**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# METAL OKSİT ELEKTROTLARININ SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

**Benan AKSOY**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Fizik Programı

Danışman
Doç. Dr. Önder YARGI

Aralık 2020

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# METAL OKSİT ELEKTROTLARININ SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Bena AKSOY tarafından hazırlanan tez çalışması 23.12.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Önder YARGI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Önder YARGI, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üye. İbrahim İNANÇ, Üye

Ondokuz Mayıs Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Önder YARGI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Metal Oksit Elektrotlarının Süperkapasitör Performansları Üzerindeki Etkisinin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Benan AKSOY

İmza

# TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışmanım Doç. Dr. Önder YARGI'ya teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum. Ve beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürler.

Benan AKSOY

# İÇİNDEKİLER

**SİMGE LİSTESİ** vii

**KISALTMA LİSTESİ** viii

**ŞEKİL LİSTESİ** ix

**TABLO LİSTESİ** xi

**ÖZET** xii

**ABSTRACT** xiv

**1 GİRİŞ** ..... **1**

1.1 Literatür Özeti ..... 1

1.2 Tezin Amacı ..... 1

1.3 Hipotez ..... 1

**2 GENEL BİLGİLER** ..... **4**

2.1 Kapasitör ve Süperkapasitörler ..... 4

**3 YÖNTEM** ..... **11**

**4 DENEYSEL SONUÇLAR** ..... **13**

4.1 Katot ve Anot Elektrotlarından İnce Film Oluşturulması ..... 13

4.2 Ni-Zn Alaşımların Eş Zamanlı Biriktirilmesi ..... 15

4.3 Nikel Elektrotun Çinkosuzlaştırılması ..... 23

**5 BULGULAR VE TARTIŞMA** ..... **25**

5.1 CV Döngüleri ..... 25

5.2 Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD) ..... 29

5.3. Güç ve Enerji Yoğunluğu ..... 42

**6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER** **44**

**KAYNAKÇA** **46**

**Tezden Üretilmiş Yayınlar** **53**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| w | AC Frekansı |
| $I$ | Akım |
| AC | Alternatif Akım |
| Zn | Çinko |
| t | Deşarj Süresi |
| CV | Döngüsel Voltametri |
| $Z_{re}$ | Empedansın Reel Bileşeni |
| $Z_{im}$ | Empedansın Reel Olmayan Bileşeni |
| A | Elektrot Yüzey Alanı |
| θ | Faz Açısı |
| f | Frekans |
| $\Delta$V | Gerilim Farkı |
| V | Hücre Gerilimi |
| np-Ni | Nano Gözenekli Nikel |
| *Ni* | Nikel |
| *Ni-Zn* | Nikel-Çinko Alaşımı |
| C | Toplam Kapasitans |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| 0D | Sıfır Boyutlu |
| 1D | Bir Boyutlu |
| 2D | İki Boyutlu |
| 3D | Üç Boyutlu |
| CA | Kronoamperemetri |
| CP | Kronopotansiyometri |
| CVD | Kimyasal Buhar Biriktirme |
| EDL | Elektriksel Çift Tabaka |
| EDLC | Elektriksel Çift Tabaka Kapasitansı |
| EDS | Enerji Dağılımlı Spektroskopi |
| GCD | Galvanostatik Şarj-Deşarj |
| GO | Grafenoksitten |
| KOH | Sulu Potasyumhidroksit |
| NF | Nikel Köpük |
| SCE | Standart Kalomel Elektrot |
| SE | Specific Energy |
| SP | Specific Power |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.1** Ragone diyagramı ..... 2

**Şekil 4. 1** Mikrometre hadde ..... 14
**Şekil 4. 2** Elektrokimyasal yassı film hazırlama hücresi ..... 14
**Şekil 4. 3** Galvanostatik tarama için elektrokimyasal hücre ..... 16
**Şekil 4. 4** Katot elektrot hazırlama 1.aşama ..... 17
**Şekil 4. 5** Galvanostatik taramada zamana karşı potansiyeldeki değişim (12,5 17
**Şekil 4. 6** Galvanostatik taramada zamana karşı potansiyeldeki değişim (25 ... 18
**Şekil 4. 7** Sırasıyla 3 ve 4 nolu numuneler için eds spektrumları ..... 20
**Şekil 4. 8** Ni-Zn ikili faz diyagramı (Massalski, 1990) ..... 21
**Şekil 4. 9** $a$, $\beta 1$- ve $\beta 1$ -NiZn kristal yapıları ..... 22
**Şekil 4. 10** Sabit akım yoğunluğunda nikel elektrotu çinkosuzlaştırma ..... 24

**Şekil 5. 1** Gözenekli nikel köpük elektrotun (5, 50 ve 100) mv/s tarama ..... 25
**Şekil 5. 2** Gözenekli nikel-çinko (ni-zn) köpük elektrotun (5, 50, ve 100) mv/s ..... 26
**Şekil 5. 3** Anot veanot/ni-zn elektrotlarının (5, 50 ve 100) $mV/s$ tarama ..... 27
**Şekil 5. 4** Nikel ve Ni-Znelektrotun 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri ..... 32
**Şekil 5. 5** Anot ve Ni-Znelektrotlarının 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri ..... 33
**Şekil 5. 6** Anot/Ni-Zn ve anot/katot elektrotlarının 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri ..... 34
**Şekil 5. 7** Nikel elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi ..... 35
**Şekil 5. 8** Nikel elektrotun 10 $a.g^{-1}$ akım yoğunluğunda kapasitif kararlılık değişimi ..... 36
**Şekil 5. 9** Ni-Zn elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi ..... 37

**Şekil 5. 10** Ni-Zn elektrotun 10a. $g^{-1}$ akım yoğunluğunda kapasitif karalılık değişimi ..... 38
**Şekil 5. 11** Anot elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi ..... 39
**Şekil 5.12** Anot/Ni-Znve anot/katot elektrotlarının farklı akım ..... 41
**Şekil 5. 13** Ni-Zn (Çinkosuz) elektrotun 1 $a.g^{-1}$ akım yoğunluğunda kapasitif karalılık değişimi ..... 42

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 2. 1** Bataryaların, elektrostatik kapasitörlerin ve süperkapsitörlerin biribiri ile karşılaştırılması ..... 5

**Tablo 4. 1** EDS spektrumlarına göre 3 nolu numune için elementel analiz sonuçları ..... 20

**Tablo 4. 2** EDS spektrumlarına göre 4 nolu numune için elementel analiz sonuçları ..... 21

**Tablo 5. 1** Üçlü elektrot sistemi ile kullanılan metal oksit elektrotların spesifik kapasitans değerleri ..... 40

# ÖZET

## Metal Oksit Elektrotlarının Süperkapasitör Performansları Üzerindeki Etkisinin Araştırılması

Benan AKSOY

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Önder YARGI

Bu tezin amacı yüksek enerji ve güç yoğunluklu ve çevrim kararlığına sahip süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların üretimininin başarılmasıdır. Çalışma da malzemelerin elektrokimyasal indirgenmesive alaşımsızlandırma gibi nanoüretim süreçleri geliştirilmiştir. Bu amaçla nikel köpüküzerinde direkt olarak sırasıyla çinko biriktirilmesi ardından Ni köpük üzerinden alaşımsızlaştırma yapılarak Ni köpük üzerinde nano gözenekli nikel(np-Ni) elektroaktif malzeme olarak biriktirilmiştir. Nikel köpük bazik sulu elektrolitte çalışan süperkapasitörlerde mükemmel elektrokimyasal kararlılığı ile iyi bir akım toplayıcısıdır. Nanogözenekli nikel(np-Ni) yüksek gözeneklilik, yüzey/hacim oranı ile iyon taşınımı için kısa difüzyon yolları sağlayan geçirgen bir malzemedir. Np-Ni malzeme NF üzerinde özgülkapasitansı artırmak amacıyla katot elektrot olarak kullanılmıştır. Anot ve katot elektrotlarda sulu potasyumhidroksit (KOH) elektrolit kullanılması uygun görülmüştür. Elektrokimyasal ölçümler, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve empedans spektroskopisi

teknikleri kullanılarak aygıt tasarımı gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör elektrot sisteminin akım-potansiyel davranışı ve yük depolama mekanizmasının tersinirliği ile ilgili bilgi veren CV ölçümleri için en sade elektrottan başlayarak hedeflenen katototа doğru modifiye edilmiş elektrotların her biri için ayrı ayrı analiz yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için başlangıçta en sade elektrottan başlayarak hedef katot elektrota doğru yani Nikel, Nikel-Çinko, Nikel-Çinkosuz;(Katot) ve Anot (bakır ve platin) elektrotlar için üç elektrot konfigürasyonu 6M KOH elektroliz içinde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise (Katot/Anot) ikili elektrot sistemi kullanarak aynı analizler yapılmış olup üçlü elektrot sistemi ile mukayese etme imkânı oluşmuştur. Bazik elektrolitik ortamda elektroaktif malzemelerin indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri, kapasitifözellikleri ve çevrim kararlılıkları dönüşümlü Voltametri (CV)ve galvanostatik şarj-deşarj çevrimi (GCD) ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko, bakır, süperkapasitör

# ABSTRACT

## Investigation of Porous Electrodes on Supercapacitors

Benan AKSOY

Department of Physics

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Önder YARGI

The overall aim of this thesis is to achieve the production of electrodes used insupercapacitors with high energy and power density and cycle retention. Nanofabrication processes of these materials such as electrochemical reductionand dealloying will be develope. Also, electrode structure and its design principles for supercapacitors with large effective surface area per unit will be discussed.For this purpose, zinc was deposited directly on nickel and copper foam, followed by unalloyed on Ni foam, and nanoporous nickel (np-Ni) was deposited as electroactive material on Ni foam.The mesoporous NF is a good current collector in alkaline supercapacitors with well electrochemical stability. Nanoporous Ni (np-Ni) is permeable material that has a very high porosity with their high surface to volume ratio and short path length for ion transportation. np-Ni on NF will be used to maximize the specific capacitance as cathode electrode. The aqueous KOH electrolyte with proper ions are selected to be used together with anode and cathode electrodes for supercapacitors. Producing of device was suplied using electrochemical measurements, cyclic voltameter (CV), galvonasttaic charge-discharge (GCD) andempedance spectroscopy techniques.

CV measurements which give information about current-potenatial behavior of supercapacitor electrot system and reversibility of charge storage was analyzed separetely for each electrode starting from the base electrot to catode which is targeted modified electrode. At first, three electrode sysyem was used in 6M KOH electrolite starting from elemanter electrode to catode electrode for Nickel, Nickel-Zinc, and anodeelectrodes. In seceond stage, two electrode system was compared with that of three electrode system. Cyclic voltammetry (CV)and galvanostatic charge–discharge cycling (GCD) measurements was used to investigate redox couple, capacitive properties and cycling stability of electroactive materials in alkaline electrolyte, respectively.

**Keywords:** Copper, zinc, supercapacitor

# 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Enerjinin yüksek oranlarla düşük hacim ve kütlede depolanabirliği dünya ve uzayda önemli bir konudur. Yerkürede çevrenin kirlenmesi ve atmosferin bozulması ile iklim değişikleri; nüfus yoğunluğunun hızla büyümesi ile temiz, yenilenebilir ve sürekli enerji kaynaklarına olan ihtiyaçlar artarak enerji dönüşümü ve depolama sistemleri üzerindeki çalışmalar da hızlanmıştır (Conway, 1999; Burke, 2000, 2010; Frackowiak ve Beguin, 2001; Pandolfo ve Hollenkamp, 2006; Frackowiak, 2007; Zhang ve Chen, 2008; Zhang ve Zhao, 2009; Conte, 2010; Inagaki vd., 2010; Zhai vd., 2011; Chen vd., 2013; Zhi vd., 2013).

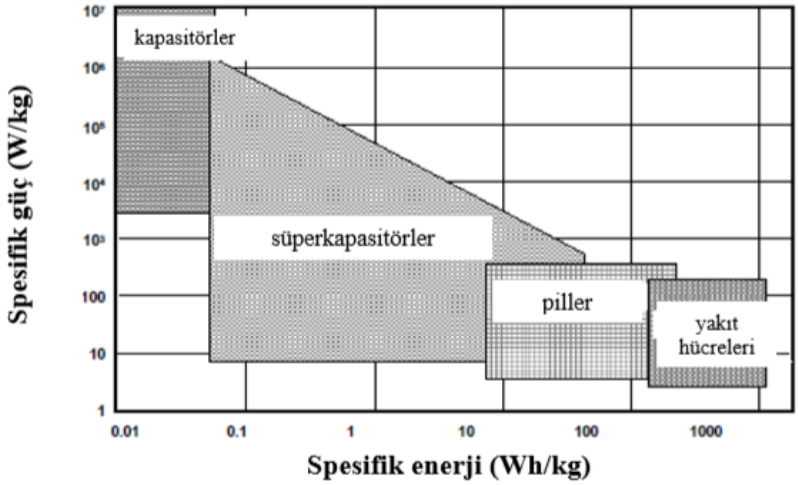
## 1.2 Tezin Amacı

Katot ve anot elektrot üretimi gerçekleştirilmiş olup, birçok spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle veriler analiz edilmiştir. Ni-Zn alaşımlar sabit akımda (galvanostatik) tarama tekniği ile NF üzerinde elektrik ile biriktirilmiştir. Katot ve anot elektrotların karşıt elektrot olan platin elektrota göre ayrı ayrı (tek, tek) elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Üretilen elektrotlardan katot elektrotun (çinkodan arındırılmış Nikel elektrot) kendisinden daha sade olan özelliklerini mukayese edebilmek için öncelikle üç elektrotlu sistemde platin elektrota karşı kullanılan elektrotlar sırasıyla şu şekildedir: Nikel (Ni), Nikel-Çinko (Ni-Zn) ve son olarak katot elektrotun yüzey alanınını dahada arttırmak için elde ettiğimiz çinkosuzlaştırılmış Nikel; (katot) ve anot elektrot olarak Platin elektrota karşı elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

## 1.3 Hipotez

Enerji depolayan sistemler üzerindeki çalışmalar Li-iyon bataryalar ve kapasitörler üzerinde yoğunlaşmıştır. Li-iyon bataryalar yüksek enerji yoğunluklarına kıyasla düşük güç yoğunluklarına; geleneksel kapasitörler ise yüksek güç yoğunluklarına

kıyasla oldukça düşük kalan enerji yoğunluklarına sahiptirler. Süperkapasitörlerin, enerji ve güç kapasiteleri bakımından diğer enerji depolama sistemleri arasındaki fonksiyonel yeri Şekil 1.1 de görülmektedir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).




**Şekil 1.1** Ragone diyagramı

Enerji ve Güç arasındaki ilişkiye göre bir süperkapasitörün, pilin, yakıt pilinin hangi aralığa karşılık geldiği Ragone grafiğine göre yorumlanır. Bu grafikte kapasitör ve süperkapasitörlerin güç yoğunluğunun pillere göre daha fazla ama enerji yoğunluklarının daha düşük olduğu görülmektedir. (Erdinç vd., 2009). C, toplam kapasitans; V, hücre gerilimini ifade etmektedir. Enerji yoğunluğunu artırmak için elektrot aktif malzemesi ve elektrolit üzerinden performans artırımına gidilebilir. Elektrot aktif malzemesi üzerinden gidildiğinde; kapasitans ve hücre gerilimi artırılabilir. Yeni elektroaktif malzemelerin keşfedilerek özgül kapasitansın artırılması için küçük gözenekler içerisinde iyon taşınım mekanizmalarının çözümlenmesi gerekmektedir (Zhai vd., 2011). Elektriksel çift tabaka oluşumu yoluyla yük depolayan elektro aktif malzemelerin yanında redoks (indirgenme-yükseltgenme) tepkimeleri yoluyla yük depolayan malzemelerin de kullanılmasıyla özgül kapasitans değerleri artırılmaktadır. Farklı potansiyel çalışma aralıklarına sahip elektroaktif malzemelerin birbirlerini tamamlayacak şekilde kullanıldığı asimetrik süperkapasitörler oluşturularak hücre gerilimi artırılmaktadır. Elektrolit üzerinden gidildiğinde; sulu ve organik elektrolit

kullanımı sözkonusudur. İyonik sıvılar veya organik çözücüler gibi susuz elektrolit kullanımında süperkapasitörlerde 3 Volta kadar hücre gerilimi rapor edilmiştir. Suyun elektroliz potansiyeli hücre geriliminini yaklaşık 1 Volt ile sınırlamaktadır. Ancak iyonik sıvılar maliyetlidir, organik çözücüler ise tehlikeli olabilmektedir. Sulu elektrolitlerden asidik olanların çevreye zararlı etkileri olup, elektrot yüzeylerinde korozif aşınmaya da neden olabilirler. Bazik elektrolit olarak KOH sulu çözeltisi ise sıklıkla kullanılmaktadır. KOH çevreci ve güvenliklidir. Anot ve katotun farklı olduğu asimetrik kapasitörlerde toplam kapasitans, C (1.1) nolu denklem ile ifade edilip; $C_1$ ve $C_2$ anot ve katot elektrotlara ait kapasitans değerleri olup C; küçük kapasitansa sahip elektrota bağımlıdır.

$$C = \frac{C_1 + C_2}{C_1 \times C_2} \qquad (1.1)$$

# 2

# GENEL BİLGİLER

## 2.1 Kapasitör ve Süperkapasitörler

Elektriksel çift tabaka, Pseudo ve Hibritkapasitörler olmak üzere üç farklı türde süperkapasitör bulunmaktadır (Arslan, 2012). Elektriksel çift tabaka kapasitörler, yüklü bir elektrot ve yüklü bir elektrolit tabakanın biraraya gelmesiyle oluşmaktadır (Frackowiak, 2001; Qu, 2002; Barıştıran, 2007). Pseudokapasitör olarak bilinen yapılarda elektrot yüzeyi üzerinde iyonların indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıyla harici yükler de birikerek kapasiteyi arttırırlar. (Arbizzani vd., 1996). Hibritkapasitörlerde ise asimetrik türde elektrotların birarada kullanılması yani katot ve anot elektrot türlerin farklı olması gerekmektedir (Volfkovich ve Serdyuk, 2002). Asimetrik süperkapasitörlerde negatif elektrot (anot) malzemesi olarak sıklıkla aktif karbon kullanılmış olup karbon nanotüpler, aerojeller, nanofiberler ve grafen kullanımı da araştırılmıştır. Nanoyapılı karbon malzemeler yüksek yüzey alanlarında elektriksel çift tabaka (EDL) oluşumuyla yükün depolanması, mükemmel elektronik iletkenlikleri, yüksek kimyasal kararlılıkları ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilmeleri ile popülerdir. Grafen, sp2 melezleşmesi yapan karbon atomlarının tek atom kalınlığında bal peteği şeklinde dizilerek sıkı paketlenmesi ile oluşan iki boyutlu düzlemsel yapıdır. Mükemmel yük taşıma kabiliyeti sayesinde üstün elektrik iletkenlik (~103-104 S/m) ve elektronik özellikler göstermektedir. Geniş yüzey alana sahip iki boyutlu düzlemsel yapının (~2600 m2/g) köşe ve yüzeylerinde oluşturulacak fonksiyonel gruplar; elektrolit içerisinde yük transferinin gerçekleşeceği verimli çekim merkezleridir. Elektrot aktif malzemesi olarak kullanıldığında elektrolit iyonları ile arasındaki geniş arayüzeyde EDL oluşumu ile daha hızlı ve etkin iyonik diffüzyon gerçekleşerek kapasitif etki sağlamaktadır. Yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığıyla korozif ortamlarda dayanıklılık sergilerken;

esneklik ve mukavemet gibi mekanik özellikleri ile de önemli bir elektroaktif malzemedir.

