan viskozite nedeniyle iyon difüzyonun gerçekleşmemesinin neden olduğu değerlendirilmiştir. 80 °C’de gerçekleştirilen testlerde; 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan süperkapasitör hücresinden 5 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü şarj/deşarj verisi alınmıştır ve 12.21 F/g spesifik kapasitansın % 100 korunduğu görülmüştür. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücre için de 2 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü şarj/deşarj verisi alınmıştır ve 14.85 F/g spesifik kapasitans % 66.1 korunmuştur. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücredeki performans düşüşü elektrolitin fazla su içeriği ile ilişkilendirilmiştir.

MG-KOH-IR3 aktif karbon ile 25 °C’de gerçekleştirilen testlerde; 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücrenin uzun döngü performansı 5 A/g akım yoğunluğunda incelenmiştir ve 60.23F/g (%93.44 döngü kararlılığı) spesifik kapasitans elde edilmiştir. 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücre için ise 2 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü performansı incelenmiş ve 34.98 F/g elde edilmiş olmasına karşın 5000 döngü sonunda tamamını kaybettiği görülmüştür. -40 °C’de gerçekleştirilen testlerde; 1 M Et₄NBF₄/PC ticari elektrolit ile hazırlanan hücre ile 2 A/g akım yoğunluğunda 12 F/g (%100 döngü kararlılığı) elde edilmiştir, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit kullanılan hücre ise 2 A/g akım yoğunluğunda 4.6 F/g (%100 döngü kararlılığı) performans sergilemiştir. 80 °C’de ise 1 M Et₄NBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücrede döngü verisi alınamazken, 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile 1 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü performansı incelenmiş ve 15.9 F/g elde edilmiştir, ancak 5000 döngü sonunda tamamını kaybettiği görülmüştür. Aynı sıcaklık ve elektrolit koşullarında fiğ çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile Mengen Linyiti’nden elde edilen aktif karbonun sonuçlarının oldukça farklı olması, Mengen Linyiti’nden elde edilen aktif karbonun karakteristik davranışlarının incelenmesi gerekliliğini doğurmuştur. Bu kapsamda; Çizelge 6.1’de yer alan karşılaştırma tablosu ile üretilen malzemelerin karakteristik özellikleri değerlendirilmiştir. MG-KOH-IR3 aktif karbonun mikrogözenek hacmi FC-KOH-IR3 örneğine benzer olsa da mezogözenek bölgesinde daha büyük hacimde büyük gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. sp²/sp³ grafitizasyon derecesi ile en yüksek iletkenliğe, O/C oranı ile en düşük ıslanabilirliğe ve en düşük nem tutma oranına sahip olduğu görülmüştür. Performans düşüklüğüne

yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların oranının etkisi incelendiğinde ise diğer örneklerle göre en düşük orana sahip olduğu görülmüştür. Diğer örneklerden farklı olan ve dikkat çeken S içeriği olmuştur. Yapılan çalışmalar aktif karbondaki kükürt içeriğinin iyonik sıvı ve/veya propilen karbonat elektrolit ile kullanımında kimyasal reaksiyonların ortaya çıkabileceğini, bu reaksiyonların ise kükürdün türüne göre değişebileceğini göstermiştir. Kararsız S gruplarının (tiyoller, düşük değerlikli sülfidler veya çözünür polisülfid oluşturan türler) redoks geçirme ve çözücü ayrışmasını kataliz etme olasılığının yüksek olduğu görülmüştür. Tez çalışması kapsamında üretilen ve diğer hiçbir özelliğinde farklılık görülmeyen MG-KOH-IR3 örneğinin performans kayıplarına yapısında bulunabilecek kararsız S gruplarının neden olduğu değerlendirilmiştir. İlerleyen çalışmalarda bunu doğrulayabilmek için S2p XPS spektrumlarının alınması gerektiği önerilmektedir.

Çizelge 6.1 Üretilen aktif karbonların özelliklerinin karşılaştırması

FC-KOH-IR3		MG-KOH-IR3		KM-KOH-IR3	
d₉₀	47,50 mm	d₉₀	51,80 mm	d₉₀	87,30 mm
V_{mez}	0,4104 cm ³ /g, %8 3-4nm, %1 4-5 nm	V_{mez}	0,4502 cm ³ /g, %15 3-4nm, %5 4-5 nm	V_{mez}	0,0693 cm ³ /g, %9 2-3 nm
V_{mic}	0,7106 cm ³ /g (<2nm), %69'u <1,2 nm	V_{mic}	0,7028 cm ³ /g (<2nm), %71'i <1,2 nm	V_{mic}	0,7392 cm ³ /g (<2nm), %93'ü <1.2 nm
sp²/sp³	2,63	sp²/sp³	3,64	sp²/sp³	3,01
O/C	0,19	O/C	0,07	O/C	0,27
O	14,98%	O	6,11%	O	19,72%
N	1,76%	N	0,98%	N	0,70%
B	0,81%	S	2,35	Mg, Al, Si	4,34 & 0,85 & 2,29
Hidrofilik fonk. grup	ORTA	Hidrofilik fonk. grup	DÜŞÜK	Hidrofilik fonk. grup	YÜKSEK
Nem Tutma, %	4	Nem Tutma, %	2	Nem Tutma, %	10

FC-KOH-IR3 ile 16 cm² ölçek büyütme çalışmalarında 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile, -40 °C’de gerçekleştirilen testlerde 1 A/g akım yoğunluğunda uzun döngü verisi alınmış ve 17 F/g spesifik kapasitansın %100 oranında korunduğu görülmüştür. 80 °C’de gerçekleştirilen testlerde ise uzun döngü şarj/deşarj verisi alınamamıştır. Ölçek büyütmede elektrolit/elektrot oranının yükselmesiyle ıslanamayan bölgelerin oluşma riski bulunmaktadır, EIS Nyquist grafiğinde görülen yüksek difüzyon direnci iyonların gözeneklere erişemediğinin göstergesidir, eşdeğer seri direnci ve temas direnci düşük olan bu örneğin şarj edilememesi yetersiz ıslanma ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca homojen olmayan elektrot yüzeyinin neden olabileceği eşit olmayan akım dağılımının da etkileyebileceği değerlendirilmektedir. 25 °C’de gerçekleştirilen testler değerlendirildiğinde, 5 A/g akım yoğunluğunda uzun döndü verisi alınmış ve 24.46 F/g spesifik kapasitansın %84.88 korunduğu görülmüştür. 4 cm² hücrenin bu sıcaklıktaki sonuçları ile karşılaştırıldığında 5000 döngü sonunda neredeyse aynı kapasitansa sahip oldukları görülmüştür. Ölçek büyütme ile yüksek kapasitanslara erişmek hedeflense de çeşitli zorlukları bulunmaktadır; kalın ve geniş elektrot yüzey alanı yüksek eşdeğer seri dirence, mekanik bütünlüğün bozulmasına (çatlama, delaminasyon, çevrim sırasında gerilim, eşit olmayan akım dağılımı), küçük hücrelerde elektrolit hacmi/elektrot oranının yüksek olmasına karşın ölçek büyüdükçe azalmasına, büyük hücrelerin yüksek akımlar çekerek yüksek ısılar üretmesine neden olabilmektedir. Ölçek büyütme çalışmalarında bu parametrelerin optimize edilmesi gerektiği değerlendirilmektedir. Literatür çalışmalarından elde edilen kapasitans değerleri ile karşılaştırıldığında sonuçların umut vaat edici olduğu değerlendirilmektedir.

