

YÜKSEK VE KARARLI ELEKTROKİMYASAL ENERJİ
DEPOLAMASI İÇİN CO@WO₃/Ni KOMPOZİT
ELEKTRODUNUN FABRİKASYONU

Halime KİLLİ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK VE KARARLI ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMASI İÇİN
Co@WO₃/Ni KOMPOZİT ELEKTRODUNUN FABRİKASYONU**

Halime KİLLİ
0000-0003-2574-9045

Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Halime KILLİ tarafından hazırlanan ‘‘Yüksek ve Kararlı Elektrokimyasal Enerji Depolaması İçin Co@WO₃/Ni Kompozit Elektrodunun Fabrikasyonu’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

- Başkan** : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
000-0001-5730-9541
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen Edbiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı
İmza
- Üye** : Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY
000-0002-7597-1528
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen Edbiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı
İmza
- Üye** : Prof. Dr. Kadir ERTÜRK
000-002-3827-3501
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen Edbiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı
İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

.././.....

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

18/02/2022

Halime KİLLİ

EK 8

**TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI**

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK VE KARARLI ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMASI İÇİN CO@WO₃/Ni KOMPOZİT ELEKTRODUNUN FABRİKASYONU

Halime KİLLİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bu çalışma, galvanostatik elektrokimyasal biriktirme ve ardından bir tavlama prosedürü ile üretilen Co@WO₃/Ni kompozit elektrotun elektrik enerjisi depolama testleri hakkında yeni sonuçlar sunmaktadır. Çalışma ayrıca, elektrotun yük biriktirme yeteneklerini oldukça etkileyen Ni köpüğün temizlenmesi için yeni bir prosedür de önermektedir. Üretilen elektrotun morfolojik ve yapısal özellikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Elektrotun süper kapasitif davranışını belirlemek için, sulu bir çözeltide elektrokimyasal ölçümler yapıldı ve elde sonuçlara göre, saf WO₃/Ni'ye ait aynı 10 mV s⁻¹ tarama hızında 492,8 F g⁻¹'lik bir spesifik kapasitansa kıyasla, Co@WO₃/Ni kompozit elektrotunun spesifik kapasitansı 977,4 F g⁻¹ değerine artarak önemli bir gelişme gösterdiği. Ayrıca, 7000 şarj-deşarj döngüsünden sonra, WO₃/Ni elektrodunun kendi ilk kapasitans değerinin %42,5'ini koruduğu göz önünde bulundurularak, Co@WO₃/Ni elektrotu ise %83,7'sini koruması nedeniyle neredeyse iki kat daha fazla bir kararlılık gösterdiği söylenebilir. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrotlarının enerji yoğunlukları sırasıyla 64,27 Wh kg⁻¹ ve 64,44 Wh kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır ve bu enerji yoğunluklarına karşılık gelen güç yoğunlukları 3761,49 W kg⁻¹ ve 3303,90 W kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, saf WO₃/Ni yapısına Co ilavesi, üretilen elektrodun elektrokimyasal ve süper kapasitör özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği için enerji depolama cihazlarında kullanılabilir olmasına olanak sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kobalt, Kompozit malzeme, Elektrodepozisyon, Süperkapasitör, Tungsten Oksit.

2022, x+ 55 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

PRODUCTION OF CoWO₃ COMPOSITE ELECTRODE AND TESTING OF THEIR ENERGY STORAGE PERFORMANCE

Halime KILLI

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

This study presents novel results about electrical energy storage facilities of Co@WO₃/Ni composite electrode fabricated by galvanostatic electrochemical deposition and followed by an annealing procedure. The study also reports a new procedure for the cleaning of Ni foam, which highly affects the charge accumulation capabilities of the electrode. Morphological and structural properties of the produced electrode were characterised by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. To identify the supercapacitive behaviour of the electrode, electrochemical measurements were performed in an aqueous solution, and it is apparently seen from the results that Co@WO₃/Ni electrode shows a sharp improvement with a specific capacitance of 977.4 F g⁻¹ at 10 mV s⁻¹ compared to a specific capacitance of 492.8 F g⁻¹ at the same scan rate belonging to the pure WO₃/Ni. Moreover, the Co@WO₃/Ni electrode also shows good cyclic stability, %83.7 of its initial specific capacitance after 7000 cycles which is almost two-folded higher than that of the pure WO₃/Ni (%42.5). Energy densities of the pure WO₃/Ni and the Co@WO₃/Ni electrodes are respectively calculated as 64.27 Wh kg⁻¹ and 64.44 Wh kg⁻¹, and likewise, power densities are 3761.49 W kg⁻¹ and 3303.90 W kg⁻¹. According to the results, Co supplementation significantly improves the electrochemical and supercapacitor properties of the pure WO₃/Ni electrode, which enables to use them in energy storage devices.