**Tablo 2. 1** Bataryaların, elektrostatik kapasitörlerin ve süperkapsitörlerin biribiri ile karşılaştırılması

| | Batarya | Elektrostatik Süperkapasitör | Süperkapasitör |
|---|---|---|---|
| Deşarj Süresi | 0,3-3s | $10^{-6} - 10^{-3}$ | 0,3-30s |
| Şarj Süresi | 1-5s | $10^{-6} - 10^{-3}$ | 0,3-30s |
| Enerji Yoğunluğu($Wh/kg$) | 10-100 | <0,1 | 1-10 |
| Spesifik Gücü($W/kg$) | 50-200 | >10,000 | ≈1000 |
| Şar-deşarj Verimliliği | 0,7-0,85 | ≈1 | 0,85-098 |
| Döngü Sayısı | 500-2000 | >500,000 | >100,000 |

Tablo 2.1' de bataryaların, elektrostatik kapasitörlerin ve süperkapasitörlerin biribiri ile karşılaştırıldığı değerler görülmektedir. Süperkapasitörler bataryalara göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bunun yanında yüksek güç kapasiteleri vardır. (Lota vd., 2008). Süperkapasitörlerindefalrca şarj ve deşarj olabilme yetisi vardır (Zhang vd., 2009). Doğal grafitten kimyasal olarak sentezlenen grafenoksitten (GO) grafen elde edilmesi basit ekipmanlarla gerçekleştirilebilen, sıklıkla kullanılan maliyetsiz bir yöntemdir. GO; grafitik karbon yapının iki yüzeyinde sonradan oluşturulan oksijen fonksiyonelleri nedeniyle yalıtkandır (Zhao vd., 2010). GO nun indirgenerek oksijeninin

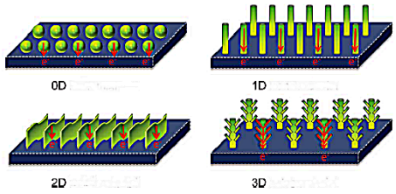
giderilmesiyle karbon yapının tekrar oluşturulurken π- π etkileşimin arızasız düzenlenmesi özellikle yüksek elektriksel iletkenlik gerektiren uygulamalarda önemlidir. Ancak oksijensizleştirme sonrası iki boyutlu grafen yapı düzenlenirken halen oksjien içerikli grupların kalması ve π- π etkileşimin arızalı gelişmesi gibi nedenlerle saf grafen ile aynı elektronik kalite elde edilememektedir (Si ve Samulski, 2008). Bu nedenle birçok farklı indirgenme yöntemi araştırılmıştır. Kimyasal indirgeme (Wang vd., 2008), ısıyla indirgeme (Liu vd., 2013) fotokatalitik etki ile indirgeme (Akhavan, 2011) ve elektrokimyasal indirgeme gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Kimyasal indirgemede kullanılan güçlü asit ve oksitleyicilerin fazlası ürün üzerinde kirliliğe (Guo vd., 2009), çevre ve insan sağlığı üzerinde ise zararlı etkilere neden olmaktadır (Parades vd., 2010). Ayrıca GO daki bazı oksijen fonksiyoneller sadece bir indirgeyici ile tamamen giderilememektedir (Wang vd., 2009). Fotokatalitik etkiyle indirgemede ise UV ışıma altında fotoaktif malzemelere bağımlılık söz konusudur. Isıyla redüklemede vakum ortamında veya koruyucu atmosferde hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiğinden üretim koşulları zorlaşmaktadır. Elektrokimyasal indirgemede sulu elektrolit varlığında iki veya üç elektrotla kurulacak elektrokimyasal hücrede harici güç kaynağından uygulanan gerilim ile indirgenme tepkimeleri oda sıcaklığında sürdürülebilir. Dolayısıyla ekonomik, hızlı ve çevreci bir yöntem (Zhou vd., 2009) olup elektrokimyasal indirgenmiş grafenoksit (ERGO) elde edilmektedir. Bu yöntemle üretilen grafen malzeme yine bir miktar oksijen içerdiğinden saf grafenden halen farklıdır) ve kimyasal indirgenmeye kıyasla çok daha kısa sürede gerçekleşerek daha kaliteli elektronik özelliklere sahiptir (Viinikanoja vd., 2012). Elektoronik yapıya etkiyen malzeme özellikleri elektroliz ve elektrolit koşulları tarafından kontrol edilebilir. Elektrokimyasal indirgeme; döngüsel voltametri (CV) (Liu vd., 2011), doğrusal süpürme voltametrisi (LSV) (Ping vd., 2011) veya sabit potansiyel uygulanması (Chang vd., 2012) ile gerçekleştirilmiştir. GO nun elektrokimyasal indirgenmesini tek aşamada çözeltiden direkt altlık üzerinde gerçekleştirmek avantajlıdır. Kolloidal GO süspansiyon ile elektrolit çözelti karıştırılarak elektrot yüzeyinde direkt ERGO katı ince film tek aşamada oluşturulabilir. GO tabakalar elektrot yüzeyine ulaştığında

elektron almakta ve çözülmeyen ERGO film olarak elektrot yüzeyinde birikmektedirler. (Chen vd., 2011). (Liu vd.,2011)'ye göre; elektrik ile biriktirme sulu elektrolitik ortamda GO ve ERGO nun farklı çözünürlükleri sayesinde yürümektedir. Genelllikle fosfat tampon çözeltisi (PBS) (Gao vd., 2012) elektrolit olarak kullanılarken; NaCl (Hilder vd., 2011) ve $Na_2SO_4$ (Shao vd., 2011) de destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Grafen elektriksel iletkenliği ve mükemmel elektrokimyasal kararlığıyla elektronik uygulamalarında öne çıkmakla birlikte düşük EDL kapasitansları (100F/g altında) enerji depolama uygulamalarında elektrot malzemesi olarak tekil kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bu durum yüksek özgül kapasitans ve düşük elektriksel direnç gösteren farklı kapasitif mekanizmaya sahip malzemelerin ilavesiyle aşılabilir. Kapasitif mekanizma iki ana başlıkta toplanabilir: elektrot ve elektrolit iyonları arayüzeyinde elektrostatik etkileşimden meydana gelen Elektriksel Çift Tabaka Kapasitansı (EDLC) ve elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerde gerçekleşen hızlı ve tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri sonucunda faradaik akım oluşumuyla elektron yük transferinin gerçekleştiği kapasitanstır. (Zhang ve Zhao, 2009; Zhai vd., 2011). Karbon esaslı malzemeler geniş yüzeylerinde EDLC oluşumu ile yük depolarlar. Geçiş metali bileşikleri (oksit, hidroksit, nitrür, sülfür) ve iletken polimerler indirgenme-yükseltgenme tepkimelerin oluşumuyla yük depolarlar. Bu malzemeler EDL oluşturan malzemeler ile birlikte kullanılarak üstün özelliklerin ortaya çıkartılarak olumsuz özellikler giderilir (sinerjik etki) (Wang vd., 2012). Grafen ile birlikte kullanıldıklarında özgül kapasitans arttığından enerji yoğunluğu da gelişmektedir. Katyonlar ve elekrolit iyonları arasındaki indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle yük transferi gerçekleşir. Böylelikle EDL ile genişleyen elektroaktif yüzey alan daha da etkinleşir. Metaloksitler yüksek özgül kapasitans sergilerler ve çevrim kararlılıkları polimer malzemelerden daha iyidir, ayrıca polimerlerin kapasitanslarında çevrim sayısı sonrasında ani düşüşler meydana gelmektedir. Ancak metaloksitler düşük iletkenlik gösterirler. Bu nedenle indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri veren malzemeler anot elektrotta grafene destek olarak kullanılarak düşük iletkenlikleri geliştirilir. Yüksek çevrim sayıları sonrasında boyutsal değişikliğe uğrayarak birbirleri üzerinde

topaklanmaları nedniyle hacimsel değişime uğramaları yüzey alanın azalmasına; gözenek boyut ve dağılımın olumsuz etkilenmesine ve çevrim kararlılığında azalmaya neden olmaktadır. Grafene genellikle fiziksel etkileşimle karıştırılarak (kompozit) kullanıldıklarından boyutsal değişiklikleri grafen tabakalarında tekrardan üst üste yığılıp topaklanmalarına neden olmaktadır. Dolayısıyla grafen ile fiziksel olarak karıştırılmalarına alternatif olabilecek etkin ve güçlü kovalent bağlanmalara ihtiyaç vardır. Katot elektroaktif malzemesi olarak nanogözenekli nikel(np-Ni) kullanılmıştır. Np-Ni malzemeyi hazırlamak için öncelikle Ni ve Zn elektrik ile biriktirme yöntemiyle eş zamanlı biriktirilmiş ve elektrokimyasal olarak Zn giderilmiştir (alaşımsızlandırma). Elektrik ile biriktirme yöntemi seçilmesinin nedeni; homojen ve kontrol edilebilir çekirdeklenmeyeimkân sağlamasıdır. Nikel köpük akım toplayıcı üzerinde elektroliz koşullarında korozyona dayanıklı ince bir Ni-Zn filminin kaplanması elektrotun korozyon dayanımı ve kararlılığını artırır. Metal elektrot yüzeylerin ince bir nikel film ile kaplanmasının korozyon dayanımlarını arttırdığı belirlenmiştir (Solmaz ve Kardaş, 2007). Bakır elektrot yüzeyin 1 M KOH içerisinde Ni-Zn kaplanması ile hidrojen çıkışı için katalitik etkinin ve korozyona direncinin artırdığı rapor edilmiştir (Solmaz vd., 2008). Doğru akım güç kaynağında bakır üzerinde Ni-Zn oluşturulduktan sonra Zn giderilerek NiO filmler hazırlanmıştır (Liang vd., 2013). 1 M KOH elektrolitik ortamda elektolit iyonları ile NiO arasında çoklu indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri gerçekleştirilerek kapasitif etki artırılmıştır. 10A$g^{-1}$ deşarj akım yoğunluğunda 1077,5 F.$g^{-1}$ özgül kapasitans ölçülmüştür. Farklı tarama hızlarında (1, 5, 10, 20, 50 ve 100 mV.s-1) 1,1 V potansiyel çalışma aralığı elde edilmiştir. 10 A$g^{-1}$deşarj akım yoğunluğunda 160 Wh.kg$^{-1}$ ve 3 kW. $kg^{-1}$ enerji ve güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bakır köpük üzerinde 1 M KOH içerisinde NiO'nun NiOOH'a yükseltgenmesi 0,5 V da tersinir indirgenmesi ise -0,04 V da gerçekleşmiştir. Dolayısıyla indirgenme-yükseltgenme tepkimesi kaynaklı kapasitansı yüksektir. 10 A$g^{-1}$akım yoğunluğunda yapılan 1000 şarj-deşarj çevrimi sonrasında herhangi bir azalma görülmemiştir. 1M KOH içerisinde NiO'ya ait yükseltgenme-indirgenme tepkimesi (2.1) nolu eşitlikte verilmiştir:

$$NiO + OH^- \leftrightarrow NiOOH + e^- \qquad (2.1)$$

Proje kapsamında hazırlanacak np-Ni; NiO'ya göre daha yüksek elektroaktif yüzey alana sahiptir. 6 M elektrolit konsantrasyonu daha yüksektir. np-Ni'den NiO'ya yükseltgenme tepkimesi de eklendiğinde daha yüksek kapasitansa ulaşılması öngörülmektedir.




**Şekil 2. 1** Farklı boyutlardaki nanoyapılarda olası elektron hareketi yolları

Elektroaktif malzemenin morfolojik dizaynı elektrokimyasal performans üzerinde etkindir. Elektronların elektrot yüzeyine taşınmasında en kısa iyonik difüzyon mesafesini kullanmalarıyla daha fazla elektroaktif bölge oluşması yükün depolanabilirliğini artırır. Böylelikle hızlı tepkime kinetikleri ve yüksek akım yoğunluklarında yüksek şarj/deşarj kapasitelerine daha kısa sürede ulaşılabilir. Nanoyapıları göre 0D (sıfır boyut), 1D (bir boyutlu), 2D (iki boyutlu) ve 3D(üç boyutlu) olarak sınıflandırabiliriz. Nanopartikül ve nanoküreler 0D, nanotel ve nanoçubuklar 1D, nanolevhalar 2D olup 3D elektrotlar dikkat çekmektedir (Cao vd., 2014; Zhao vd., 2013; Jiang vd., 2013; Nardecchia vd., 2013). 3D elektrotlar; 0D, 1D ve 2D yapılardan bir veya birkaçını içerdiklerinden onların yapısal özelliklerini birlikte sergilerler. Çok seçenekli elektron transfer yolları; hızlı ve verimli elektron, iyon transferi ile üstün elektronik özellikler sağlar (Şekil 2.1). 3D tasarımlar hacmin verimli kullanılmasını sağlar. Kullanılmayan yüzey/hacim oranını gözenekli bölgelerden daha az taviz vererek azaltır. Dolayısıyla akım toplayıcı üzerinde daha fazla elektroaktif malzeme biriktirilmesine imkân tanır. Elektrot boyutları ve yüzey/hacim oranı artırılır. Altlık üzerinde sentezler ile altlığın orijinal şekli üzerinde biriktirilen homojen, kontrol edilebilir gözenek büyüklüğü ve morfolojilere sahip 3D yapıların elde edilmesi en basit yöntem olarak kabul edilmiştir (Yu vd., 2013). Kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal tepkime ve elektrik ile biriktirme gibi çeşitli yöntemlerle birden çok malzeme farklı morfolojilerde altlık üzerinde hazırlanabilir (Hurst vd., 2006; Liu

vd., 2013; Chao vd., 2014). Bu nedenle aktif malzemeler altlık iskelet üzerinde 3D şeklinde oluşturularak artan gözenek ve yüzey alanı ile üstün elektrokimyasal özelliklere ulaşılabilir (Wu vd., 2013). Bakır ve nikel köpükler 3D olup süperkapasitör uygulamalarında anot ve katot akım toplayıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek gözenek yoğunluğu (50–90%), mükemmel iletkenliği (350 $Scm^{-1}$), ısıl kararlılığı, katalitik aktivitesi ve geniş yüzey alanlarıyla uygundurlar. (Yu vd., 2014)

# 3

# YÖNTEM

Katot ve anot elektrotta akım topyayıcı olarak nikel köpük (gözenekli nikel, NF) kullanılmıştır. Nikel köpük malzeme ticari olarak temin edilmiş olup; 80 $\mu$m kalınlıkta, %70-80 gözeneklilik, haddelenme öncesi 346g/m2 yüzey yoğunluğuna sahip ve>%99,99 saflıkta, mükemmel anti-korozif özellik gösterecektir. Elektroaktif malzemenin hazırlanması amacıyla sırasıyla; NF üzerinde elektrik ile biriktirme ve alaşımsızlandırma (dealloying) yöntemleri kullanılmıştır. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede Nikel (Ni) ve Zn(çinko) atomları eş zamanlı olarak birlikte NF akım toplyacısı üzerinde biriktirilmiştir. Daha sonra uygun potansiyel aralıkta ve sürede Zn atomların elektrokimyasal olarak aşındırılmasıyla Zn giderilmiştir. Böylelikle NF üzerinde 3 boyutlu (3D) np-Ni oluşturulmuştur. Katot elektrotun hazırlanmasında kullanılacak malzemeler ve üretim yöntemleri literatürde mevcuttur. KOH elektrolitik ortamda farklı tarama hızlarında -1.0 V ila +0.8 V potansiyel aralığında çalışacak yüksek enerji ve güç yoğunluklu asimetrik süperkapasitörler için farklı elektrotlar birleştirilmiştir. Asimetrik süperkapasitör olarak birbirlerini tamamlayan elektrotlar birleştirildiğinde simetrik kapasitörlere göre yüksek enerji yoğunluğu gösterirler. Projenin bu iş paketi kısmında, elektrokimyasal ölçümler, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak aygıt tasarımı gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör elektrot sisteminin akım-potansiyel davranışı ve yük depolama mekanizmasının tersinirliği ile ilgili bilgi veren CV ölçümleri için en sade elektrottan başlayarak hedeflenen katotota doğru modifiye edilmiş elektrotların her biri için ayrı ayrı analiz yapılmıştır. Bunun için öncelikle üç elektrotlu sistemde Nikel (Ni), Nikel-Çinko Alaşımı (Ni-Zn) ve son olarak hedeflenen çinkosuzlaştırılmış Nikel katot, bu elektrolara karşıt elektrot olarak ise Platin kullanılmıştır. Ni-Zn ve Ni-Zn(çinkosuz) elektrotları bakıra karşı oluşturulmuş bir sistemde de ayrıca incelenmiştir. CV döngüleri sırasıyla -0,3-0,4;