FC-KOH-IR3 aktif karbona katkılama yapılarak hazırlanan 4 cm² elektrotlar ve 1 M Et₃NHBF₄/PC elektrolit ile hazırlanan hücrenin 25 °C’de incelenen performansında 5 A/g akım yoğunluğunda 32.8 F/g spesifik kapasitansı %63.81 oranında korunduğu görülmüştür. Katkılama yapılmayan örnekten bu koşullarda elde edilen sonuçla oldukça benzer olması hücre dirençlerinin oldukça yüksek olması nedeniyle katkılama gelen iletkenlik artışının etkisinin performansa yansımadağı değerlendirilmiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında; 4 cm² ölçekli nispeten büyük hücrelerin hazırlanması, oldukça viskoz olan elektrot malzemesi hazırlanması, elektrot-akım

toplayıcı entegrasyonu, sızdırmaz paketlerin hazırlanması ve en çok da elektrolitlerin su&nem içeriklerinin kontrol altında tutulamaması zorlukları yaşanmıştır.

Yaşanan zorluklara karşın, farklı özelliklere sahip aktif karbonların ve protik iyonik sıvıların üretilmesi, bunların elektrokimyasal performansa etkilerinin ortaya koyulması, hücre dirençlerinin yüksek olduğu bir sistemde katkılamanın etkisinin ortaya koyulması, 4 cm² ve 16 cm² gibi ölçekli hücrelerin hazırlanması ve bunlarla uç sıcaklıklarda çalışabilen süperkapasitör hücrelerinin geliştirilmesi, son olarak da 7 farklı devre modeli ile hücreyi temsil eden devre modeline malzemenin, elektrolitin ve sıcaklığın etkisinin ortaya koyulması doktora tez çalışmasının kazanımları olmuştur. Bu kapsamda elektrot malzemesinin parçacık, gözenek boyut dağılımlarının yanı sıra yüzey özelliklerinin de optimize edilmesi gerektiği ve nem kapma özelliğinin de önemli bir parametre olduğu ortaya koyulmuştur. Elektrolitin iyon çapının yanı sıra çözünmüş iyon çaplarının da elektrokimyasal performans için belirleyici olduğu görülmüştür. Elektrolit için en önemli parametrenin ise higroskopik yapıya sahip olup olmaması olduğu elde edilen sonuçlarla ortaya koyulmuştur.

Gelecek çalışmalarda tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçların desteklenebilmesi ve geliştirilebilmesi için şarj/deşarj prosesleri sonrası elektrot kompozisyonunun kontaminasyon açısından analizlenmesi gerektiği, iyonik sıvılar&organik çözücüler ve aktif karbon ile çalışılacak yüksek performanslı süperkapasitör uygulamaları için süperkapasitör hücrelerinin Glove-box içerisinde inert atmosferde hazırlanması gerektiği ve el işçiliğinin en aza indirildiği tekrarlı üretimleri destekleyecek alt yapının kurulması gerektiği değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D.Tascon, Surface chemistry of phosphorus containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon* 43 (2005) 2857–2868.
- Ali Zafar, Z., Weisser, R., Abbas, G., Silhavik, M., Kumar, P., & Červenka, J. (2025). Aqueous Supercapacitor with Wide-Temperature Operability and over 100,000 Cycles Enabled by Water-in-Salt Electrolyte. *ChemSusChem*, 18(6), e202401681.
- Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature materials*, 8(8), 621-629.
- Aziz, S. B., Brza, M. A., Hamsan, M. H., Kadir, M. F. Z., Muzakir, S. K., & Abdulwahid, R. T. (2020). Effect of ohmic-drop on electrochemical performance of EDLC fabricated from PVA: dextran: NH4I based polymer blend electrolytes. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3734-3745.
- Bagotsky, V. S. (Ed.). (2005). *Fundamentals of electrochemistry* (Vol. 44). John Wiley & Sons.
- Bagotsky, V. S., Skundin, A. M., & Volfkovich, Y. M. (2015). *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. John Wiley & Sons.
- Balcı, M. 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.
- Bandara, T. M. W. J., Alahakoon, A. M. B. S., Mellander, B. E., & Albinsson, I. (2024). Activated carbon synthesized from Jack wood biochar for high performing biomass derived composite double layer supercapacitors. *Carbon Trends*, 15, 100359.
- Barnes, P., Smith, K., Parrish, R., Jones, C., Skinner, P., Storch, E., ... & Xiong, H. (2020). A non-aqueous sodium hexafluorophosphate-based electrolyte degradation study: Formation and mitigation of hydrofluoric acid. *Journal of Power Sources*, 447, 227363.
- Beguın, F. and Frackowiak, E. 2013. Supercapacitors Materials, Systems, and Applications. Germany, 10, 69-73.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced materials*, 26(14), 2219-2251.
- Bhattacharjya, D., Carriazo, D., Ajuria, J., & Villaverde, A. (2019). Study of electrode processing and cell assembly for the optimized performance of supercapacitor in pouch cell configuration. *Journal of Power Sources*, 439, 227106.
- Bhomick, P. C., Supong, A., Karmaker, R., Baruah, M., Pongener, C., & Sinha, D. (2019). Activated carbon synthesized from biomass material using single-step KOH activation for adsorption of fluoride: experimental and theoretical investigation. *Korean journal of chemical engineering*, 36(4), 551-562.