Key words: Cobalt, Composite material, Electrodeposition, Supercapacitor, Tungsten Oxide. 2022, x + 55 pages.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sürecinde en zor zamanlarımda her türlü desteğini esirgemeyen, yetişmemde büyük emeği olan ve birlikte çalışmaktan her zaman onur duyduğum danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e en içten teőekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamda yanımda olan yardım eden değerli grup arkadaşlarımlı Mürüvvet ARSLAN'a Tülin KOSUKOęLU'na, Seyit Rıza TOKGÖZ'e ve Zinet SAFİ'ye teőekkürlerimi sunarım.

Hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen aileme, sevgili annem Hatice SALKIM'a, babam Kadir SALKIM'a, kardeşlerim Nurettin SALKIM ve Zühre ERSAYAR'a ve eşim Yunus Emre KİLLİ'ye teőekkürlerimi sunarım.

Halime KİLLİ
18/02/2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Enerjisi Depolama Sistemleri.....	3
2.2. Elektriksel Enerji.....	4
2.2.1. Süperiletken Manyetik Enerjisi.....	5
2.2.2. Süperkapasitör.....	7
2.3. Süperkapasitörlerin Çalışma Prensibi	9
2.4. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması.....	11
2.4.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Süperkapasitörler (EDLC)	11
2.4.2. Hibrit Kapasitör.....	15
2.4.3. Sözdekapasitörler	17
2.5. Süperkapasitörlerin Karşılaştırılması.....	18
2.6. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri.....	19
2.7. Çift Katmanlı Kapasitörler İçin Elektrotlar.....	20
2.7.1. Aktif Karbon	20
2.7.2. Aktif Gözenekli Karbonlar.....	21
2.7.3. Karbon Köpük.....	22
2.7.4. Karbür Kaynaklı Karbon.....	23
2.7.5. Grafen	24
2.7.6. Karbon Nanotüpler.....	25
2.8. Sözde Kapasitör İçin Elektrotlar	25
2.8.1. Metal Oksit.....	25
2.8.2. İletken Polimerler	26
2.9. Hibrit Kapasitör İçin Elektrotlar	27
2.9.1. Kompozit Elektrotlar.....	27
2.9.2. Asimetrik Elektrotlar.....	27
2.9.3. Pil Tipi Elektrotlar.....	28
2.10. Kobalt Katkılı Tungsten Oksit Elektrot Üretme	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
3.1. Elektrodepozisyon Sistemi.....	30
3.2. Dönüşümlü Voltammetri (CV)	31
3.3. Nikel Köpük Yüzeyinin Hazırlanması	33
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması.....	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	38
4.1. Saf WO ₃ /Ni Ve Co@WO ₃ /Ni Elektrotlarının Yüzey Morfolojileri ve Yapısal Karakterizasyonları	38
4.2. Saf WO ₃ /Ni Ve Co@WO ₃ /Ni Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı	41
4.3. Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri.....	45
5. SONUÇ	48

KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
AC	Alternatif akım
A	Alan
B	Manyetik akı yoğunluğu
cm	Santimetre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C	Kapasitans
C_{diff}	Yaygın katman kapasitansı
C_{dl}	Çift katmanlı kapasite
C_{H}	Kompakt katman kapasitansı
C_{p}	Özgül kapasitans
C_0	Molar konsantrasyon
C_{RE}	Sabit faz elemanı
D	Difüzyon katsayısı
DC	Doğru akım
d	Uzaklık
eV	Elektronvolt
E	Depolanan enerji
e_0	İyon yükü
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ_r	Elektrolitin dielektrik sabiti
F	Farad
g	Gram
I	Akım
\dot{I}_{p}	Pil akımı
\dot{I}_{pc}	Katodik akım
\dot{I}_{paa}	Anodik akım
K	Kelvin
kW	Kilowatt
k	Boltzmann sabiti
kg	Kilogram
L	Bobinin öz indüktansı
l	Litre
M	Molarite
m	Metre
m_a	Elektrotun kütlesi
MP_a	Megapascal
ml	Mililitre
MA	Moleküler ağırlık
mM	Milimolar
nm	Nanometre
n_0	İyon sayısı
n	Mol sayısı