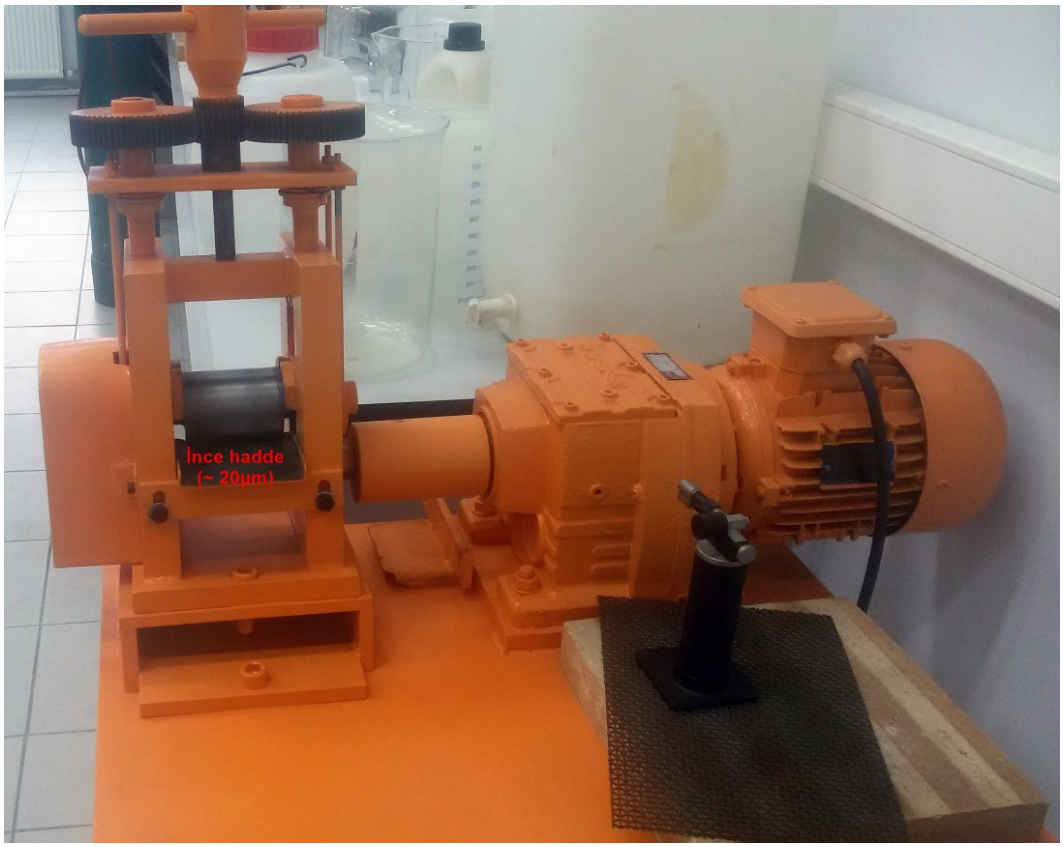
-0,3-0,8; -0,3-0,8; -0,9-0,8 V potansiyel aralığındaki farklı tarama hızlarında (5, 50 ve 100 mV/s) gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü Voltametri (CV) (Çekirdek, 2005; Wang, 2000; Frackowiak ve Beguin, 2001) ve Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD) (Pyun vd., 2012). Teknikleri kullanılarak elektrotların elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır.

# 4

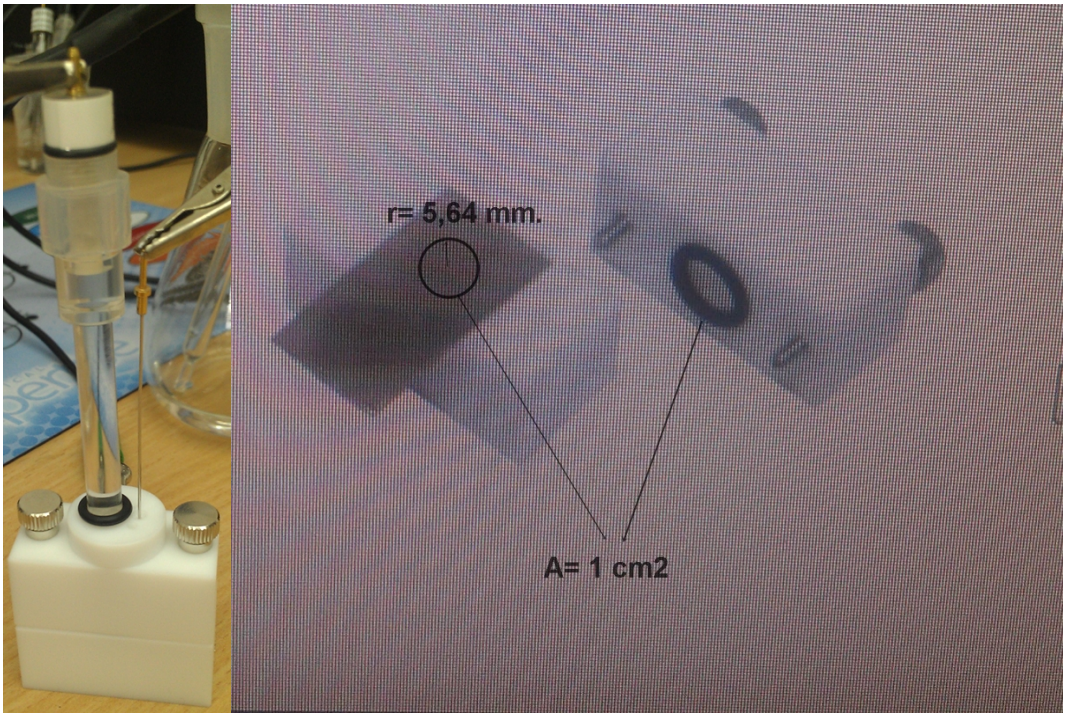
# DENEYSEL SONUÇLAR

## 4.1 Katot ve Anot Elektrotlarından İnce Film Oluşturulması

Ticari olarak satın alınan bakır köpükler yurtdışı üretici firmasından 0,08 mm olarak sipariş edilmesine karşın 1,2 mm olarak gelmiştir. Dolayısıyla bu kalınlıktaki bir malzemeye kaplama yapmak hem yassı elektrokimyasal kaplama hücresi açısından zorlayıcı iken asıl olarak daha sonra anot elektrot altlığı olarak kullanılacak bu malzemenin yassı pil metal kılıfları içerisinde istenilen kalınlık boyutunun üzerine çıkacak olması nedeniyle elverişsiz idi. Dolayısıyla Şekil 4.1' deki ince hadde kullanılarak bu aksaklık giderilmiş ve folyo bakır köpükler haddede 0,02 mm kalınlığa kadar her pasoda eşit kuvvet, süre ve 90 derece döndürme ile inceltilmişler ve yaklaşık 1 cm genişlik, 2 cm uzunluk olacak şekilde kesilmişlerdir. Zaten önemli olan boyutlar kalınlıklar ve elektrokimyasal kaplamanın yapılacağı alanın eşit oluşudur. Boyut hazırlama işlemleri tamamlanan bakır köpük anot elektrot altlıkları %37 HCl ile kısa süre yıkandıktan sonra saf su ile durulanmış ve kurutulmuşlardır. Böylelikle elektrokimyasal işlemlere hazırlık altlık açısından tamamlanmıştır.




**Şekil 4. 1** Mikrometre hadde

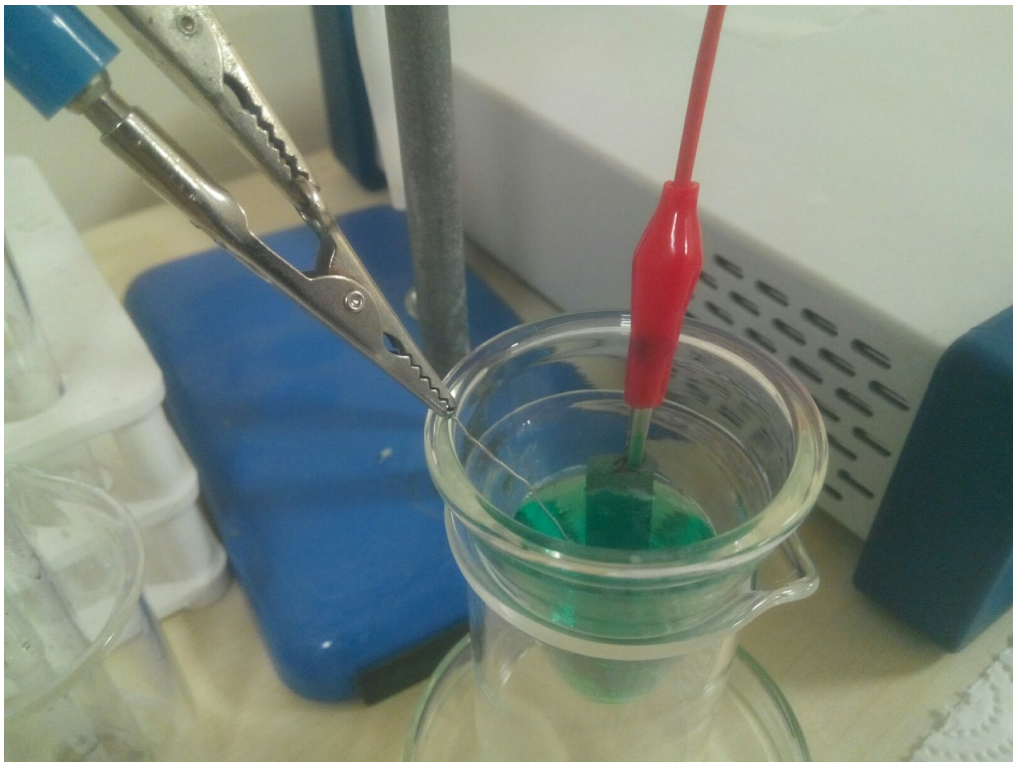



**Şekil 4. 2** Elektrokimyasal yassı film hazırlama hücresi

Pt karşıt; SCE referans, Bakır köpüğün (CF) çalışma elektrotu ollarak kullanıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücre hazırlanmıştır. Potansiyometre cihazında; dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinde farklı potansiyel aralıklarda taramalar gerçekleştirilerek uygun potansiyel tarama aralığının belirlenmesi araştırılmıştır. Bu araştırmalarda akım- voltaj eğrisinin dikdörtgenimsi-paralelkenar geometriye yaklaşması esas alınarak grafenoksitin indirgenerek elektrokimyasal indirgenmiş grafen oluşması ve akım yoğunluğunun artması takip edilmiştir. Böylelikle tekrarlayan çevrimler sonrasında, CF üzerinde elektrokimyasal olarak çinko (Zn) biriktirilmesi için CV parametreleri oluşturulmuştur. Böylelikle uygun elektrokimyasal indirgenme koşullarının belirlenmesi sonucunda biriktirilecek malzeme; altlık CF nin köpük iskelete sahip olması nedeniyle 3D köpük şeklinde oluşabilecektir.

## 4.2 Ni-Zn Alaşımların Eş Zamanlı Biriktirilmesi

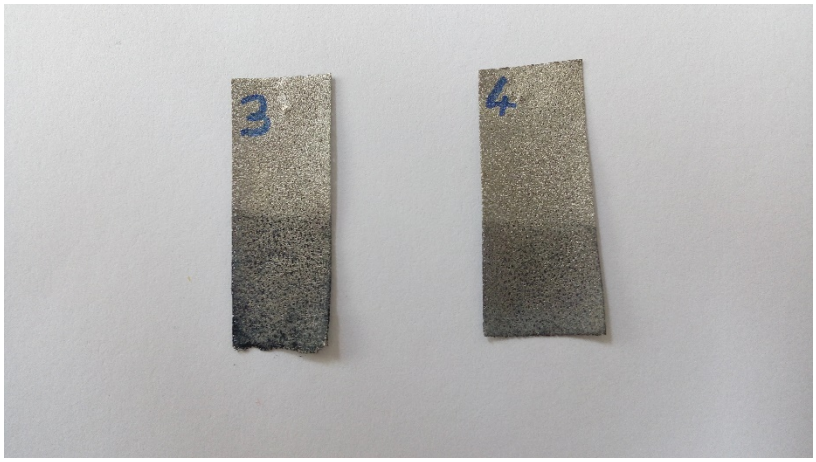
Süperkapasitör katot elektrotun hazırlanması genel itibariyle iki aşamadan oluşmakta olup; 1.aşama Ni ve Zn atomlarının eşzamanlı çekirdeklenmesinin sağlanarak, homojen dağılımlı tane boyutuna sahip Ni-Zn partiküllerin kristallendirilerek elektrokimyasal olarak çözeltiden Nikel köpük altlık yüzeyine en fazla 400 nm olacak şekilde nanofilm şeklinde kaplanması ve en fazla 40 nm tane boyutuna sahip Ni-Zn partiküllerin kristallendirilmesi amaçlanmıştır. % >99,99 saflıkta, %70-80 gözenekli, 350 $g/m^2$ yüzey yoğunluklu, 0,08 mm kalınlığında nikel köpük (NF), (MTI Corporation) katot altlığı olarak kullanılmıştır. Ni-Zn alaşımlar sabit akımda (galvanostatik) tarama tekniği ile NF üzerinde elektrik ile biriktirildi.0,3 M çinkosülfatheptahidrat; 0,71 M nikelsülfatheptahidrat; 0,25 M nikel klorür hekzahidrat ve 1 M sodyum klorür çözeltisi saf suda hazırlandı. Çözelti 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ağırlıkça %0,2 olacak şekilde sodyum dodesil sülfat yüzey aktif madde olarak katılmıştır. Pt tel elektrot karşıt elektrot olarak, 1 cm2 yüzey alanı açıkta kalan nikel köpük çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Nikel köpüklerin çalışma elektrotu olarak kullanılarak zamana karşı okunan potansiyeldeki tüm değişimler her 1 saniyede Galvanostatik Tarama tekniği yazılımı vasıtasıyla; Pt telin karşıt elektrot olarak kullanılması suretiyle potansiyostat cihazında kaydedildi. (Şekil 4.3).



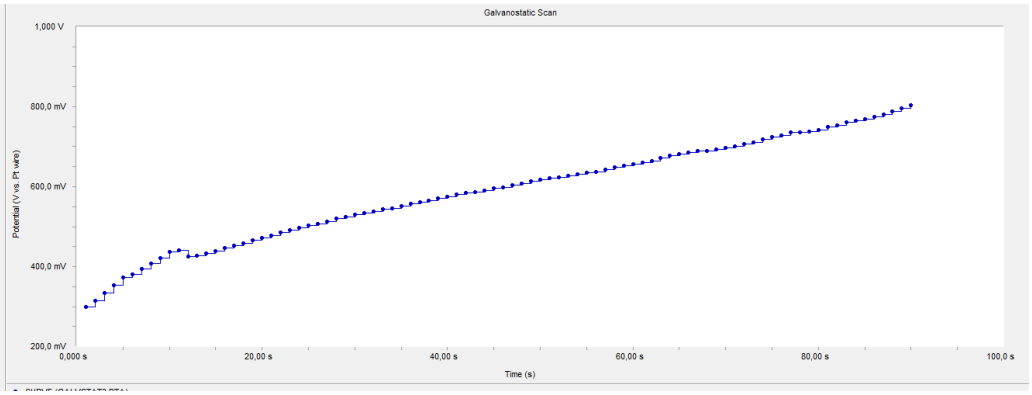
**Şekil 4. 3** Galvanostatik tarama için elektrokimyasal hücre

6,25 mA.$cm^{-2}$, 12,5 mA.cm-2 ve 25 mA.$cm^{-2}$ katodik akım yoğunluğunda 30, 60 ve 90 sn sürelerde galvanostatik taramalar yapılmıştır. 6,25 mA.$cm^{-2}$akım yoğunluğu tamamen terkedilmiş; 12,5 mA.$cm^{-2}$ve 25 mA.$cm^{-2}$akım yoğunlukları için ise 30 ve 60 sn sürelerin Zn biriktirme açısından yetersiz kalmaları nedeniyle terkedilmiştir. Bu yetersizlikler biriktirme esnasında potansiyelde değişim olmaması nedeniyledir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 incelendiğinde Ni-Znkristallenmeler gerçekleştikçe potansiyeldeki artış takip edilmiştir. Ayrıca 10-5 gr ağırlık ölçümü tartımlarında da (biriktirme öncesi ve sonrası) bu sonuçlar değerlendirilmiştir. Biriktirme sonrasındaki ağırlık ölçümleri (çalışma elektrotu boş ağırlık ve biriktirme sonrası ağırlık) ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektroskopi) ile elemental analizlerdeki Zn miktarları ve galvanostatik tarama eğrilerinde potansiyeldeki artışlar ve zamana karşı sabitlikler değerlendirilmek suretiyle akım yoğunluğunun ve sürenin artırılması üzerinden iş paketi bu raporda geliştirilmiştir. 90 sn. sürenin başarılı akım yoğunlukları Üzerinden değerlendirilmesi amacıyla; 90 sn. de 12,5 mA/$cm^2$ akım yoğunluğunda 3 nolu numune; yine 90 sn.de ise 25 mA/$cm^2$ akım

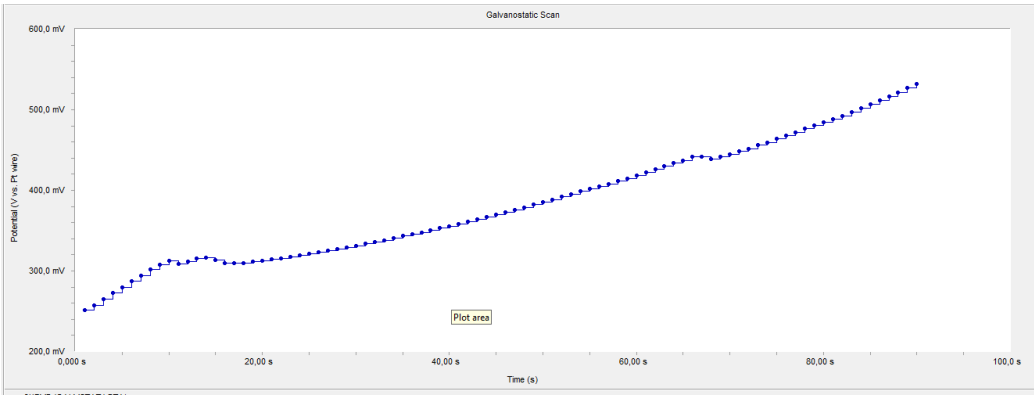
yoğunluğunda 4 nolu numuneye ilişkin kaplama sonrası görüntüler Şekil 4.4 de ve galvanostatik tarama eğrileri ise Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da verilmiştir.