- Bi, S., Wang, R., Liu, S., Yan, J., Mao, B., Kornyshev, A. A., & Feng, G. (2018). Minimizing the electrosorption of water from humid ionic liquids on electrodes. *Nature communications*, 9(1), 5222.
- Brandon, E. J., West, W. C., Smart, M. C., Whitcanack, L.D. and Plett, G. A. 2007. Extending the low temperature operational limit of double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 170(1), 225-232.
- Brennan, M. D., Breedon, M., Best, A. S., Morishita, T., & Spencer, M. J. (2017). Surface reactions of ethylene carbonate and propylene carbonate on the Li (001) surface. *Electrochimica Acta*, 243, 320-330.
- Dagousset, L., Pognon, G., Nguyen, G. T., Vidal, F., Jus, S. and Aubert, P. H. 2017. Electrochemical characterisations and ageing of ionic liquid/ γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitor applications over a wide temperature range. *Journal of Power Sources*, 359, 242-249.
- d'Entremont, A., & Pilon, L. (2014). First-principles thermal modeling of electric double layer capacitors under constant-current cycling. *Journal of Power Sources*, 246, 887-898.
- Ding, Y., Zhu, Y., Hou, R., Liu, B., Chen, J., Yang, J., ... & Yang, B. (2024). Effect of pore structure on the low-temperature performance of activated carbon-based supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 7(12), 5292-5299.
- Dissanayake, K., & Kularatna-Abeywardana, D. (2024). A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications. *Journal of Energy Storage*, 96, 112563.
- Dos Reis, G. S., Larsson, S. H., de Oliveira, H. P., Thyrel, M., & Claudio Lima, E. (2020). Sustainable biomass activated carbons as electrodes for battery and supercapacitors—A mini-review. *Nanomaterials*, 10(7), 1398.
- Drvarič Talian, S., Moškon, J., Dominko, R., & Gabersček, M. (2022). The pitfalls and opportunities of impedance spectroscopy of lithium sulfur batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 9(8), 2101116.
- Dujearic-Stephane, K., Gupta, M., Kumar, A., Sharma, V., Pandit, S., Bocchetta, P., & Kumar, Y. (2021). The effect of modifications of activated carbon materials on the capacitive performance: surface, microstructure, and wettability. *Journal of Composites Science*, 5(3), 66.
- El-Hendawy, A. 2009. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Applied Surface Science*, 255(6), pp.3723-3730.
- Fedorova, I. V., & Safonova, L. P. (2018). Ab initio investigation of the interionic interactions in triethylammonium-based protic ionic liquids: The role of anions in the formation of ion pair and hydrogen bonded structure. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(1), 293-300.
- Fedoseeva, Y. V., Lobiak, E. V., Shlyakhova, E. V., Kovalenko, K. A., Kuznetsova, V. R., Vorfolomeeva, A. A., ... & Okotrub, A. V. (2020). Hydrothermal activation of porous nitrogen-doped carbon materials for electrochemical capacitors and sodium-ion batteries. *Nanomaterials*, 10(11), 2163.

- Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Carter, R. C., Cruden, A. J., Mirzaeian, M., Hudson, N. E., ... & Hall, P. J. (2010). The effects of temperature on the performance of electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 195(21), 7484-7488.
- Galiński, M., Lewandowski, A. and Stępnia, I. 2006. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica acta*, 51(26), 5567-5580.
- Giannakou P, 2020, Printed Transition Metal Oxide Electrochemical Capacitors for Energy Harvesting Applications, PhD Thesis, University of Surrey, Faculty of Engineering and Physical Sciences, Department of Electrical and Electronic Engineering, 220, Surrey.
- Gökçe, Y. 2014. Biyokütle temelli aktif karbonların yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 269, Ankara
- Han, K. S., Rajput, N. N., Wei, X., Wang, W., Hu, J. Z., Persson, K. A., & Mueller, K. T. (2014). Diffusional motion of redox centers in carbonate electrolytes. *The Journal of chemical physics*, 141(10).
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A. 2000. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38(13), pp.1873-1878.
- Hayashi, J., Uchibayashi, M., Horikawa, T., Muroyama, K. and Gomes, V. 2002. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃. *Carbon*, 40(15), pp.2747-2752.
- He, X., Ling, P., Qiu, J., Yu, M., Zhang, X., Yu, C., & Zheng, M. (2013). Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density. *Journal of Power Sources*, 240, 109-113.
- Heimböckel, R., Hoffmann, F., & Fröba, M. (2019). Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(6), 3122-3133.
- Hsi, H., Horng, R.S., Pan, T., Lee, S. 2011. Preparation of Activated Carbons from Raw and Biotreated Agricultural Residues for Removal of Volatile Organic Compounds, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 61, 543-551.
- Hu, C., Qu, W., Rajagopalan, R., & Randall, C. (2014). Factors influencing high voltage performance of coconut char derived carbon based electrical double layer capacitor made using acetonitrile and propylene carbonate based electrolytes. *Journal of Power Sources*, 272, 90-99.
- Hulicova, D., Kodama, M., & Hatori, H. (2006). Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors. *Chemistry of materials*, 18(9), 2318-2326.
- Hung, T. F., Hsieh, T. H., Tseng, F. S., Wang, L. Y., Yang, C. C., & Yang, C. C. (2021). High-mass loading hierarchically porous activated carbon electrode for pouch-

- type supercapacitors with propylene carbonate-based electrolyte. *Nanomaterials*, 11(3), 785.
- Jackel, N., Simon, P., Gogotsi, Y., & Presser, V. (2016). Increase in capacitance by subnanometer pores in carbon. *ACS Energy Letters*, 1(6), 1262-1265.
- Jha, A. R. (2012). *Next-generation batteries and fuel cells for commercial, military, and space applications* (pp. 312-315). Boca Raton, FL, USA:: CRC Press.
- Kalayan, J., & Henschman, R. H. (2021). Convergence behaviour of solvation shells in simulated liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(8), 4892-4900.
- Kang, J., Atashin, S., Jayaram, S. H., & Wen, J. Z. (2017). Frequency and temperature dependent electrochemical characteristics of carbon-based electrodes made of commercialized activated carbon, graphene and single-walled carbon nanotube. *Carbon*, 111, 338-349.
- Kang, J., Jayaram, S. H., Rawlins, J., & Wen, J. (2014). Characterization of thermal behaviors of electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with aqueous and organic electrolytes. *Electrochimica Acta*, 144, 200-210.
- Kang, J., Wen, J., Jayaram, S. H., Yu, A., & Wang, X. (2013). Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes. *Electrochimica Acta*, 115, 587-598.
- Karatrantos, A. V., Middendorf, M., Nosov, D. R., Cai, Q., Westermann, S., Hoffmann, K., ... & Schönhoff, M. (2024). Diffusion and structure of propylene carbonate-metal salt electrolyte solutions for post-lithium-ion batteries: From experiment to simulation. *The Journal of chemical physics*, 161(5).
- Karuppasamy, K., Theerthagiri, J., Vikraman, D., Yim, C. J., Hussain, S., Sharma, R., ... & Kim, H. S. (2020). Ionic liquid-based electrolytes for energy storage devices: A brief review on their limits and applications. *Polymers*, 12(4), 918.
- Khuyen, N. Q., Zondaka, Z., Harjo, M., Torop, J., Tamm, T., & Kiefer, R. (2019). Comparative analysis of fluorinated anions for polypyrrole linear actuator electrolytes. *Polymers*, 11(5), 849.
- Kim, Y. J., Matsuzawa, Y., Ozaki, S., Park, K. C., Kim, C., Endo, M., ... & Dresselhaus, M. S. (2005). High energy-density capacitor based on ammonium salt type ionic liquids and their mixing effect by propylene carbonate. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4), A710.
- Kumari, R., Singh, V., & Kant, C. R. (2023). Enhanced performance of activated carbon-based supercapacitor derived from waste soybean oil with coffee ground additives. *Materials Chemistry and Physics*, 305, 127882.
- Lakard, B. (2020). Electrochemical biosensors based on conducting polymers: A review. *Applied Sciences*, 10(18), 6614.
- Lakshmi, K. S., & Vedhanarayanan, B. (2023). High-performance supercapacitors: a comprehensive review on paradigm shift of conventional energy storage devices. *Batteries*, 9(4), 202.

- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730-2731.
- Lasia, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer.
- Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial. *ACS measurement science au*, 3(3), 162-193.
- Lei, C., Markoulidis, F., Ashitaka, Z., & Lekakou, C. (2013). Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC). *Electrochimica acta*, 92, 183-187.
- Li, L., Wang, X., Wang, S., Cao, Z., Wu, Z., Wang, H., ... & Liu, J. (2016). Activated carbon prepared from lignite as supercapacitor electrode materials. *Electroanalysis*, 28(1), 243-248.
- Liang, R., Du, Y., Xiao, P., Cheng, J., Yuan, S., Chen, Y., ... & Chen, J. (2021). Transition metal oxide electrode materials for supercapacitors: a review of recent developments. *Nanomaterials*, 11(5), 1248.
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlářiková, M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of energy storage*, 17, 224-227.
- Likitchatchawankun, A., DeBlock, R. H., Whang, G., Munteshari, O., Frajnkovič, M., Dunn, B. S., & Pilon, L. (2021). Heat generation in electric double layer capacitors with neat and diluted ionic liquid electrolytes under large potential window between 5 and 80° C. *Journal of Power Sources*, 488, 229368.
- Lin, R., Taberna, P. L., Fantini, S., Presser, V., Pérez, C. R., Malbosc, F., ... & Simon, P. 2011. Capacitive energy storage from– 50 to 100 C using an ionic liquid electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19), 2396-2401.
- Liu, D., Xu, G., Yuan, X., Ding, Y., & Fan, B. (2023). Pore size distribution modulation of waste cotton-derived carbon materials via citrate activator to boost supercapacitive performance. *Fuel*, 332, 126044.
- Liu, H., Lai, W. H., Yang, Q., Lei, Y., Wu, C., Wang, N., ... & Dou, S. X. (2021). Understanding sulfur redox mechanisms in different electrolytes for room-temperature Na–S batteries. *Nano-micro letters*, 13(1), 121.
- Liu, X., Dai, X., Wei, G., Xi, Y., Pang, M., Izotov, V., ... & Han, W. (2017). Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor. *Scientific Reports*, 7(1), 45934.
- Liu, X., Yuan, L., Zhong, M., Ni, S., Yang, F., Fu, Z., ... & Tang, Y. (2020). Enhanced capacitive performance by improving the graphitized structure in carbon aerogel microspheres. *RSC advances*, 10(37), 22242-22249.
- Lu, J., Zhang, J., Wang, X., Zhang, J., Tian, Z., Zhu, E., ... & Wang, G. (2024). A review of advanced electrolytes for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 103, 114338.

- Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., ... & Chen, Y. (2017). Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors. *Carbon*, 124, 64-71.
- Maton C, De Vos N, Stevens CV (2013) Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem Soc Rev* 42:5963–5977
- Mcalister Cale, 2007, Coupling Photodriven Multielectron Reduction Of Ruthenium Polypyridyl Complexes With Hydrogen Evolving Co-Catalysts, Master Of Science In Chemistry, The University Of Texas At Arlington, Texas
- Mei, B. A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L. (2018). Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 194-206.
- Mestre, A., Tyszko, E., Andrade, M., Galhetas, M., Freire, C. and Carvalho, A. 2015. Sustainable activated carbons prepared from a sucrose-derived hydrochar: remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds. *RSC Adv.*, 5(25), pp.19696-19707
- Mishra, R. K., Singh, B., & Acharya, B. (2024). A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. *Carbon Resources Conversion*, 7(4), 100228.
- Oglou, R. C., Gokce, Y., Yagmur, E., Ghobadi, T. G. U., & Aktas, Z. (2022). Highly stable Megalopolis lignite based N and S self-doped hierarchically porous activated carbons for high performance supercapacitors and ash content effects on performance. *Journal of Energy Storage*, 46, 103817.
- Ong, M. T., Verners, O., Draeger, E. W., Van Duin, A. C., Lordi, V., & Pask, J. E. (2015). Lithium ion solvation and diffusion in bulk organic electrolytes from first-principles and classical reactive molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(4), 1535-1545.
- Paloukis, F., Elmasides, C., Farmakis, F., Selinis, P., Neophytides, S. G., & Georgoulas, N. (2016). Electrochemical Impedance Spectroscopy study in micro-grain structured amorphous silicon anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 331, 285-292.
- Pamet , E., K ps, L., Kreth, F. A., Pohlmann, S., Varzi, A., Brousse, T., ... & Presser, V. (2023). The many deaths of supercapacitors: degradation, aging, and performance fading. *Advanced Energy Materials*, 13(29), 2301008.
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, 157(1), 11-27.
- Pohlmann, S., Ramirez-Castro, C., & Balducci, A. (2015). The influence of conductive salt ion selection on EDLC electrolyte characteristics and carbon-electrolyte interaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5020-A5030.
- Qie, Z., Zhang, X., Wang, Z., Liu, Z., Alhassawi, H., Li, H., ... & Zhao, G. (2024). Effect of pretreatment and activation conditions on pore development of coal-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 139, 611-619.

- Rani, M. U., Nanaji, K., Rao, T. N., & Deshpande, A. S. (2020). Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 471, 228387.
- Rashidi, S., Karimi, N., Sunden, B., Kim, K. C., Olabi, A. G., & Mahian, O. (2022). Progress and challenges on the thermal management of electrochemical energy conversion and storage technologies: Fuel cells, electrolyzers, and supercapacitors. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88, 100966.
- Raut, A. S., Parker, C. B., & Glass, J. T. (2010). A method to obtain a Ragone plot for evaluation of carbon nanotube supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Research*, 25(8), 1500-1506.
- Richardson, P. M., Voice, A. M., & Ward, I. M. (2014). Pulsed-field gradient NMR self diffusion and ionic conductivity measurements for liquid electrolytes containing LiBF₄ and propylene carbonate. *Electrochimica Acta*, 130, 606-618.
- Rigo, E., Dong, Z., Park, J. H., Kennedy, E., Hokmabadi, M., Almonte-Garcia, L., ... & Timp, G. (2019). Measurements of the size and correlations between ions using an electrolytic point contact. *Nature communications*, 10(1), 2382.
- Roohi, Z., Mighri, F., & Zhang, Z. (2024). Conductive Polymer-Based Electrodes and Supercapacitors: Materials, Electrolytes, and Characterizations. *Materials*, 17(16), 4126.
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020). Materials for supercapacitor applications. Elsevier.
- Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5, 100885.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Stettner, T., Gehrke, S., Ray, P., Kirchner, B., & Balducci, A. (2019). Water in protic ionic liquids: properties and use of a new class of electrolytes for energy-storage devices. *ChemSusChem*, 12(16), 3827-3836.
- Su, X. L., Chen, J. R., Zheng, G. P., Yang, J. H., Guan, X. X., Liu, P., & Zheng, X. C. (2018). Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 436, 327-336.
- Suárez, L., Barranco, V., & Centeno, T. A. (2021). Impact of carbon pores size on ionic liquid based-supercapacitor performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 588, 705-712.
- Taherian, R. (2019). The theory of electrical conductivity. *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, 1-18.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10), 1051–1069.