P_{max}	Maksimum anlık güç
R	Direnç
R_s	Çözelti direnci
R_{CT}	Yük transfer direnci
s	Saniye
T	Sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık
V	Volt
V_o	Hacim
W_{mag}	Depolanan enerji
W	Watt
μF	Mikrofarad
Ω	Ohm
Q	Yük

Kısaltmalar

Açıklama

AC	Aktif karbon
Ag/AgCl	Gümüş gümüş klorür
Co	Kobalt
CDC	Kambür kaynaklı karbon
CNT	Karbon nanotüpü
CP	İletken polimer
CV	Dönüşümlü voltammetri
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Kobalt (II) nitrat heksahidrat
ÇE	Çalışma elektrodu
ESS	Enerji depolama sistemleri
EES	Elektrik enerjisi depolama
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
EDLC	Çift katmanlı kapasitör
EC	Elektrokimyasal kapasitör
EN-CNT	Dolaşık karbon nanotüpü
HTS	Yüksek sıcaklıkta süperiletken
HSC	Hibrit süperkapasitör
H_2O_2	Hidrat peroksit
H_2SO_4	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
Li	Lityum
$LiClO_4$	Lityum perklorat
NEC	ABD ulusal elektrik yasası
Na_2WO_4	Tungstik asit sodyum tuzu dihidrat
PSH	Pompalı depolamalı hidroelektrik
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
RE	Referans elektrot
SC	Süperkapasitör
SEM	Taramalı electron mikroskopisi

SMES	Süper manyetik enerji depolama
SOHIO	Standart oil company of ohio
TMO	Geçiş metal oksit
Ti	Titanyum
WO ₂	Tungsten oksit
VA-CNT	Hızlanmış karbon nanotüp
YBCO	İtriyum baryum bakır oksit
YE	Yardımcı elektrot
XRD	X-ışını kırınımı
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji Depolama Sistemlerinin Teknolojik Sınıflandırılması (Palizban ve diğerleri, 2016)	3
Şekil 2.2. Çelik göbek, kriyostat ve bobinden oluşan solenoid tipi SMES'ler.....	6
Şekil 2.3. Tipik bir SMES sistemi bileşenleri	7
Şekil 2.4. Farklı enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri	8
Şekil 2.6. Bir çift katmanlı süperkapasitörün (EDLC) yapısının gösterimi	12
Şekil 2.7. Bir elektrokimyasal çift tabakanın şeması ve elektrot / elektrolit arayüz modeli.	13
Şekil 2.8. HSC'lerin temel yapısı (Liu ve Cao, 2020).....	15
Şekil 2.9. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların sınıflandırılması.....	20
Şekil 3.1. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.2. CV uyarma sinyali	31
Şekil 3.3. Tek bir elektrotun indirgenme-yükseltgenme voltammogramı (Dönüşümlü voltametri. (https://chem.libretexts.org/@go/page/311)). .	32
Şekil 3.4. Tungsten oksit (WO ₃) depozisyon çözeltisi.....	36
Şekil 3.5. Co@WO ₃ /Ni kompozit malzeme için hazırlık adımlarının temel bir gösterimi	37
Şekil 3.6. a) Kobalt (Co) depozisyon çözeltisi b) Co@WO ₃ /Ni kompozit elektrotu	37
Şekil 4.1. (a-c) Saf WO ₃ /Ni'nin SEM görüntüleri, (d-f) Co@WO ₃ /Ni elektrotunun SEM görüntüleri, (h ve i) saf WO ₃ /Ni'nin elemental haritaları, (k-m) Co@WO ₃ /Ni elektrotunun elementel eşlemeleri, (g ve j) element yüzdelерinin belirlenmesi için seçilen alanlar, (n ve o) sırasıyla saf WO ₃ /Ni ve Co@WO ₃ /Ni elektrotlarının EDX spektrumları.....	39
Şekil 4.2. a) WO ₃ /Ni ve b) Co@WO ₃ /Ni elektrotunun XRD spektrumu.	40
Şekil 4.3. a) Saf WO ₃ /Ni köpüğünün ve b) Co@WO ₃ /Ni kompozit elektrodunun çeşitli tarama hızlarında döngüsel voltametri eğrisi, c) 50 mV s ⁻¹ tarama hızında, saf WO ₃ /Ni ve Co@WO ₃ /Ni'nin döngüsel voltametri eğrilerinin bir karşılaştırması, d) elektrotlar için tarama hızına karşı spesifik kapasitans değişimi.....	42
Şekil 4.5. Elektrotların döngüsel tutma performansları	45
Şekil 4.6. Sentezlenen elektrotların Nyquist grafikleri. Grafiğin içindeki resim EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devre modelini göstermektedir.	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Süperkapasitörlerin karşılaştırılması	19
Çizelge 4.1. Saf WO ₃ /Ni ve Co@WO ₃ /Ni kompozit elektrotlarının kimyasal bileşenleri.....	40
Çizelge 4.2. EIS verilerinden elde edilen elektronik devre modelinin eşdeğer devre elemanları.....	47
Çizelge 5.1. Son yıllarda psödokapasitör malzemesi olarak rapor edilen çeşitli WO ₃ bazlı elektrotların karşılaştırılması.....	49