**Şekil 4. 4** Katot elektrot hazırlama 1.aşama



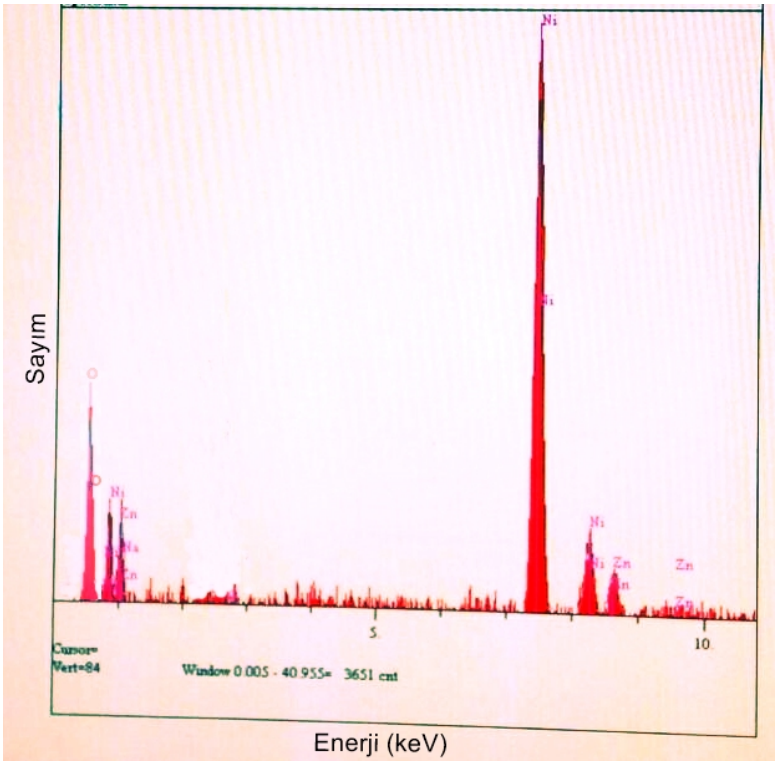

**Şekil 4. 5** Galvanostatik taramada zamana karşı potansiyeldeki değişim (12,5 ma.$cm^{-2}$ sabit akım yoğunluğunda her 1 sn de kayıt ile) (3 nolu numune)

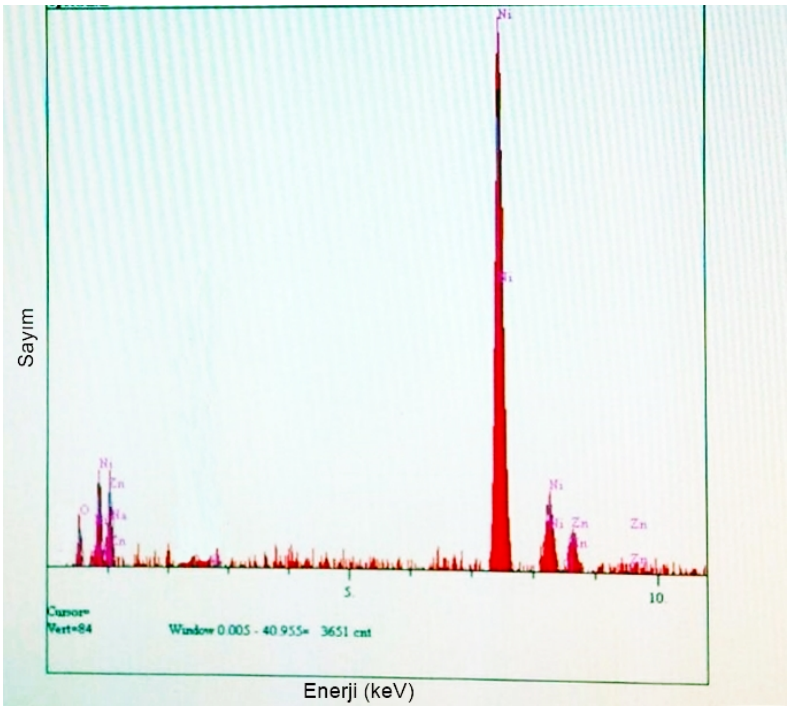



**Şekil 4. 6** Galvanostatik taramada zamana karşı potansiyeldeki değişim (25 ma.cm$^{-2}$ sabit akım yoğunluğunda her 1 sn de kayıt ile) (4 nolu numune)

3 ve 4 nolu numunelere ait eğriler incelendiğinde biriktirme zamanına göre potensiyeldeki değişim ve farklı rejimler(step) göze çarpmaktadır. Potansiyelde yüksek eğim ile artışlar çekirdeklenmeye ve oksitlenmeye paraleldir. Potansiyeldeki sabitleşmeyle birlikte çekirdeklenen kristaller köpük altlık gözenekleri içerisine doğru büyümekte ve tekrardan potensiyelin artışa geçmeye başladığı noktada gözenek içerisine büyüme tamamlanarak yeniden yüzeyden kristallenmenin başladığı düşünülmektedir. 4 numaralı numunede kristallenme olarak nitelendirilebilecek olan ve potansiyelin sabit kaldığı süreler daha fazladır. Dolayısıyla aynı süre zarfında (90 sn.) daha düşük potansiyel değerine ulaşıldığından bu akım yoğunluğunda sürenin daha da artırılabileceği ve oksitlenmenin daha düşük düzeylerde gerçekleştiği de EDS sonuçlarından görülmüştür. 3 nolunumunede anodik akım yoğunluğu 12,5 $mA/cm^2$ iken eğrinin integre edilmesiyle toplam yük transferi (şarj, q) 4458$mC$ hesaplanılmış iken ;4 nolu numunede aynı sürede akım yoğunluğu 25 $mA/cm^2$iken toplam yük transferi (q) 2233 $mC$ bulunmuştur. Akım yoğunluğu azaldıkça şarjdaki bu artış daha fazla oksidasyon ile de ilişkilendirilmekte ve kristallenme potansiyelleri düşük akımda yoğunluğunda daha yüksektir. Dolayısıyla aynı süreler için daha yüksek potansiyel değerlere geçildiğinde çekirdeklendirilebilirlik (kristallendirilebilirlik) daha olumsuz gözükmektedir. Elde edilen elektrotlar saf su ile yıkandıktan sonra;

fiziksel bağlı suyun uzaklaştırılması amacıyla 100 °C ye ısıtıldıktan sonra vakumda yarım saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra ağırlıkları 10-5 $g$ hassasiyetli terazide ölçülerek kullanılan akım toplayıcı altlık malzemenin başlangıç ağırlığı ile son ağırlığı arasındaki farktan oluşturulan elektro aktif malzeme kütleleri ölçülmüştür. 3 nolu numunedeki biriktirmede fazla oksitlenme nedeniyle elektrot aşınmış ve bu nedenle kaplama ağırlığı sağlıksız olduğundan 4 nolubiriktirme üzerinden devam edilerek katot elektrot 1.aşama malzemesi 1,5 $mg$ olarak ölçülmüştür. Enerji Dağılımlı Spektrosopi yöntemiyle alan üzerinden elde edilen spektrumlar Şekil 4.7 de; elementel analiz sonuçları ise Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 sırasıyla 3 ve 4 nolu numuneler için verilmiştir.






**Şekil 4. 7** Sırasıyla 3 ve 4 nolu numuneler için eds spektrumları

4 nolu numunede artan süre ile birlikte Zn' den kaynaklı spektrum şiddetlerinde artış görülmekteyken oksitli bileşiklerden kaynaklı O spektrum şiddeti azaldığından olumludur.

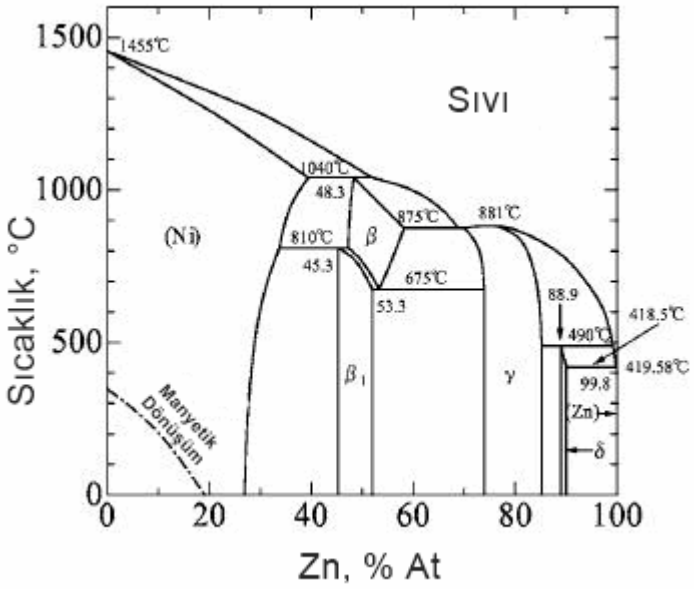
**Tablo 4. 1** EDS spektrumlarına göre 3 nolu numune için elementel analiz sonuçları

| Element | % Ağırlıkça | % Atomik |
|---|---|---|
| O | 9,953 | 28,930 |
| Ni | 86,578 | 68,604 |
| Zn | 3,469 | 2,466 |

**Tablo 4. 2** EDS spektrumlarına göre 4 nolu numune için elementel analiz sonuçları

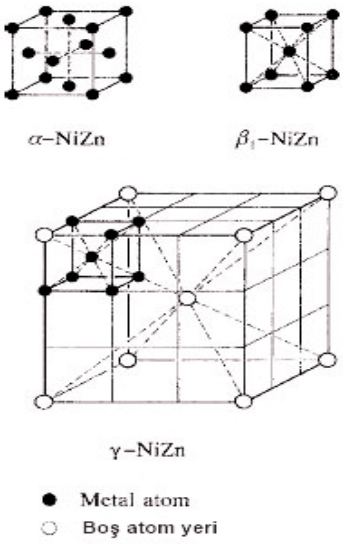
| Element | % Ağırlıkça | % Atomik |
|---|---|---|
| O | 4,037 | 13,512 |
| Ni | 84,127 | 76,836 |
| Zn | 11,834 | 9,651 |

Elementel analiz sonuçlarından 4 nolu numune için; 1,5 $mg$ biriktirme ağırlığı kaplama alanı olan 1 $cm^2$ alana Nikel, Çinko ve Oksijen için ağırlıkça oranlarından yoğunlukları olarak dağıtıldığında; film kalınlığı Ni ve Zn toplamı için yaklaşık 1800 nm olarak hesaplanabilmektedir. Dolayısıyla elektrokimyasal biriktirme parametreleri süre ve stepler üzerinden geliştirilebilir. Şekil 4.8 deNi-Zn ikili faz diyagramı incelendiğinde;




**Şekil 4. 8** Ni-Zn ikili faz diyagramı (Massalski, 1990)

Şekil 4.8'deki Ni-Zn ikili faz diyagramı incelendiğinde; nikel ve çinko çeşitli alaşım türleri oluşturur. Ni-Zn sisteminin faz diyagramında α -NiZn alaşımı 450 ° C'de %0-27 atom Zn içeriğine kadar dengelidir. $\beta_1$-NiZn, yaklaşık 1: 1 oranında bir bileşiktir ve $\beta_1$-NiZn, %74-85 atom Zn içeriğinde mevcuttur. Yaklaşık %89 atomik gibi yüksek Zn içeriğinde ise küçük bir δ-NiZn bölgesi vardır. $\alpha$-, $\beta_1$- ve $\beta_1$-NiZn alaşımlarına deneysel olarak rastlanmıştır. (Massalski, 1990) Şekil 4.9 da ise bu üç Kristal yapıya ait birim hücreler görülmektedir.



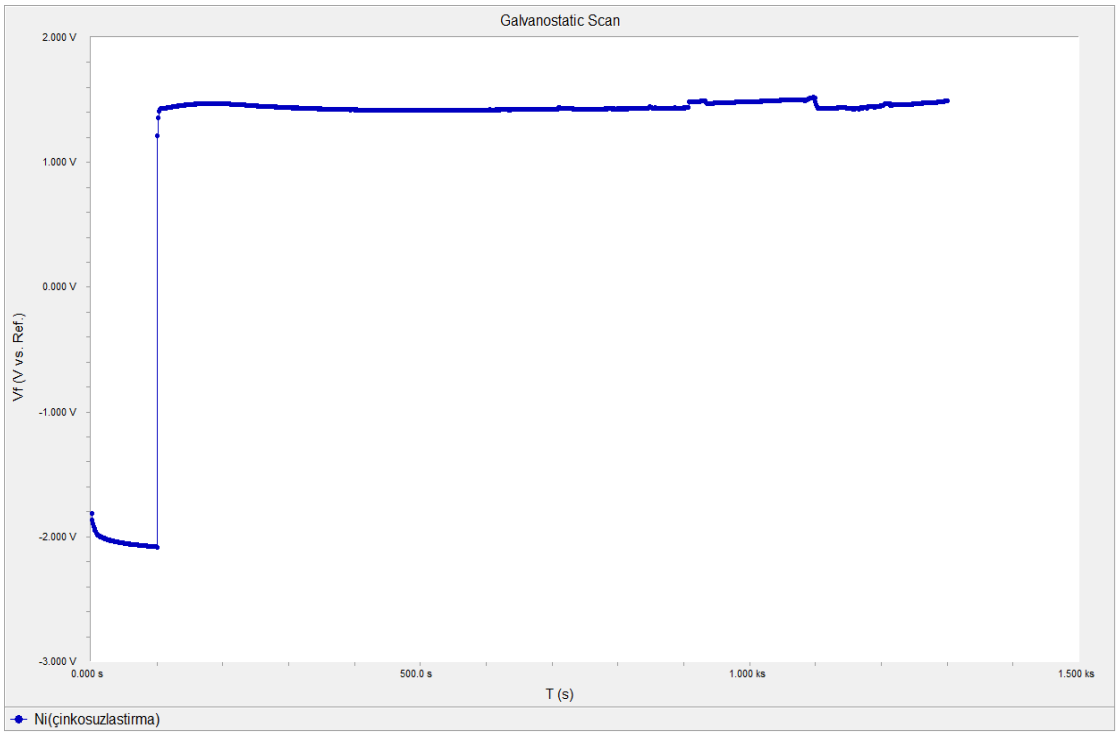

**Şekil 4. 9** $a$, $\beta_1$- ve $\beta_1$ -NiZn kristal yapıları

α-NiZn, kübik yüzey merkezli (KYM) kristal yapıya sahiptir ($a_0$= 3,53-3,59 Å) ve metalik nikele benzerdir. ($a_0$ = 3,5238 Å). Ni ve Zn atomları rastgele pozisyon alırlar. Dolayısıyla bu faz kafes parametresi açısından çok da bir değişim sağlamamaktadır. $\beta_1$-NiZn'ın sahip olduğu hacim merkezli tetragonal yapıda ise; ($a_0$ = 2,73 − 2,76 Å, $c_0$= 3,17 − 3,22 Å) Ni ve Zn atomları birbirlerine en yakın komşu pozisyonlarda yer alırlar. $\beta_1$-NiZn' nin kübik hacim merkezli yapısı biraz karmaşıktır ($a_0$ = 8,89 − 8,90 Å): Birim hücre 3x 3 x 3 (27) hacim merkezli küpten oluşurken birim hücrenin köşeleri ve merkezi boş atom yerleridir ve kalan atomlar hücrenin stabilizasyonu için hafifçe yer değiştirmişlerdir. Ni ve Zn atomları rastgele dağılmaktadır. Dolayısıyla α-NiZn alaşımında saf Nikel kafesine göre Ni atomları arası mesafe pek değişmediğinden; $\beta_1$-NiZn kristalinin oluşturulmasına yönelik çözündürülen Zn atomlarının artırılması ve $\beta_1$-NiZn

oluşturulması suretiyle boş atom yerlerinin; İP8' de çinkosuzlandırma ile yapılmak istenen Kristal kafesteki boş atom yerleri olarak da değerlendirilmiştir. Böylelikle elektrottan elektrolitik çalışma ortamında iyon difüzyonu açısından daha fazla faydalanılmıştır.