- Tian, K., Wang, J., Cao, L., Yang, W., Guo, W., Liu, S., ... & Hou, Y. (2020). Single-site pyrrolic-nitrogen-doped sp²-hybridized carbon materials and their pseudocapacitance. *Nature communications*, 11(1), 3884.
- Tiryaki, B., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 105, 276-283.
- Tran, A. T., Huet, F., Ngo, K., & Rousseau, P. (2011). Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode. *Electrochimica acta*, 56(23), 8034-8039.
- Tripathi, M., & Tripathi, S. K. (2017). Electrical studies on ionic liquid-based gel polymer electrolyte for its application in EDLCs. *Ionics*, 23(10), 2735-2746.
- Tsay, K. C., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 60, 428-436.
- Tyunina, E. Y., Chekunova, M. D., & Afanasiev, V. N. (2013). Electrochemical characteristics of propylene carbonate solutions of tetraethylammonium tetrafluoroborate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 49(5), 453-457.
- Vila J, Varela LM, Cabeza O (2007) Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochim Acta* 52:7413–7417
- Wang QS, Ping P, Zhao XJ et al (2012) Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J Power Sources* 208:210–224
- Wang, A., Sun, K., Li, J., Xu, W., & Jiang, J. (2019). Nitrogen and oxygen dual-doped activated carbon as electrode material for high performance supercapacitors prepared by direct carbonization of amaranthus. *Materials Chemistry and Physics*, 231, 311-321.
- Wang, C., Guo, L., Li, H., Wang, Y., Weng, J., & Wu, L. (2006). Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypromanes. *Green chemistry*, 8(7), 603-607.
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
- Waris, Chaudhary, M. S., Anwer, A. H., Sultana, S., Ingole, P. P., Nami, S. A. A., & Khan, M. Z. (2023). A review on development of carbon-based nanomaterials for energy storage devices: opportunities and challenges. *Energy & Fuels*, 37(24), 19433-19460.
- Williams, P. and reed, A. 2006. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy*, 30(2), pp.144-152.
- Winter, M., & Brodd, R. J. 2004. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?
- Wuamprakhon, P., Phojaroen, J., Sangsanit, T., Santiyuk, K., Homlamai, K., Tejangkura, W., & Sawangphruk, M. (2024). Unveiling a Novel Decomposition

- Pathway in Propylene Carbonate-Based Supercapacitors: Insights from a Jelly Roll Configuration Study. *ChemSusChem*, 17(18), e202400053.
- Xiao, B. H., Xiao, K., Li, J. X., Xiao, C. F., Cao, S., & Liu, Z. Q. (2024). Flexible electrochemical energy storage devices and related applications: recent progress and challenges. *Chemical Science*, 15(29), 11229-11266.
- Xiong GP, Meng CZ, Reifengerger RG et al (2014) A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. *Electroanalysis* 26:30–51
- Xiong, G., Kundu, A., & Fisher, T. S. 2015. Thermal effects in supercapacitors (pp. 71-114). Springer International Publishing.
- Xu, J., Yuan, N., Razal, J. M., Zheng, Y., Zhou, X., Ding, J., ... & Baughman, R. H. (2019). Temperature-independent capacitance of carbon-based supercapacitor from– 100 to 60 C. *Energy Storage Materials*, 22, 323-32.
- Yaglikci, S., Gokce, Y., Yagmur, E., & Aktas, Z. (2020). The performance of sulphur doped activated carbon supercapacitors prepared from waste tea. *Environmental technology*, 41(1), 36-48.
- Yaglikci, S., Gokce, Y., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2021). Does high sulphur coal have the potential to produce high performance-low cost supercapacitors?. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100899.
- Yagmur, E., Gokce, Y., Tekin, S., Semerci, N. I., & Aktas, Z. (2020). Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂. *Fuel*, 267, 117232.
- Yagmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., & Aktas, Z. (2013). Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southern hardwood. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 104, 470-478.
- Yambou, E. P., Gorska, B., & Béguin, F. (2021). Electrical Double-Layer Capacitors Based on a Ternary Ionic Liquid Electrolyte Operating at Low Temperature with Realistic Gravimetric and Volumetric Energy Outputs. *ChemSusChem*, 14(4), 1196-1208.
- Yang, C. H., Nguyen, Q. D., Chen, T. H., Helal, A. S., Li, J., & Chang, J. K. (2018). Functional group-dependent supercapacitive and aging properties of activated carbon electrodes in organic electrolyte. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 1208-1214.
- Yim, T., Park, M. S., Yu, J. S., Kim, K. J., Im, K. Y., Kim, J. H., ... & Kim, Y. J. (2013). Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li–S batteries. *Electrochimica Acta*, 107, 454-460.
- Yoo, H. D., Jang, J. H., Ryu, J. H., Park, Y., & Oh, S. M. (2014). Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 267, 411-420.
- Yu, G., Xie, X., Pani L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013. Hybrid nanostructured materials for high-performmmance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2, 213-234.

- Yu, L., Zhang, H., Wang, L. P., Ong, S. J. H., Xi, S., Chen, B., ... & Xu, Z. J. (2024). Catalytically altering the redox pathway of sulfur in propylene carbonate electrolyte using dual-nitrogen/oxygen-containing carbon. *Chinese Journal of Catalysis*, 63, 224-233.
- Yu, Z., Juran, T. R., Liu, X., Han, K. S., Wang, H., Mueller, K. T., ... & Cheng, L. (2022). Solvation structure and dynamics of Mg (TFSI) 2 aqueous electrolyte. *Energy & Environmental Materials*, 5(1), 295-304.
- Yurttaş, E. 2019. Yüksek ve düşük sıcaklık dayanımına sahip aktif karbon temelli süperkapasitörlerin geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 104, Ankara
- Zhang, J., & Zhao, X. S. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818-841.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, Q., Zhao, P., Yang, S., Yan, Q., Sun, M., & Zhu, J. (2021). Azide-assisted hydrothermal synthesis of N-doped active carbon with high conductivity for supercapacitor. *Ionics*, 27, 811-818.
- Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401
- Zhang, Z., Yao, T., Wang, E., Sun, B., Sun, K., & Peng, Z. (2022). Unlocking the low-temperature potential of propylene carbonate to -30°C via N-methylpyrrolidone. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(40), 45484-45493.
- Zhao, Q., Wang, Y., Xie, X., Yu, C., Gong, X., & Wang, N. (2023). Facile hydrothermal synthesis of N-doped commercial activated carbon for zinc ion hybrid supercapacitor. *Journal of Porous Materials*, 30(4), 1303-1310.
- Zheng, Q., Goodwin, Z. A., Gopalakrishnan, V., Hoane, A. G., Han, M., Zhang, R., ... & Espinosa-Marzal, R. M. (2023). Water in the electrical double layer of ionic liquids on graphene. *ACS nano*, 17(10), 9347-9360.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539.
- Zhou, W., Liu, Z., Chen, W., Sun, X., Luo, M., Zhang, X., ... & Zhang, X. (2023). A review on thermal behaviors and thermal management systems for supercapacitors. *Batteries*, 9(2), 128.
- Zuliani, J. E., Caguiat, J. N., Kirk, D. W., & Jia, C. Q. (2015). Considerations for consistent characterization of electrochemical double-layer capacitor performance. *Journal of Power Sources*, 290, 136-143.