1. GİRİŞ

Enerji kıtlığı ve çevre kirliliği, insanoğlunun sürdürülebilir kalkınmasındaki en ciddi sorunlardır. Bu sorunları çözmek için enerjiyi verimli kullanmak, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları aramak ümit verici yollardır. Dolayısıyla verimli ve düşük maliyetli yeni enerji malzemelerinin sentezi ve verimli hazırlık süreci dahil olmak üzere depolama teknolojileri son derece acildir. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte, piller, yakıt pilleri, elektrokimyasal süperkapasitörler (SC'ler) gibi birçok türde pratik ve etkili enerji depolama teknolojileri araştırılmaktadır (Meng ve diğerleri, 2017). Piller ve süperkapasitörler, enerji depolama cihazları yaygın olarak kullanılan en umut verici iki adaydır. Bataryalar büyük bir enerji yoğunluğu sağlayabilseler de, yine de bariz dezavantajları vardır: yavaş güç dağıtımı veya alımı. Yaygın olarak elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da bilinen süper kapasitörler, pillere kıyasla yüksek güç yoğunluğuna ve olağanüstü uzun ömre sahiptirler. Geleneksel kapasitörlere kıyasla süperkapasitörler artırılmış enerji yoğunluğuna sahip bir tür enerji depolama cihazını temsil ederler (Lia ve Wei, 2013). SC'ler ayrıca küçük, hafif ve esnek olmalarının yanı sıra cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar vb. taşınabilir cihazlar için güç kaynağı olarak kullanılabilir. Elektrikli ve hibrit araçlarda SC'ler, frenleme sırasında enerjinin yeniden kazanılmasıyla birlikte kısa süreli hızlanma için gereken yüksek güç yoğunluğunu sunmak için kullanılabilir, böylece enerji tasarrufu sağlar ve pilleri yüksek frekanslı hızlı deşarj işleminden (dinamik çalışma) korur (Poonam ve diğerleri, 2019).

Öte yandan, süperkapasitörlerin: elektrokimyasal performansları, elektrik iletkenlikleri düşük ve yetersiz kapasitif performansa sahip oldukları için oldukça sınırlıydı. WO_3 'ün iletkenliğindeki bir artış, daha yüksek bir kapasitans ve daha düşük yük aktarım direnci elde etmeye izin verecektir. Bu bağlamda, morfolojisi ve yapısı bu dezavantajların üstesinden gelmek için optimize edilmelidir (Korkmaz ve diğerleri, 2020). Tungsten oksit (WO_3), doğal bolluğu, düşük maliyeti, yüksek teorik özgül kapasitansı, daha iyi elektrokimyasal kararlılığı, yüksek iletkenliği ve çevre dostu olması nedeniyle süperkapasitörler için umut verici bir aday olarak kabul edilmektedir (Shinde ve diğerleri, 2017). Ayrıca WO_3 , geniş bant aralığı (2,6 ila 3,0 eV), yüksek paketleme yoğunluğu (7 g cm^{-3}) ve perovskit benzeri polimorf kristal yapıların n-tipi yarı iletkenliğini sergileyen