## 4.3 Nikel Elektrotun Çinkosuzlaştırılması

0,3 M çinko sülfat hepta hidrat; 0,71 M nikel sülfat hepta hidrat; 0,25 M nikel klorür hekzahidrat ve 1 M sodyum klorür çözeltisi saf suda hazırlanmıştır. Çözelti 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ağırlıkça %0,2 yüzey aktif madde katılmıştır. 2 cm2 yüzey alana sahip Pt elektrot anot elektrot olarak, 1 cm2 yüzey alanı açıkta kalan nikel köpük ise kaplanacak altlık olarak kullanılmıştır. 50 mA.cm-2 katodik akım yoğunluğunda 30 sn süre ile elektrikle biriktirme yapılmıştır. Saf suyla yıkandıktan sonra 1 M KCl çözeltisi içerisinde 25mA.cm-2 akım yoğunluğunda doğru akım güç kaynağı kullanılarak 4 saat süre ile Znalaşımsızlandırma yapılmıştır. Düşük potansiyel aralıkta Zn atomları Ni den daha soy davranır, dolayısıyla öncelikle nikel çözünür. Geriye nanogözenekliZn iskelet kalır. Yüksek potansiyellerde ise NiO yüzey filminin oluşumu ile Ni çözünmesini engellenmiş olur. Dolayısıyla Ni pasifleşir. Yani yüksek potansiyel aralığında daha soy olan Zn atomları alaşımdan ayrılır ve np-Ni bu aralıkta elde edillir. Elde edilen elektrotlar fiziksel bağlı suyun uzaklaştırılması amacıyla 100 °C ye ısıtıldıktan sonra vakumda 2 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra ağırlıkları 10-5 *g* hassasiyetli terazide ölçülerek kullanılan akım toplayıcı altlık malzemenin başlangıç ağırlığı ile son ağırlığı arasındaki farktan oluşturulan elektro aktif malzeme kütlesi hesaplanmıştır. Kütlenin tayini kütlesel özgül kapasitansınhesaplanılmasında önemlidir.



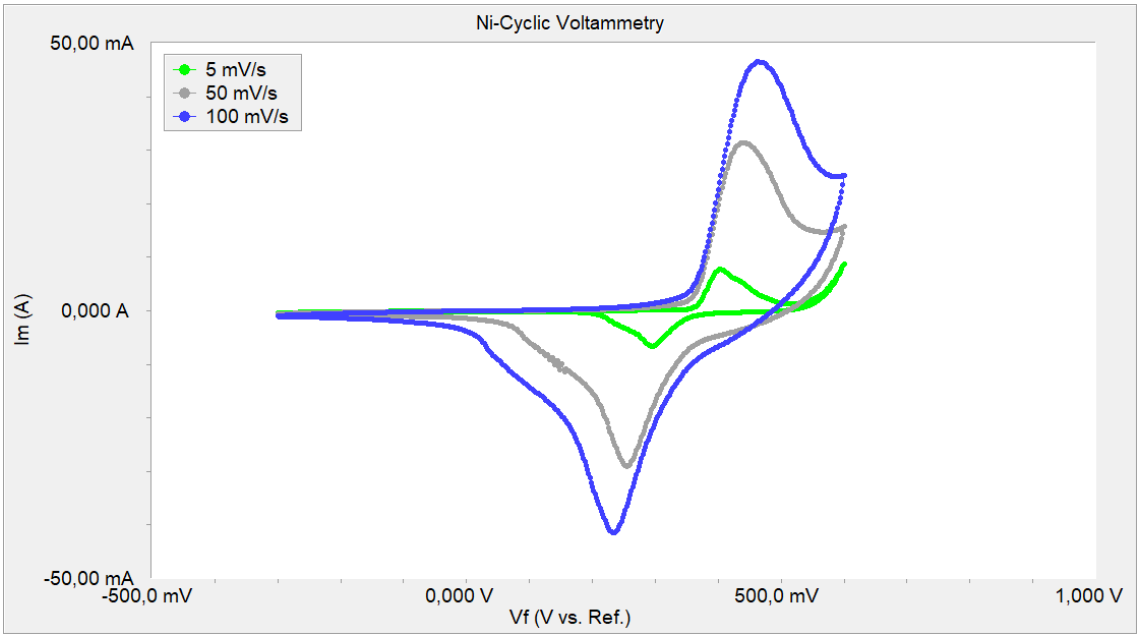

**Şekil 4. 10** Sabit akım yoğunluğunda nikel elektrotu çinkosuzlaştırma

# 5

# BULGULAR VE TARTIŞMA

## 5.1 CV Döngüleri

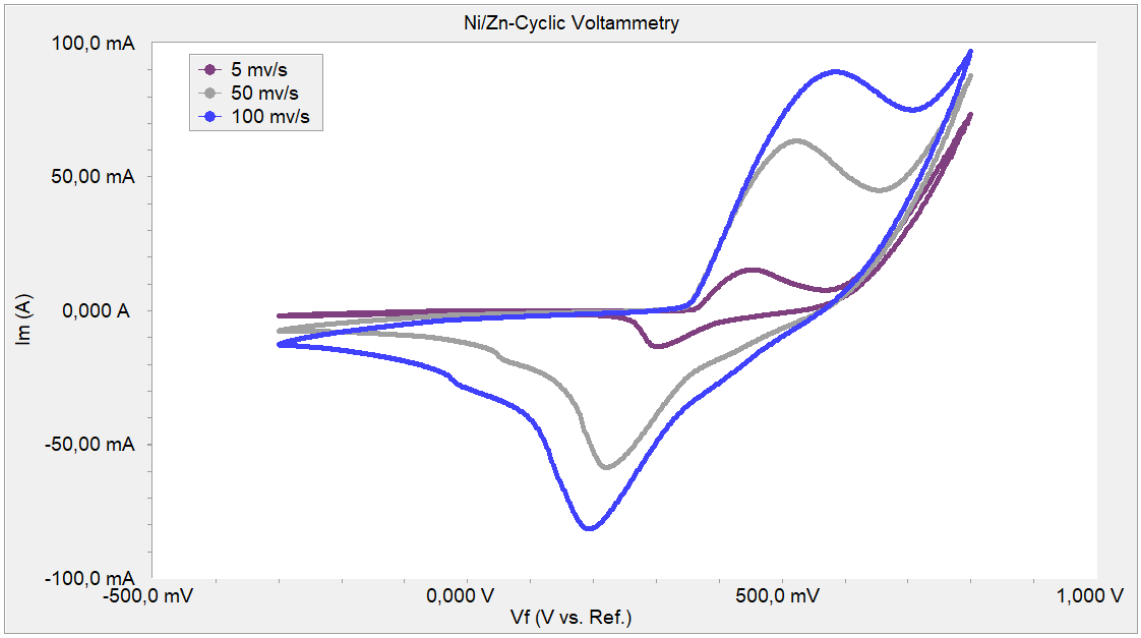
Elektrokimyasal ölçümler için başlangıçta en sade elektrottan başlayarak hedef katot elektrota doğru yani Nikel, Nikel-Çinko, Nikel-Çinkosuz; katot ve bakır, anot elektrotlar için üç elektrot konfigürasyonu 6M KOH elektroliz içinde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise asimetrik süperkapasitörü (Katot/Anot) ikili elektrot sistemi kullanarak aynı analizler yapılmış olup üçlü elektrot sistemi ile mukayese etme imkânı oluşmuştur.




**Şekil 5. 1** Gözenekli nikel köpük elektrotun (5, 50 ve 100) mv/s tarama hızlarında akım değerlerinin gerilime göre değişimini gösteren cv grafiği

Şekil 5.1 elektrot düzeneğinin üçlü elektrot sistemi kullanılarak (-0,3-0,7) V aralığında, 6 M KOH elektrolit içinde farklı tarama hızlarındaki (5, 50 ve 100)

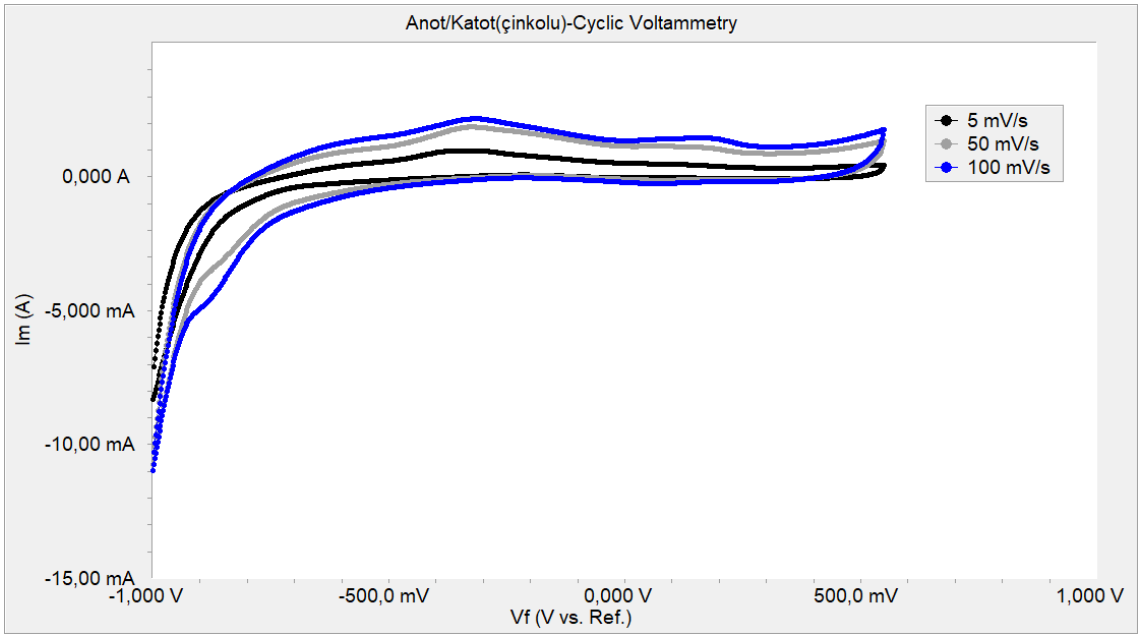
mV/s Nikel (Ni) elektrotun tipik dönüşümlü voltametri (CV) eğrilerini göstermektedir




**Şekil 5. 2** Gözenekli nikel-çinko (ni-zn) köpük elektrotun (5, 50, ve 100) mv/s tarama hızlarında akım değerlerinin gerilime göre değişimini gösteren cv grafiği

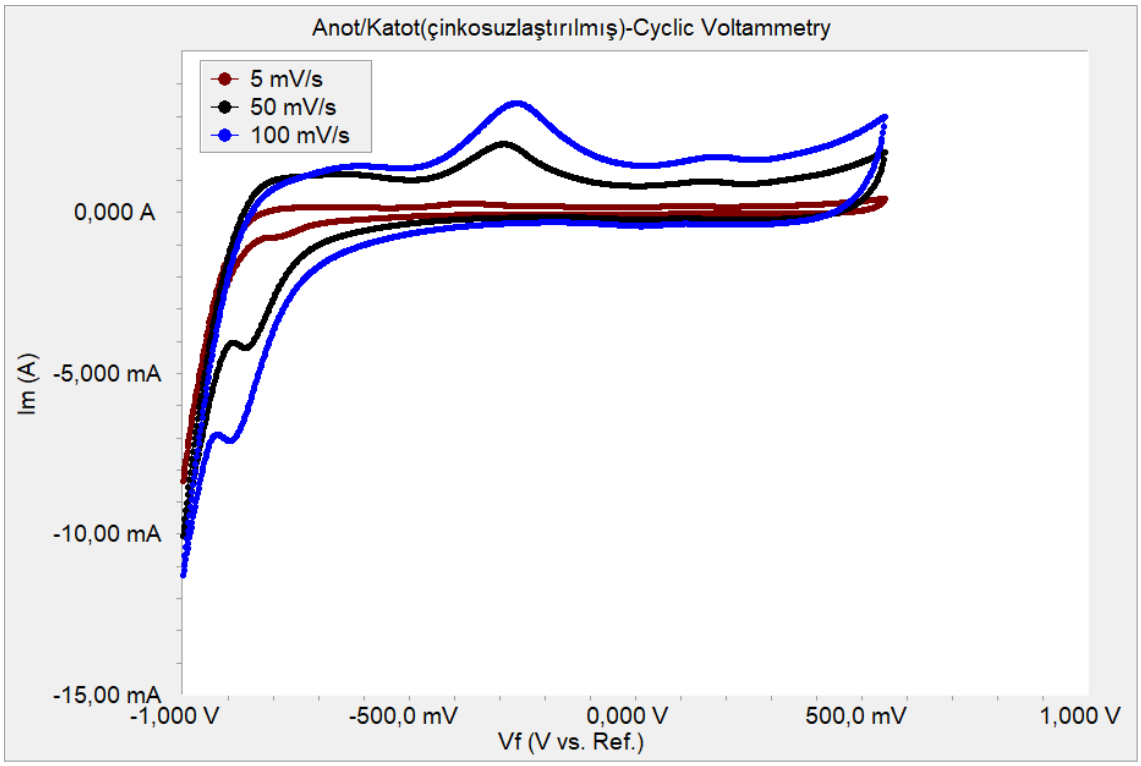
Daha sonra ise, üçlü elektrot sistemi kullanılarak, yine 6M KOH içinde üzerinde Zn biriktirilmiş katot (Ni-Zn) elektrotun, platine karşı CV eğrisi, (-0,9-0,8) V aralığında değerlendirilmiştir. Şekil 5.1 ve 5.2 CV eğrileri incelendiğinde eğrilerin dikdörtgen şeklinden saptıkları görülmektedir. Pikler pseudokapasitansın kendi özelliğinden kaynaklanan redoks tepkimelerinin bir sonucudur (Martinez-Alvarez O. ve Miranda-Hernandez, 2009). Bu eğrilere bakıldığında Şekil 5.2'de çinkoluKatotun (Ni-Zn) (-0,3-0,8) V hem potansiyel aralığı hem de akım değerlerinin sadece nikel (Ni) (-0,3-0,7) $V$ elektrota göre daha büyük değerlere ulaştığı açıkça görülmektedir. Buda Ni-Zn alaşımlı elektrotun daha yüksek kapasitanslara sahip olduğunu göstermektedir. Tüm CV eğrilerinde yavaş tarama hızlarında potansiyel ($V$) ve akım yoğunlukları ($A/g$) yüksek tarama hızlarına göre daha dar çıkmıştır. Bu bölgelerin büyüklüğüne göre de belirlenen kapasitans

değerleri için Galvanostatik şarj-deşarj grafiklerinde kullanılan potansiyel limitleri yavaş tarama hızlarındaki (5 $mV/s$) CV eğrilerine bakılarak elde edilmiştir.

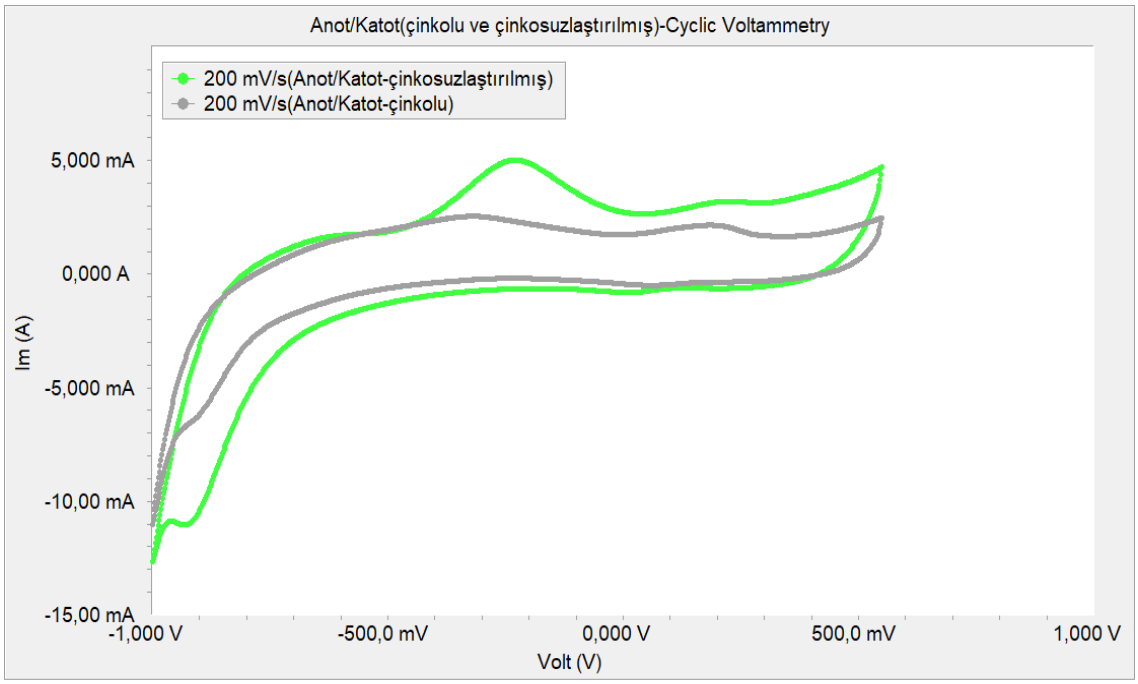



**Şekil 5. 3** Anot veanot/ni-zn elektrotlarının (5, 50 ve 100) $mV/s$ tarama hızlarında akım değerlerinin gerilime göre değişimini gösteren cv grafiği

Şekil 5.3 'te üçlü elektrot sistemi kullanılarak tek başına anot elektrotun platine karşı ve ikili elektrot sistemi kullanarak Anot elektrotun, üzerinde çinko biriktirilmiş katota elektrota karşı (5, 50 ve 100)$mV/s$ tarama hızlarındaki CV eğrileri görülmektedir.