K1 FC-KOH-IR3, MG-KOH-IR3 ve AC800 Elektrotlar ile Hazırlanan Süperkapasitörlerin GCD Analizi Spesifik Kapasitans Değerleri

[illegible]

		5	50,36									Çalışmadı		
MG-KOH-IR3	Deneme 1	0,25	56,12	49,56	Çalışmadı		45,32	24,37	Çalışmadı		Çalışmadı	44,74	Çalışmadı	
		0,5	56,16	37,72	Çalışmadı		38,8	16,31	Çalışmadı		Çalışmadı	35,15	Çalışmadı	
		1	54,96	29,85	Çalışmadı		29,03	11,27	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı	
		2	52,64	21,75	Çalışmadı		17,82	6,29	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı	
		5	47,52	Çalışmadı	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı	
	Deneme 2	0,25	58,74	56,9	Çalışmadı		48,26	22,47	Çalışmadı		Çalışmadı	44,95	Çalışmadı	
		0,5	59,44	41,67	Çalışmadı		40,76	14,78	Çalışmadı		Çalışmadı	33,45	Çalışmadı	
		1	59,82	34,55	Çalışmadı		34,57	8,3	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı	
		2	58,86	27,75	Çalışmadı		28,89	5,84	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı	
		5	55,44	Çalışmadı	Çalışmadı				Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı	
	Deneme 3	0,25	63,44									40,6		
		0,5	64,16									24,05		
		1	63,66									Çalışmadı		
		2	62,25									Çalışmadı		
		5	58,88									Çalışmadı		
KM-KOH-IR3	Deneme 1	0,25	26,34	31,85	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		25,2	45,75	Çalışmadı	
		0,5	22,44	25,48	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		20,7	35,15	Çalışmadı	
		1	18,59	18,89	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		17,18	25,72	Çalışmadı	
		2	14,47	12,74	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		13,59	20,15	Çalışmadı	
		5	9,79	5,02	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		10,54	Çalışmadı	Çalışmadı	

	Deneme 2	0,25	29,68	44,06	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		23,44	36,41	Çalışmadı	
		0,5	25,42	34,71	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		19,84	27,54	Çalışmadı	
		1	20,97	25,83	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		16,6	19,14	Çalışmadı	
		2	16,66	17,43	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		13,71	12,02	Çalışmadı	
		5	12,34	6,9	Çalışmadı		Çalışmadı	Çalışmadı	Çalışmadı		9,42	Çalışmadı	Çalışmadı	
	Deneme 3	0,25	31,09											
		0,5	24,85											
		1	19,16											
		2	13,46											
		5	9,92											
TARKİM	AC800	0,25	34,021	42,71			41,33	48,5			52,22	48,17		
		0,5	32,77	41,6			39,04	46,74			50,15	38,76		
		1	31,56	40,29			36,56	44,6			47,82	34,36		
		2	30,23	38,89			33,06	41,88			44,35	31,76		
		5	28,43	37,06			20,37	37,36			41,06	29,94		

EK 2 Devre Modellerinden Elde Edilen Veriler

	Model	Devre Elemanı	FC-KOH-IR3			MG-KOH-IR3			KM-KOH-IR3		
			-40 °C	25 °C	80 °C	-40 °C	25 °C	80 °C	-40 °C	25 °C	80 °C
1 M Et ₄ NBF ₄ /PC	1	R _{ES}	7,948	0,9927	1,898	7,392	1,627	3,073	9,117	2,404	2,103
		R _d	52,24	111,1	373	115,5	470,1	34,23	155,5	5,632	3,525
		R _b	128,8	1,569	0,3559	7,838	4,358	105,8	1592	162,2	253,6
		Goodness of fit	61,93×10 ⁻³	46,50×10 ⁻³	3,443×10 ⁻³	36,71×10 ⁻³	1,91×10 ⁻³	5,935×10 ⁻³	97,09×10 ⁻³	55,31×10 ⁻³	52,16×10 ⁻³
	2	R _b	8,374	379	2,107	15,59	6,016	36,26	3278	17,80×10 ⁶	69,57×10 ³
		Goodness of fit	27,03×10 ⁻³	1,925×10 ⁻³	402,5×10 ⁻⁶	3,744×10 ⁻³	467,7×10 ⁻⁶	46×10 ⁻³	14,10×10 ⁻³	8,366×10 ⁻³	2,083×10 ⁻³
	3	R _b	7,834	0,8807	1,951	5,548	5,293	3,031	8,251	2,169	1,772
		R _{ct}	40,02	0,8307	4,650×10 ⁻³	7,778	0,06414	31,3	3,473×10 ⁻³	1,993	0,82
		W	0,02063	0,2077	0,02691	0,06842	0,02035	0,1112	1,573×10 ⁻³	0,07463	0,06592
		Goodness of fit	34,02×10 ⁻³	1,925×10 ⁻³	5,111×10 ⁻³	10,52×10 ⁻³	67,08×10 ⁻³	8,660×10 ⁻³	37,65×10 ⁻³	27,57×10 ⁻³	42,95×10 ⁻³
	4	Res	6,323	0,748	1,885	0,06873	5,2	2,698	6,51	1,973	1,663
		R _p	70,58	1,065	1549	13,76	20,03×10 ⁶	32,3	825,1	2,523	0,945
		W	0,0271	0,2129	1,348	0,06971	2,896	0,1144	2,927×10 ⁻³	0,07681	0,06634
		Goodness of fit	763,7×10 ⁻⁶	44,02×10 ⁻³	1,903×10 ⁻³	9,280×10 ⁻³	64,46×10 ⁻³	6,535×10 ⁻³	8,607×10 ⁻³	19,73×10 ⁻³	42,31×10 ⁻³
	5	Res	7,011	0,919	1,881	5,964	1,526	3,054	6,959	2,05	1,86
		R _{ct}	44,11	1,048	0,04106	7,743	4,307	32,83	0,01314	1,886	1,269