**Şekil 5. 4** Anot ve anot/ni-zn(çinkosuzlaştırılmış) elektrotlarının (5, 50 ve 100) $mV/s$ tarama hızlarında akım değerlerinin gerilime göre değişimini gösteren cv grafiği



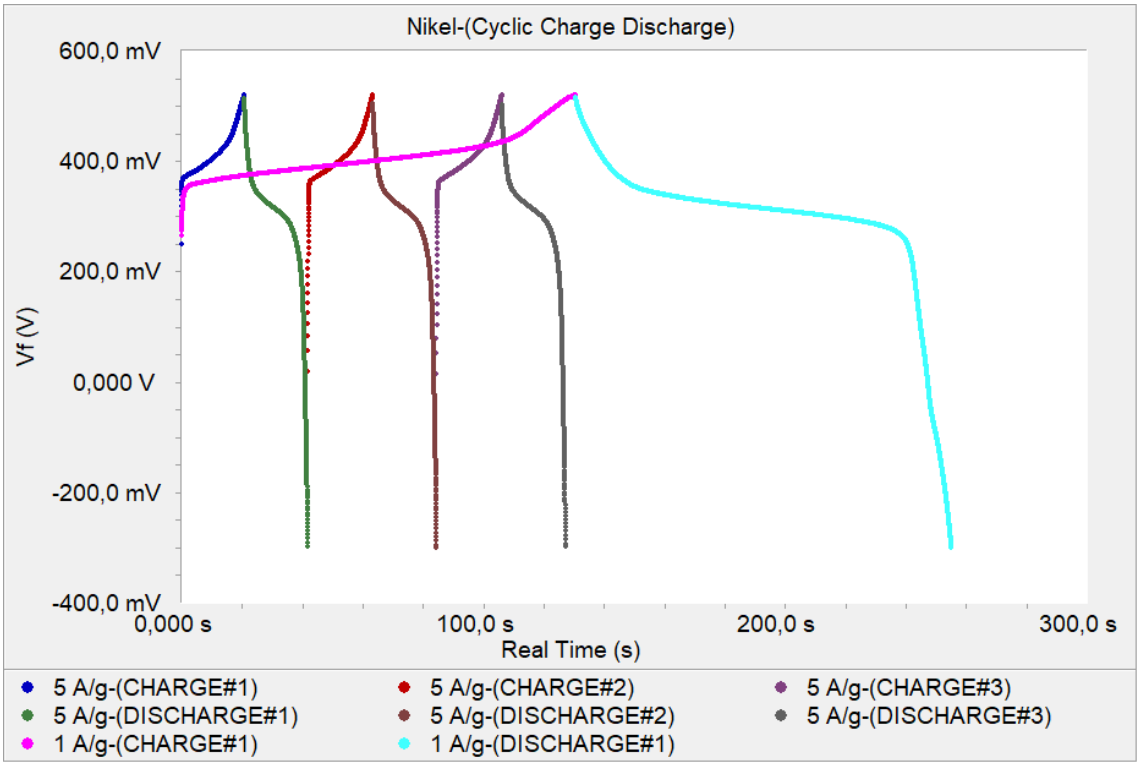

**Şekil 5. 5** (Anot/Katot-Çinkolu) (200) $mV/s$ ve (Anot/Katot-Çinkosuz) elektrotlarının 200 $mV/s$tarama hızlarındaki akım değerlerini gerilime göre değişimini gösteren cv grafiği

Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5 birlikte değerlendirildiğinde, Anot/Katot elektrotun hızlı tarama durumunda CV eğrisinin daha fazla genişlediği gözlenirken, 200$mV/s$ de deki çinkosuzlaştırılmış katotun, çinkolu katota göre daha büyük akımlara giderek daha geniş bir alanı kapsadığı açıkça görülmektedir. Ayrıca bakır elektrotlu sistemin Bakırlı olmayan Ni-Znli ve Ni-Zn (Çinkosuzlu) sistemin akım aralığından daha büyük olduğu ve negatif akımlara doğru uzandığı görülmektedir. Bu da çinkodan arındırılmış gözenekli bölgelere ilave iyon girişinin olmasını sağlayarak elektrotun yüzey alanının daha da genişlediğinin önemli bir göstergesidir.

## 5.2 Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi, süperkapasitör hücresinin kapsitif performanslarının değerlendirilmesi için imkân tanıyan bir yöntemdir (Pyun vd., 2012). Çalışmanın bu kısmında CV eğrilerinde olduğu gibi üç elektrotlu sistemde Nikel (Ni), Nikel-Çinko (Ni-Zn), Çinkosuzlaştırılmış Nikel katot, Anot ve bu elektrolara karşıt elektrot olarak ise Platin kullanılmıştır. Daha sonra ise yine 6M

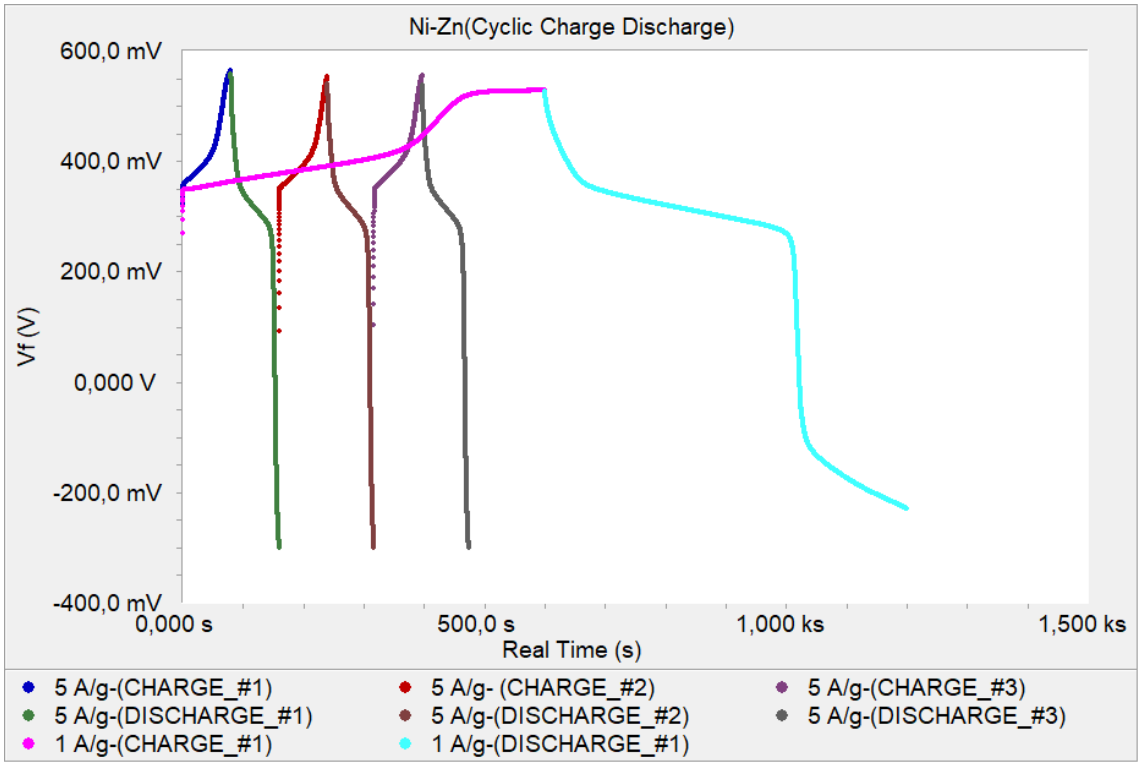
KOH içinde Ni-Zn ile Çinkodan arındırılmış Katotun, Anotla beraber olarak ikili elektrot sistemi kullanılarak şarj-deşarj eğrileri ve son olarak katot/anot aygıt sistemi için farklı akım yoğunluklarında ve potansiyel aralıklarında çizilmiştir.




**Şekil 5. 6** Nikel elektrotun 1 ve 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri

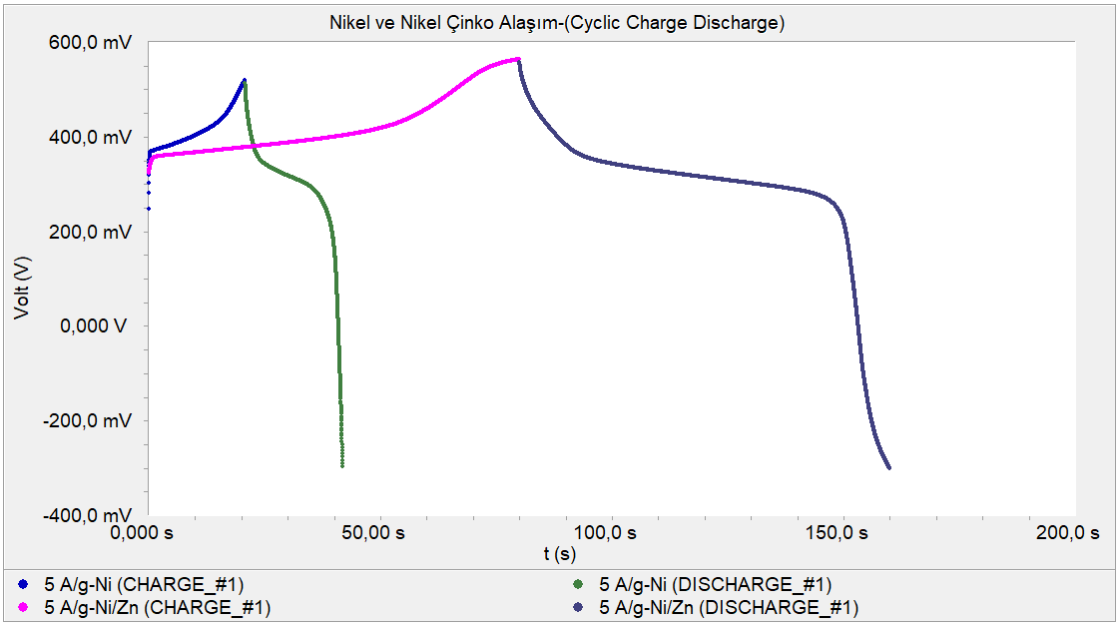
Şekil 5.6' da çalışma elektrotu olarak gözenekli Nikel ve karşıt elektrot olarak ise platin kullanılarak galvanostatik şarj-deşarj yöntemiyle sabit akımda potansiyel aralığının süreye bağlı değişimleri görülmektedir. Bu eğrilerdeki potansiyelin süreye bağlı olarak ilk artışın olduğu kısım şarj durumunu gösterirken, azalmanın olduğu kısım ise deşarj durumunu göstermektedir. Nikel elektrotun bu değişimleri $1A/g$ ve $5A/g$ akım yoğunluklarında ve -0,3-0,5$V$ potansiyel limitlerinde izlenmiş olup şekilden de görüldüğü gibi hızlı akım yoğunluğunda şarj ve deşarj durumları çok daha kısa sürede tamamlanmakla birlikte yavaş akım yoğunlukları daha uzun sürede şarj ve deşarj olmaktadır (Arbizzani vd. 1996). Bu durum Nikel elektrotun hızlı akım yoğunlukları süperkapasitör, yavaş akım yoğunluklarında ise pseudokapasitans özellikte olduğunu göstermektedir. Çünkü ideal bir süper kapasitörde Şarj ve deşarj eğrilerinin testere ucu şeklinde üçgen yapılarda olması

beklenirken bizim elektrotumuzda yüzeydeki iyonlarında indirgenip yükseltgenmesi sonucu oluşan ilave kapasitif davranışı yavaş akım yoğunluklarında bu üçgenimsi yapının bozulmasına sebep olmaktadır.



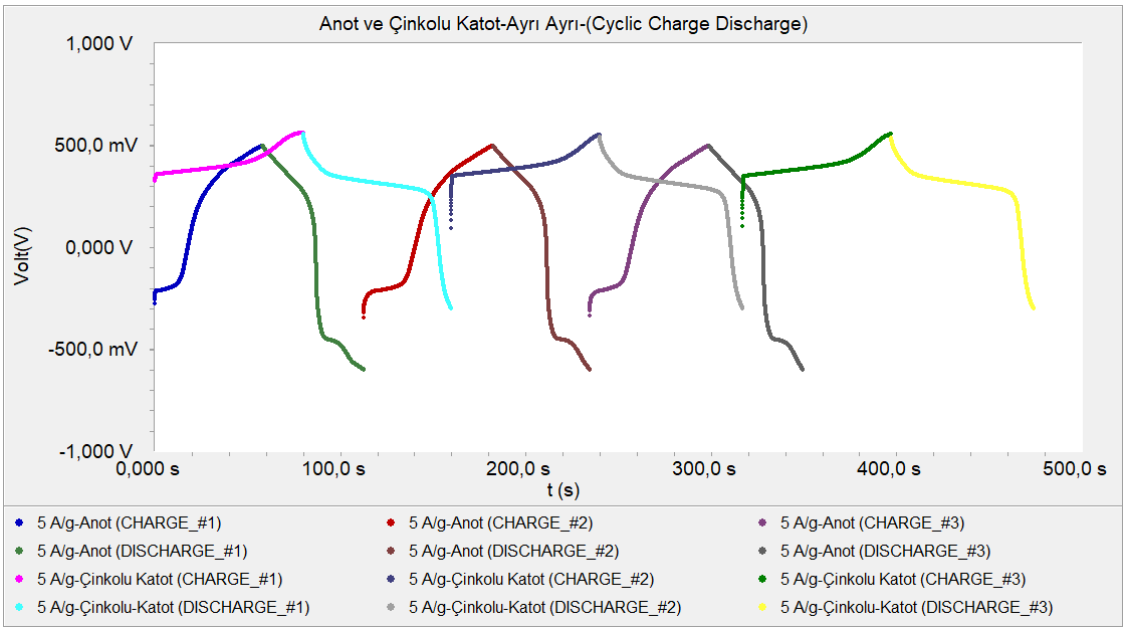

**Şekil 5. 7** Ni-Zn elektrotun 1 ve 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri

Yine Şekil 5.7'deNikel elektrotun üzerinde Çinko biriktirilerek oluşturduğumuz Ni-Zn elektrotun şarj-deşarj eğrileri görülmektedir. Sadece Nikel elektrotun olduğu durumdaki (GCD) eğrilerine göre bu döngüde dikkati çeken ilk özellik ise şarj ve deşarj olma süreleriniz daha uzun olmasıdır. Yine bir başka durum ise hedeflenen potansiyel limitlerine daha geç ulaşılmasından dolayı özellikle şarj durumunda eğrinin satürasyona gelmesini gözlemlemek mümkün olmuştur.



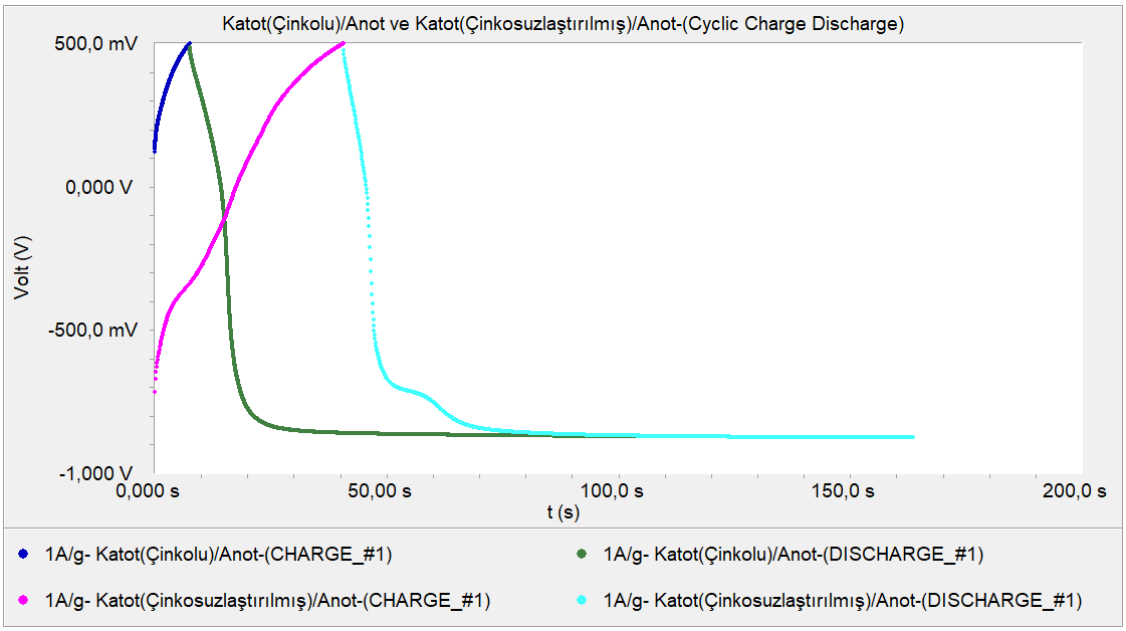

**Şekil 5. 4** Nikel ve Ni-Znelektrotun 5 a.g$^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri

Şekil 5.7'de ise Ni ve Ni-zn elektrotlarının 5 $A/g$ akım yoğunluğunda üst üste çizilmiş grafiğinde Ni-Zn elektrotun ciddi bir fark oluşturduğu görülmektedir. Potansiyel limitlerine hem şarj hem de deşarj durumu için daha geç sürelerde ulaşılmıştır. Buda enerji yoğunluğunun Nikele göre daha yüksek olduğunun bir göstergesidir.



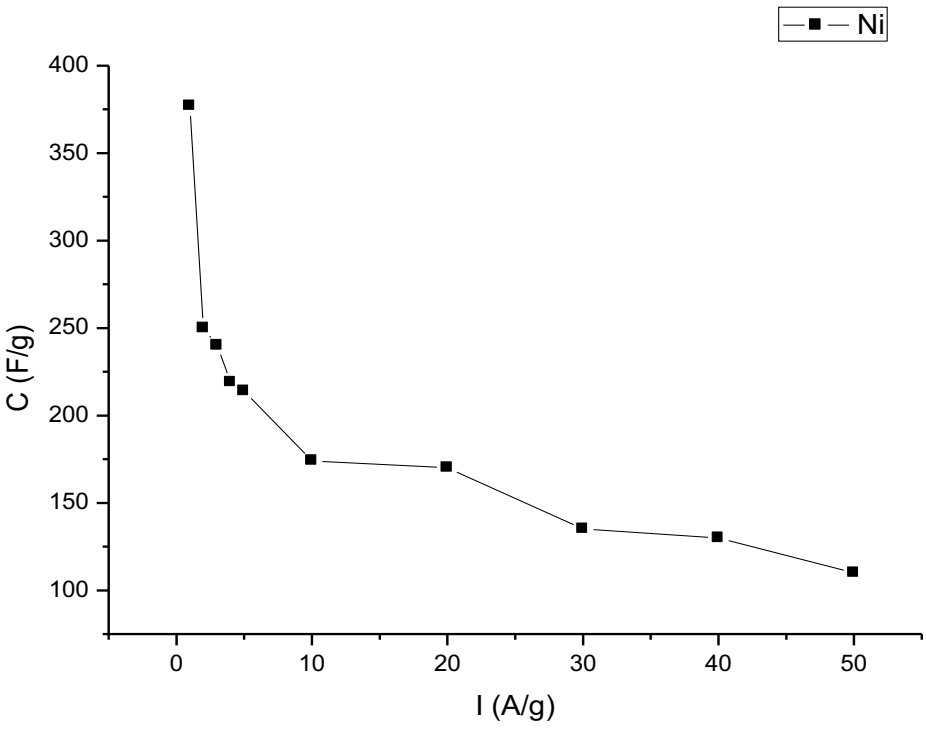

**Şekil 5. 5** Anot ve Ni-Znelektrotlarının 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri

Şekil 5.8'de Ni-Zn ve Anotun tek başına kullanıldıklarında ve 5 $A/g$ akım yoğunluğundaki GCD eğrilerinin üst üste çizilmiş durumu görülmektedir. Bu eğri üzerinde de Ni-Zn nin, Anota göre daha uzun sürede şarj ve deşarj olduğu görülmektedir.



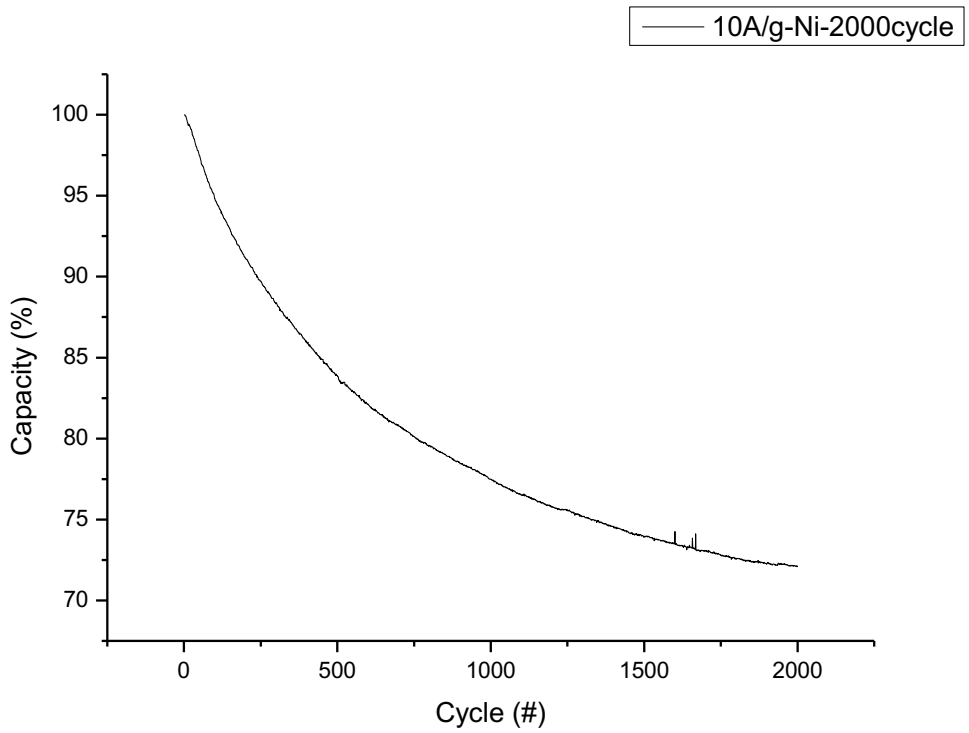

**Şekil 5. 6** Anot/Ni-Zn ve anot/katot elektrotlarının 5 $a.g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri

Şekil 5.9'da 1 $A/g$ akım yoğunluğunda Anot ve Katotun (Çinkolu ve Çinkosuzlaştırılmış) birarada olduğu durumdaki GCD eğrisi görülmektedir. Yine bu grafikte hedefimiz doğrultusunda oluşturduğumuz Anot/Katot elektrotun (Aygıt), Ni-Zn dekine göre daha uzun bir sürede şarj ve deşarj olduğu görülmektedir.



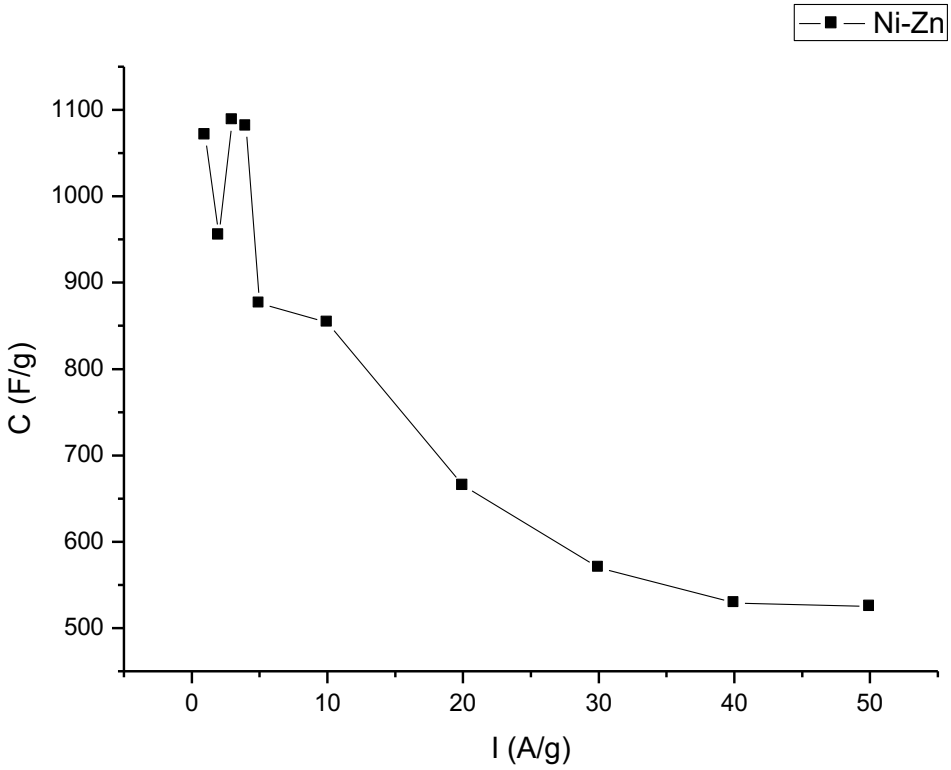

**Şekil 5. 7** Nikel elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi

Şekil 5.10'da GCD eğrilerinden elde ettiğimiz Nikel elektrotun farklı akım yoğunluklarında (1,2,3,4,5,10,20,40 ve 50) A/g spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. En yavaş akım yoğunluğunda yani 1A/g için bu değer 377 $F/g$ iken 10 $A/g$ de 174 $F/g$ dır.



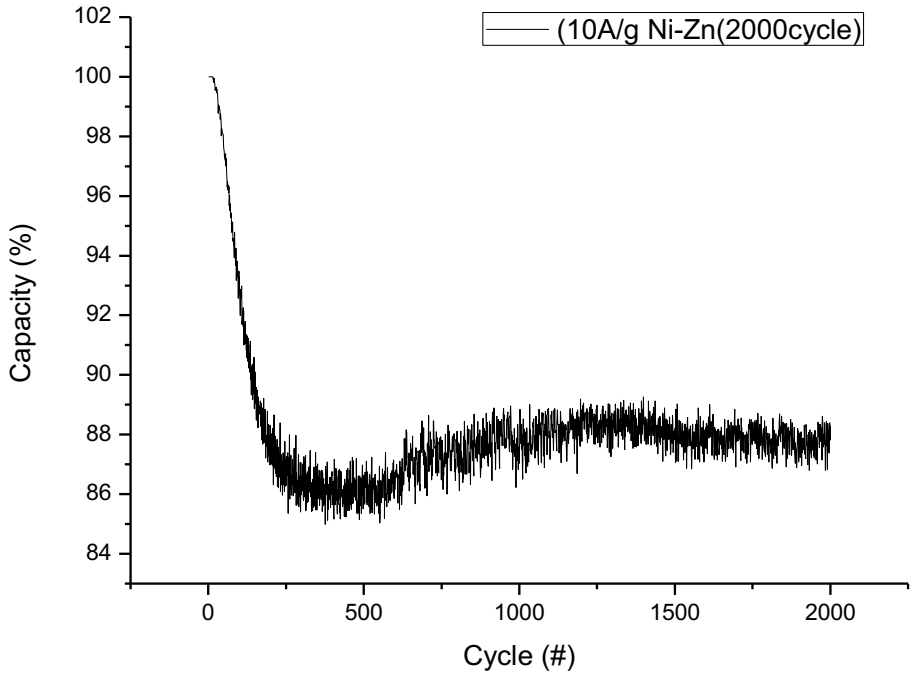

**Şekil 5. 8** Nikel elektrotun 10 a.$g^{-1}$ akım yoğunluğunda kapasitif kararlılık değişimi

10 $A/g$ akım yoğunluğundaki hesaplanan 174 $F/g$ değerindeki spesifik kapasitans için bu elektrotun 2000 defa şarj-deşarj edilmesiyle oluşan kapasitansın yüzdelik değişiminin grafiği Şekil 5.11'de görülmektedir. 2000 defadan sonra bu elektrotun kapasitansı%70lere düşmektedir.



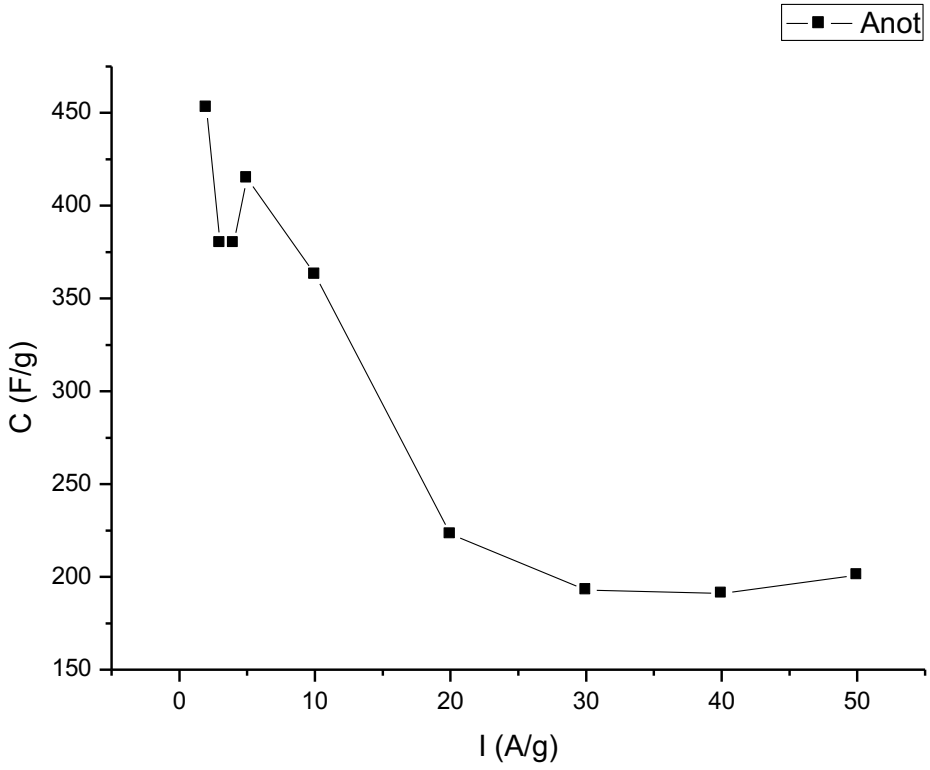

**Şekil 5. 9** Ni-Zn elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi

Şekil 5.12'de ise Ni-Zn elektrotun 10 $A/g$ da spesifik kapasitansı 854 $F/g$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer ise Nikel elektrota göre yaklaşık 5 kat daha büyüktür.




**Şekil 5. 10** Ni-Zn elektrotun 10a. $g^{-1}$ akım yoğunluğunda kapasitif karalılık değişimi

Şekil 5.13'te aynı akım yoğunluğunda Nikel elektrota göre 5 kat daha büyük kapasitansa sahip Ni-Zn elektrotun şarj-deşarj kararlığı yine aynı akım yoğunluğu olan 10 $A/g$ da 2000 defa şarj-deşarj için test edilmiştir. 2000 defa şarj deşarjdan sonra bile kapasitansı yaklaşık %88 e düşmüştür ki bu oran tek başına Nikel dekine göre bile oldukça yüksektir.

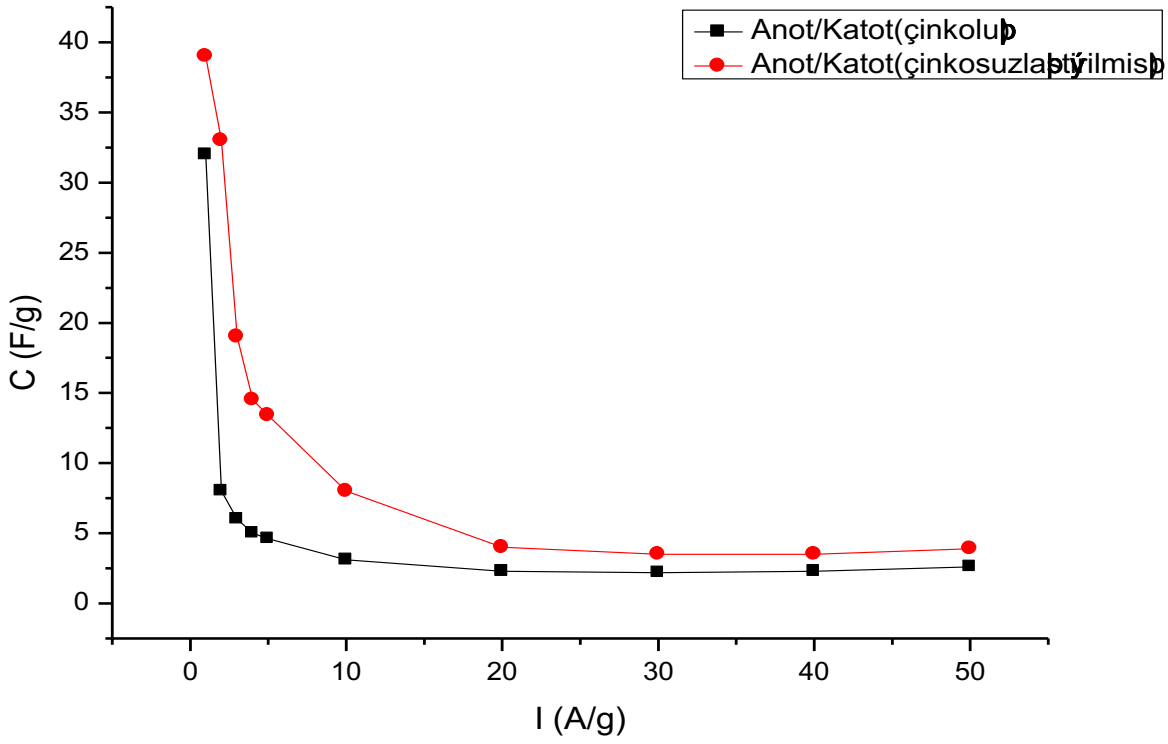



**Şekil 5. 11** Anot elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi

Şekil 5.14'te Anot elektrotun spesifik kapasitansının 1,2,3,4,5,10,20,40 ve 50 $A/g$ akım yoğunluklarında ki kapasitans değerleri görülmektedir. 10 A/g deki spesifik kapasitans değeri ise 363 $F/g$ olarak görülmektedir. Bu değer aynı akım yoğunluğundaki Ni elektrotun spesifik kapasitans değerinden 2 katından daha büyüktür. Bu çalışmanın dışında literatürdeki bazı çalışmalar ile mukayese yapabilmek amacıyla Üçlü elektrot konfügürasyonu kullanılarak ve çalışma elektrotu olarak metal oksit tabanlı olan elektrotların kullanılmasıyla elde edilen spesifikkapasitansdeğerleri Tablo 5.1'de sunulmuştur.