1 M Et ₃ NHBF ₄ /PC		W	0,0228	0,3211	0,02178	0,08343	1,108	0,211	2,442×10 ⁻³	0,07654	0,09425
		RL	7,107	640,9×10 ³	0,2684	1,165×10 ⁶	1,57×10 ³	132,4	519,5	0,6579	939,5
		Goodness of fit	7,442×10 ⁻³	9,698 ×10 ⁻³	2,364×10 ⁻³	4,132 ×10 ⁻³	293,1×10 ⁻⁶	3,846×10 ⁻³	10,67×10 ⁻³	19,92×10 ⁻³	3,888×10 ⁻³
	6	Res	6,27	0,6571	1,886	643,7 ×10 ⁻⁹	0,8555	2,64	6,611	1,971	1,656
		W	0,03446	0,4364	1,372	0,08958	1,273	0,5492	2,899×10 ⁻³	0,08068	0,01135
		Rint	79,84	1,882	2,394	14,54	5,04	34,84	4,394×10 ⁻³	2,63	2,212
		Goodness of fit	594,2×10 ⁻⁶	323,2×10 ⁻⁶	1,923×10 ⁻³	1,620 ×10 ⁻³	109,2×10 ⁻⁶	803,7×10 ⁻⁶	5,846×10 ⁻³	284×10 ⁻³	412,6×10 ⁻⁶
	7	RES	6,264	0,6495	1,6	1,134	0,9223	2,621	6,84	2,001	1,657
		Rbulk	3,244	1,962	0,3478	11,85	4,771	23,76	5,213	1,588	0,7157
		W	0,03585	0,4751	1,93	4,097	1,272	0,35	10,59×10 ⁻³	0,1271	0,1137
		Rint	69,69	0,6311	155	6,517	0,198	10,68	1674	3,6	1,645
		Goodness of fit	169,1×10 ⁻⁶	144×10 ⁻⁶	359,2×10 ⁻⁶	437,3×10 ⁻⁶	106,6×10 ⁻⁶	798,8×10 ⁻⁶	4,699×10 ⁻³	433,8×10 ⁻⁶	93,41×10 ⁻⁶
	1	RES	8,35	2,24	11,2	5,911	8,103	1,852	7,326	5,586	4,077
		Rd	38,34	357,6	52	20,04	281,1	29,21	181,2	10,8	179,6
		Rb	85,44	1,335	273	178,6	3,677	125,9	1873	163,1	13,31
		Goodness of fit	44,12×10 ⁻³	15,61×10 ⁻³	16,93×10 ⁻³	66,69×10 ⁻³	6,389×10 ⁻³	4,891×10 ⁻³	67,90×10 ⁻³	42,10×10 ⁻³	22,77×10 ⁻³
	2	Rb	2,768×10 ⁶	5,985	67,13	35150	8,967	31,47	2597	23,68×10 ³	17,49
		Goodness of fit	36,18×10 ⁻³	171,9×10 ⁻⁶	2,147×10 ⁻³	9,219×10 ⁻³	778,3×10 ⁻⁶	636,6×10 ⁻⁶	33,92×10 ⁻³	7,954×10 ⁻³	782,9×10 ⁻⁶
	3	Rb	8,22	2,743	10,6	5,495	8,293	1,704	7,399	5,136	3,434
		Rct	30,01	0,03114	46,11	8,135	0,01022	26,95	584,2	3,613	11,59
		W	0,04616	0,03159	0,03647	0,02189	0,03499	0,1241	1,527×10 ⁻³	0,05266	0,06381

1 M		Goodness of fit	23,43×10 ⁻³	49,68×10 ⁻³	14,38×10 ⁻³	10,72×10 ⁻³	10,57×10 ⁻³	11,17×10 ⁻³	69,94×10 ⁻³	11,37×10 ⁻³	19,57×10 ⁻³
		Res	7,001	2,55	6,578	4,648	7,898	867,5×10 ⁻⁹	5,463	4,719	2,071
		Rp	44	20,21×10 ³	52,79	13,22	513,9	29,31	1649	4,811	13,24
		W	0,05859	0,308	0,03815	0,02359	0,227	0,1282	4,231×10 ⁻³	0,05447	0,06463
		Goodness of fit	1,517×10 ⁻³	23,06×10 ⁻³	8,803×10 ⁻³	1,562×10 ⁻³	3,332×10 ⁻³	10,78×10 ⁻³	26,57×10 ⁻³	8,652×10 ⁻³	18,46×10 ⁻³
		Res	7,543	2,225	10,81	5,021	6,054	1,834	6,691	5,207	3,674
		Rct	29,71	0,411×10 ⁻⁶	48,1	9,074	2,013	3,247×10 ⁻³	0,01519	4,451	12,18
		W	0,05083	0,02323	0,05081	0,03397	0,2404	0,05118	1,858×10 ⁻³	0,06258	0,09422
		RL	6,179	1,29	5085	2,618	471,8	28,93	898,5	2,479×10 ⁶	734
		Goodness of fit	6,076×10 ⁻³	11,89×10 ⁻³	8,055×10 ⁻³	2,115×10 ⁻³	401,6×10 ⁻⁶	3,646×10 ⁻³	24,54×10 ⁻³	6,323×10 ⁻³	2,825×10 ⁻³
		Res	6,895	1,757	5,567	4,54	11,96×10 ⁻⁶	1,246	5,604	4,598	1,187
		W	0,08192	0,5535	0,1119	0,0269	0,3213	0,192	5,298×10 ⁻³	0,08028	0,1258
		Rint	51,12	1,633	58,67	17,45	8,3	28,87	1759	9,589	15,54
		Goodness of fit	423×10 ⁻⁶	617,6×10 ⁻⁶	110,9×10 ⁻⁶	216,9×10 ⁻³	250×10 ⁻⁶	961,4×10 ⁻⁶	19,50×10 ⁻³	540×10 ⁻⁶	122,9×10 ⁻⁶
		RES	6,89	1,847	4,848	4,859	1,46	0,8359	6,516	4,721	2,055
		Rbulk	57,47	1,594	60,26	5,198	6,889	8,223	1610	12,85	0,05406
		W	0,1283	0,5352	0,1369	0,02505	0,8762	0,798	0,02068	0,06857	0,17
		Rint	0,1722	35,92	2946	9,157	5,801	22,2	989,6	91,87	15,43
		Goodness of fit	466,3×10 ⁻⁶	670,9×10 ⁻⁶	212,3×10 ⁻⁶	344,7×10 ⁻⁶	193,2×10 ⁻⁶	56,72×10 ⁻⁶	15,40×10 ⁻³	637,6×10 ⁻⁶	35,46×10 ⁻⁶
	1	RES	942,2	15,53	29,71	637	69,25	44,79	233,8	13,09	67,62
		Rd	1002	584,5	200,3	1780	141,1	201,8	925	23,75	803,4

	Rb	462,1	29,01	371,8	696,4	898,1	336,1	239,5	93,31	1137
	Goodness of fit	$8,783 \times 10^{-3}$	$7,568 \times 10^{-3}$	$41,76 \times 10^{-3}$	$110,8 \times 10^{-6}$	$6,357 \times 10^{-3}$	$39,05 \times 10^{-3}$	$19,43 \times 10^{-3}$	$55,30 \times 10^{-3}$	$39,07 \times 10^{-3}$
2	Rb	830,7	670,6	466,4	3240	1214	534	208	272,7	8,604
	Goodness of fit	$295,1 \times 10^{-6}$	$39,13 \times 10^{-3}$	$65,35 \times 10^{-3}$	$20,69 \times 10^{-6}$	$43,37 \times 10^{-3}$	$58,94 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$21,75 \times 10^{-3}$	$186,5 \times 10^{-3}$
3	Rb	941	16,13	29,46	911,3	74,65	44,61	255,7	12,64	68,64
	Rct	429,3	574,6	181,7	1952	951,9	190,7	127,3	21,39	1051
	W	$3,391 \times 10^{-3}$	0,02044	$6,988 \times 10^{-3}$	$35,61 \times 10^{-6}$	0,01622	$6,622 \times 10^{-3}$	$3,728 \times 10^{-3}$	0,02176	$3,68 \times 10^{-3}$
	Goodness of fit	$7,845 \times 10^{-3}$	$9,015 \times 10^{-3}$	$28,94 \times 10^{-3}$	$435,2 \times 10^{-6}$	$18,80 \times 10^{-3}$	$33,43 \times 10^{-3}$	$8,433 \times 10^{-3}$	$10,97 \times 10^{-3}$	$85,11 \times 10^{-3}$
4	Res	806,5	14,48	25,21	951,5	63,661	39,57	187,8	4,031	46,62
	Rp	$17,90 \times 10^6$	603,5	208,8	1807	1056	220,3	4541	35,51	1781
	W	0,3922	0,02494	$7,689 \times 10^{-3}$	$30,61 \times 10^{-6}$	0,02821	$7,290 \times 10^{-3}$	$6,973 \times 10^{-3}$	0,02335	0,01716
	Goodness of fit	$2,209 \times 10^{-3}$	$1,158 \times 10^{-3}$	$20,06 \times 10^{-3}$	$565,9 \times 10^{-6}$	$1,676 \times 10^{-3}$	$27,51 \times 10^{-3}$	$1,469 \times 10^{-3}$	$6,057 \times 10^{-3}$	$29,24 \times 10^{-3}$
5	Res	916,9	16,13	28,97	504,5	68,92	44,2	216,8	12,33	67,58
	Rct	464,3	574,6	80,32	931,4	125,3	112,1	153,9	20,02	1113
	W	$4,361 \times 10^{-3}$	0,02044	$8,197 \times 10^{-3}$	$78,56 \times 10^{-6}$	0,0204	$8,930 \times 10^{-3}$	$4,134 \times 10^{-3}$	0,02525	0,0558
	RL	238,6	$3,452 \times 10^6$	145,2	1559	875	170,6	66,48	13,87	799,5
	Goodness of fit	$4,488 \times 10^{-3}$	$9,015 \times 10^{-3}$	$31,26 \times 10^{-3}$	$7,012 \times 10^{-6}$	$4,077 \times 10^{-3}$	$24,16 \times 10^{-3}$	$3,885 \times 10^{-3}$	$3,058 \times 10^{-3}$	$39,01 \times 10^{-3}$
6	Res	796,3	14,69	26,55	151,2	63,18	40,99	188,1	10,87	55,25
	W	0,03963	2,998	0,01573	$383,9 \times 10^{-6}$	0,03326	0,01153	$6,797 \times 10^{-3}$	0,03167	0,3837
	Rint	5130	576	147,8	3039	1061	71,66	3484	15,52	$9,993 \times 10^{-3}$

1 M Et ₃ NHTFSI/PC	7	Goodness of fit	2,202×10 ⁻³	819,4×10 ⁻⁶	16,83×10 ⁻³	16,32×10 ⁻⁶	1,452×10 ⁻³	21,60×10 ⁻³	1,468×10 ⁻³	1,154×10 ⁻³	24,09×10 ⁻³
		RES	307,4	14,65	26,31	188,3	63,25	41,86	185,6	10,54	55,6
		Rbulk	1011	590	189,5	3008	1072	173,5	69,6	22,36	1189
		W	3,257×10 ⁻³	0,09838	0,1458	874,2×10 ⁻⁶	0,04014	0,04788	3,668×10 ⁻³	0,02946	0,753
		Rint	1169	220,3	113,5	69,66×10 ⁻⁶	108,4	929,4	302,9	27,91	834
		Goodness of fit	1,472×10 ⁻³	780×10 ⁻⁶	16,22×10 ⁻³	14,18×10 ⁻⁶	1,312×10 ⁻³	19,44×10 ⁻³	1,465×10 ⁻³	338×10 ⁻⁶	17×10 ⁻³
	1	RES	8,634	5,385	6,63						
		Rd	20,53	3,168	471,3						
		Rb	157,3	544,1	4,748						
		Goodness of fit	42,03×10 ⁻³	15,14×10 ⁻³	14,21×10 ⁻³						
	2	Rb	6137	175,5	7,315						
		Goodness of fit	54,90×10 ⁻³	545,8×10 ⁻⁶	813,1×10 ⁻³						
	3	Rb	9,047	6,143	6,762						
		Rct	92,47	0,00764	0,01395						
		W	0,01957	0,02292	0,02161						
		Goodness of fit	42,53×10 ⁻³	42,54×10 ⁻³	19,02×10 ⁻³						
	4	Res	7,813	5,7	6,349						
		Rp	160,7	11,74×10 ⁶	836						
		W	0,0322	0,132	171,2×10 ⁻³						
		Goodness of fit	2,768×10 ⁻³	13,66×10 ⁻³	8,239×10 ⁻³						
	5	Res	8,014	5,119	4,174						

		Rct	6,151	1,822	2,439						
		W	$21,41 \times 10^{-3}$	0,176	0,1874						
		RL	97,99	$7,574 \times 10^6$	749,4						
		Goodness of fit	$8,598 \times 10^{-3}$	$1,512 \times 10^{-3}$	$638,1 \times 10^{-6}$						
	6	Res	7,796	4,823	$700,4 \times 10^{-9}$						
		W	0,043	0,2027	0,2995						
		Rint	180,3	2,567	6,908						
		Goodness of fit	$2,637 \times 10^{-3}$	$326,9 \times 10^{-6}$	$203,4 \times 10^{-6}$						
	7	RES	7,294	4,904	$13,59 \times 10^{-3}$						
		Rbulk	4,661	2,522	6,865						
		W	$31,12 \times 10^{-3}$	0,1989	0,2612						
		Rint	148	101,4	0,2587						
		Goodness of fit	$111,3 \times 10^{-6}$	$396,9 \times 10^{-6}$	$163,1 \times 10^{-3}$						