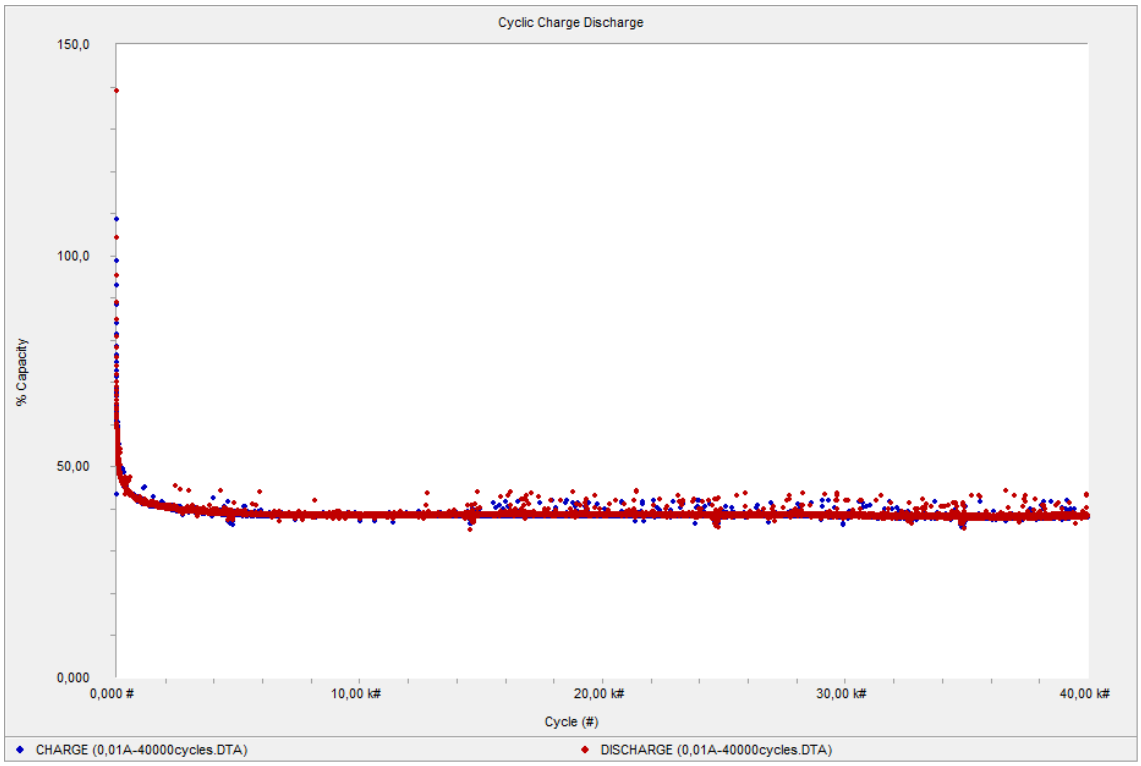
**Tablo 5. 1** Üçlü elektrot sistemi ile kullanılan metal oksit elektrotların Spesifik kapasitans değerleri (Feng vd., 2014; Zhang vd., 2009; Wang vd., 2011)

| **Elektrot Malzemesi** | **Spesifik Kapasitans (F/g)** |
|---|---|
| $RuO_2.H_2O$ | 650 |
| $RuO_2$ / AC | 1000 |
| $MnO_2$ nanotüp | 320 |
| 2 boyutlu $MnO_2$ | 774 |
| Mn / $MnO_2$ çekirdek-kabuk (core-shell) nanoyapı | 1100 - 1200 |
| 3 boyutlu $Co_3O_4$ nanoyapılar | 781 |
| Köpük nikel üzerine $Ni_{0.61}Co_{0.39}$ oksit | 1523 |
| $Co_3O_4$ / $MnO_2$ core-shell nanoteller | 480 |
| $V_2O_5$ | 262 |
| $V_2O_5$ / CNT | 947 |
| $Ni(OH)_2$ | 578 |
| NiO nano çiçek (nanoflowers) | 480 |
| $NiCo_2O_4$ nanoteller | 1118 |
| NiO çok kabuklu nanoküreler | 612 |
| β-$Ni(OH)_2$ / GO / CNT | 1815 |
| $TiO_2$ nanotüp üzerinde Ni-Co oksit nanoteller | 2353 |




**Şekil 5.12** Anot/Ni-Znve anot/katot elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri değişimi

Şekil 5.15'te ise anot ve katotu (çinkolu ve çinkosuz) kullanarak oluşturduğumuz aygıtın 2,3,4,5,10,20,40 ve 50 $A/g$ akım yoğunluklarında ki spesifik kapasitans değerleri üst üste çizilmiştir. Bu grafikte çinkosuzlaştırılmış Ni elektrotun kapasitansının daha yüksek çıktığı görülmektedir. Bu durum çinkodan arındırılan materyalin içindeki gözeneklerin z boyunca da oluştuğunu yani içeriye daha fazla iyon girişinin olduğunun bir göstergesidir.




**Şekil 5. 13** Ni-Zn (Çinkosuz) elektrotun 1 $a.g^{-1}$ akım yoğunluğunda kapasitif karalılık değişimi

Şekil 5.16'da $1A/g$ ve 10 $A/g$ da katot ve anotun birarada olduğu ikili elektrot konfigürasyonu kullanılarak çözelti içindekikapasitif kararlılığı test edilmiştir. 10 $A/g$ akım yoğunluğunda 40.000 defa şarj deşarj olan 6M KOH çözelti içindekikapasitansverimliliği %40 lara düştüğü görülmektedir. İkili elektrot sistemi kullanılarak yapılan kararlılık testinde düşüş aranı çok keskin bir şekilde gözlenmektedir

## 5.3. Güç ve Enerji Yoğunluğu

Bu çalışmadaspesifik enerji-güç değerlerinin literatürde verilen sınır değerler (Peng vd., 2008) içinde kaldığı görülmektedir. 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50) $A/g$ akım yoğunlukları için Spesifik enerji değerleri 0,4-14 $W\ Saat/kg$ ve spesifik güç yoğunluğu değerleri ise 1.8- 35.1 $kW/kg$ olarak hesaplanmıştır. Spesifik enerji değerleri akım yoğunluklarındaki artış ile azalırken, spesifik güç yoğunluk değerleri ise artış göstermektedir. Materyalin yüzeyi üzerindede bir kimyasal reaksiyon oluşması, elektrot materyalinin yüzey alanı enerji depolamayla katkı yapan durumlardan sadece biri olmakla birlikte, enerji ve güç yoğunluklarının

yüksek çıkmasının sebeplerindendir. Ayrıca katot elektrotun üzerindeki çinko giderme işleminden sonra yüzey alanının dahada artması sebebiyle mikro-gözeneklerin elektrolit içindeki iyonlara erişemesi ve makro-gözeneklerin de yüksek yüzey/hacim oranı göstermesi, yüksek spesifik kapasitans değerleriyle sonuçlanmaktadır. Enerji yoğunluğu E ($W\,Saat/kg$),güç yoğunluğu P ($W/kg$) değerleri ise aşağıda verilen bağıntılara göre hesaplanmıştır. (Perera vd., 2013; Peng C, 2013).

$$E = \frac{Cx\Delta V^2}{2} X \frac{1000}{3600} \tag{5.1}$$

$$P = \frac{E}{t_d} X \frac{1000}{3600} \tag{5.2}$$

# 6
# SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

1. Katot ve anot elektrot üretimi gerçekleştirilmiş olup, birçok spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle veriler analiz edilmiştir. Ni-Zn alaşımlar sabit akımda (galvanostatik) tarama tekniği ile NF üzerinde elektrik ile biriktirilmiştir.
2. Elektrot saf suyla yıkandıktan sonra 1 M KCl çözeltisi içerisinde 25 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda doğru akım güç kaynağı kullanılarak 4 saat süre ile Znalaşımsızlandırma yapılmıştır.
3. Sonuçlar EDS spektrumları, CV döngüleri, literatür de yapılan işlemlerin mukayesesi ve kristal yapıları birlikte değerlerindirilerek analiz edilmiştir.
4. Katot ve anot elektrotların karşıt elektrot olan platin elektrota göre ayrı ayrı (tek, tek) elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.
5. Üretilen elektrotlardan katot elektrotun (çinkodan arındırılmış Nikel elektrot) kendisinden daha sade olan özelliklerini mukayese edebilmek için öncelikle üç elektrotlu sistemde platin elektrota karşı kullanılan elektrotlar sırasıyla şu şekildedir: Nikel (Ni), Nikel-Çinko (Ni-Zn) ve son olarak katot elektrotun yüzey alanınını dahada arttırmak için elde ettiğimiz çinkosuzlaştırılmış Nikel; (katot) ve anot elektrot olarak Platin elektrota karşı elektrokimyasal testleri yapılmıştır.
6. Ni-Zn ve Ni-Zn(çinkosuz) elektrotları bakır elektrota karşı da kullanılarak 6M KOH içinde döngüsel voltametri (CV) ve Sabit akımda şarj-deşarj (GCD) ölçümleri yapılmıştır.
7. Tüm analizlerde önce dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri farlı tarama hızlarında çizilmiştir. Bu eğrilere göre belirlenen potansiyel limitleri kullanılarak şarj-deşarj eğrileri biribirinden farklı akım yoğunluklarında ve potansiyel aralıklarında çizilmiştir. Bu grafiklerden hesaplanan farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerlerini kullanarak, spesifik enerji ve güç yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. 10 $A/g$Akım yoğunluğunda ve üçlü elektrot sistemi

kullanılarak, Ni elektrot 377 $F/g$, Ni(çinkolu) elektrot, 854 $F/g$ iken anot(bakır) kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değeri ise 364 $F/g$ olarak hesaplanmıştır.

8. Herbir elektrotun kapasitif kararlılıkları ayrı ayrı incelenmiştir. 10 $A/g$ akım yoğunluğunda Ni ve Ni (Çinkolandırılmış) elektrotlar için 2000 defa Katot-Anot (ikili elektrot sistemi) için 40000 defa şarj-deşarj edilmiştir.2000 defa sonunda Ni, %72, Ni (Çinkolandırılmış), %88 performans göstermektedir. 50 $A/g$ akım yoğunluğu için için Spesifik enerji değeri 14 W $Saat/kg$ ve spesifik güç yoğunluğu değerleri ise35 $kW/kg$ olarak hesaplanmıştır.

9. Spesifik enerji değerleri akım yoğunluklarındaki artış ile azalırken, spesifik güç yoğunluk değerleri ise artış göstermektedir.

10. Bu çalışma sonuçları literatürle karşılaştırılabilir spesifik kapasitans, güç ve enerji değerleri elde edilebileceğini göstermiştir (Peng vd., 2008). İleriki çalışmalarımızda bu elektrotlardan süperkapasitör üretmeyi planlamaktayız.

# KAYNAKÇA


Akhavan, O. (2011). Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol. *Carbon* 49, 11.

Arbizzani, C., Mastragostino, M. ve Menegheta, L. (1996). Polymer-based redox supercapacitors: a comparative study. *Electrochemical Acta*, 41, 21-26.

Arslan, A. (2012). Bazı iletken polimerlerin süperkapasitör uygulamaları. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstütisü, Kimya Anabilim Dalı, Yükseklisans Tezi*.

Barıştıran, C. (2007). Templete synthesis of poly (N-METHYLPYRROLE) & Polypyrrole based supercapacitor: fabrication and characterization. *Sabancı Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.*

Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, andwhere is thetechnology. *J. PowerSources* 91, 37–50.

Burke, A. (2010). Ultra capacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles. *Int. J. Energ. Res.*, 34, 133–151.

Cao, X., Yin, Z., Zhang, H. (2014). Three-dimensional graphene materials: preparation, structures an application in supercapacitors. *Energy & Environmental Science,* 7(6), 1850-1865.

Chao, D., Xia, X., Liu, J., Fan, Z., Ng, C. F., Lin, J., . . . Fan, H. J. (2014). A $V_2O_5$/conductive-polymer core/shell nano belt array on three-dimensional graphite foam: a high-rate, ultrastable, and frees tanding cathode for lithium-ıonbatteries. *Adv. Mater*, 26, 5794.

Chang, H., Chang, C., Tsai, Y., Liao, C. (2012). Electro chemically synthesized graphene/poly pyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon*, 50, 2331.

Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu C., Luo, S. (2011). Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electro chemical application. *Electrochem. Commun.,* 13, 133.

Chen, L. F., Huang, Z. H., Liang, H. W., Yao, W. T., Yu, Z. Y., Yu, S. H. (2013). Flexible all-solid-state high-power süper capacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nano fiber electrode material derived from bacterial cellulose. *Energ.Environ. Sci*. 6, 3331–3338.

Conte, M. (2010). Supercapacitors technical requirements for new applications. *Fuel Cell* 10, 806–818.

Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., Chen, G. Z. (2008). Carbon nano tube andc onducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural Science, Cilt 18*, 777-788,

Peng, C., Yan, X., Wang, R., Lang, J., Oub, Y., Xueb, Q. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta, Cilt 87*, 401-408.

Paredes, J. I., Villar-Rodil, S. M. J., Fernandez-Merino, Guardia L., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. (2010). Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. *J. Mater. Chem.* 21,298.

Perera, S. D., Liyanage, A. D., Nijem, N., Ferraris, J. P., Chabal, Y. J., Balkus Jr, K. J. (2013). Vanadium oxide nano wire a graphene binder free nano composite paper electrodes for supercapacitors: A facile green approach. *Journal of Power Sources, Cilt 230*, 130-137.

Conway, B. E. (1999). Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technologica applications. *NewYork, NY: Kluwer Academic Publishers, Plenum Press*.

Çekirdek, P. (2005). Voltametrik metotlarla ditiyofosfat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.*

Erdinç, O., Vural, B., Uzunoğlu, M. ve Ateş, Y. (2009). Modeling and analysis of an FC/UC hybrid vehicular power system using a wavelet-fuzzy logic based load sharing and control algorithm. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5223-5233.

Frackowiak, E. (2007). Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1774–1785.

Frackowiak, E., Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electro chemical storage of energy in capacitors. *Carbon N.Y.* 39, 937–950.

Gao, F., Qi, X., Cai, X., Wang, Q., Gao, F., Sun, W. (2012). Electrochemically reduced graphene Modified carbon ionic electrode for sensitive sensing of rutin. *Thin Solid Films* 520, 5064.

Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q.Y., Wang, F. B., Xia, X. H. (2009). A green approach to the synthesis of graphene nan osheets. *ACS Nano* 3, 2653.

Hilder, M., Winther-Jensen, B., Li, D., Forsyth, M., MacFarlane, D. R. (2011). Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 9187.

Hurst, S. J., Payne, E. K., Qin, L., Mirkin, C. A. (2006). Multi segmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods. *Angew. Chem., Int. Ed.,* 45, 2672.

Inagaki, M., Konno, H., Tanaike, O. (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. *J. PowerSources* 195, 7880–7903.

Jiang, H., Lee, P. S., Li, C. (2013). 3D carbon based nano structures for advanced supercapacitors. *Energy Environ. Sci.,* 6, 41.

Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y., Chen, L. (2011). Direct electrode position of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nano composite films. *Small* 7, 1203.

Liang, K., Tang, X., Wei, B., Hu, W. (2013). Fabrication and characterization of a nanoporous NiO film with high specific energy and power via an electro chemical dealloying approach. *Materials Research Bulletin* 483829–3833.

Liu, X., Kim, H., Guo, L. J. (2013). Optimization of thermally reduced graphene oxide for an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *Org. Electron.* 14, 591.

Liu, Y., Goebl, J., Yin, Y. (2013). Templated synthesis of nano structured materials. *Chem. Soc. Rev.,* 42, 2610.

Lota, G., Centeno, T.A., Frackowiak, E. ve Stoeckli, F. (2008). Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta,* 53, 2210-2216.

Massalski, T. B. (1990). Binary alloy phase diagrams. *Vol.* 3*, pp.* 2887–2889*, ASM International, Materials Park, OH*.

Martinez-Alvarez, O., Miranda-Hernandez, M. (2009). Electrochemical characterization of ruthenium oxide on carbon paste electrodes in acid system. *Carbon – Sci. Tech*. 125- 130.

Nardecchia, S., Carriazo, D., Ferrer M. L., Gutierrez, M. C., del Monte F. (2013). Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nano tubes and/or graphene: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.,* 42, 794.

Pandolfo, A. ve Hollenkamp, A. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of PowerSources*, 157(1), pp.11-27.

Ping, J., Wang, Y., Fai, K., Wu, J., Ying, Y. (2011). Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode

and its electrochemical biosensing application. *Biosens. Bioelectron.*, 28, 204.

Peng, C., Yan, X., Wang, R., Lang, J., Oub, Y., Xueb, Q. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta, Cilt 87*, 401-408.

Shao, Y., Wang J., Engelhard, M., Wang, C., Lin Y. (2010). Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J. Mater. Chem.,* 20, 743.

Si, Y., Samulski, E.T. (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* 8,1679.

Solmaz, R., Döner, A., Kardaş, G. (2008). Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications* 10 (12).

Solmaz, R., Kardaş, G. (2007). Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. *Energy Conversion and Management* 48 (2), 583–591.

Qu, D., (2002). Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of PowerSources*, 109, 403–411.

Viinikanoja, A., Wang, Z., Kauppila, J., Kvarnstrom C. (2012). Electrochemical reduction of graphene oxide and its in situ spectro electrochemical characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 14, 14003.

Vol'fkovich, Yu. M. ve Serdyuk, T. M. (2002). Electrochemical capacitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38, 1043-1068.

Wang, G. X., Yang, J., Park, J., Guo, X. L., Wang, B., Liu, H., Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nano sheets. *J. Phys. Chem. C,* 112, 8192.

Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F., Zhang, H. (2009). Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *J. Phys. Chem. C,* 113, 14071.

Wang, J., (2000). Analytical electro chemistry. *Copyright John Wiley δ Sons, Inc. 2ND ed. ISBN 0-471-28272-3.*

Wu, H. B., Pan, A., Hng, H. H., Lou, X. W. D. (2013). Template-Assisted formation of rattle-type $V_2O_5$ hollow micro spheres with enhanced lithium storage properties. *Adv. Funct. Mater.,* 23, 5669.

Yu, L. H., Wu, B., Lou, X. W. (2013). Mesoporous $li_4ti_5o_{12}$ hollow spheres with enhanced lithium storage capability. *Adv. Mater.,* 25, 2296.

Yu, M., Wang, W., Li, C., Zhai, T., Lu, X., Tong, Y. (2014). Scalable self-growth of Ni@NiO core-shell electrode with ultra high capacitance and super-long cyclic stability for supercapacitors. *NPG Asia Mater.,* 6, e129.

Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., Dai, S. (2011). Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Adv. Mater.* 23, 4828–4850.

Zhang, H., Cao, G., Yang, Y. (2009). Carbon nano tube arrays and their composites for electrochemical capacitors and lithium-ionbatteries. *Energ. Environ. Sci.* 2, 932–943.

Zhang, L. L., Zhao, X. S. (2009). Carbon based materials as supercapacitor electrodes. *Chem.Soc. Rev.* 38, 2520–2531.

Zhang, S. W., Chen, G. Z. (2008). Manganese oxide based materials for supercapacitors. *Energ. Mater. 3,* 186–200.

Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N. (2013). Nano structured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale 5, 72–88.*

Zhao, Y., Liu, B., Pan, L., Yu, G. (2013). 3D nano structured conductive polymer hydrogels for high-performance electrochemical devices. *Energy & Environmental Science,* 6(10), 2856-2870.

Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren W., Wang F., Dong S. (2009). Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chem. Eur. J.,* 15, 611

# Tezden Üretilmiş Yayınlar

**İletişim Bilgisi:** aksoybenann@gmail.com

**Konferans Bildirileri**

**1**. Aksoy B., Yargı Ö., Ekinci T., Korkut Eken S. (2020) Investigation of PorousElectrodes on Supercapacitors. *9. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi (UBAK)12-13 Aralık Ankara*