etkileyici bir anot malzemesidir. Sıcaklığa duyarlı kristal yapıları, sonunda fiziksel özelliklerinin değişmesi nedeniyle onu daha ilginç kılar. Dahası, çeşitli oksidasyon durumları (+2 ila +6) ve bunların psödokapasitif doğası, daha uygun anot seçimine uydurulabilirler (Gupta ve diğerleri, 2021). Çeşitli kristal yapılar arasında, hidrat WO_3 sınırlı su moleküllerine dayalı olarak tabakalara ayarlanabilen katmanlı iki boyutlu (2D) yapıya sahiptirler. Katmanlı yapı içindeki sınırlı su moleküllerinin sonucu, Grotthuss mekanizması yoluyla hızlı proton aktarımı için yol sağlarlar ve vander Waal boşluğu, kristal yapıya proton girişini/ayrılışını sağlar (Gupta ve diğerleri, 2021).

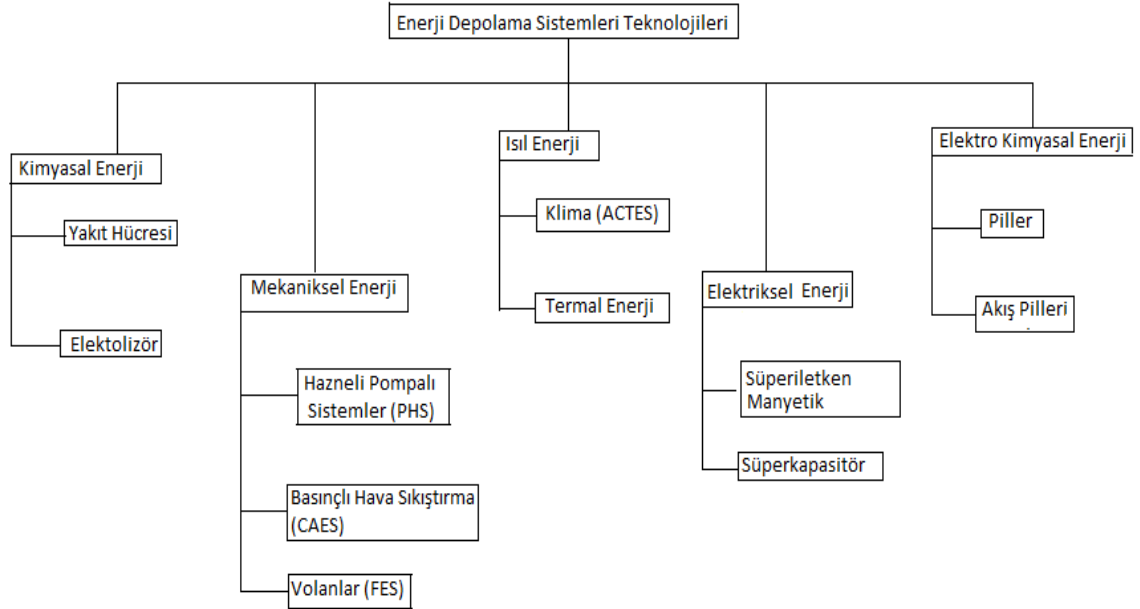
Tungsten oksit (WO_3) elektrotlar, kaynağı saf su ve çok düşük miktarlarda tuzlu bileşikler olduğundan dolayı üretim maliyeti çok düşüktür. Ayrıca üretim oda koşullarında herhangi bir vakum ortamına gerek duyulmadan gerçekleştirilebilir. Üretim parametreleri kontrol edilerek film morfolojisi ve kalınlığı kontrol edilebilir (Peksöz, 2016).

Bu çalışmada, galvanostatik elektrokimyasal biriktirme ve ardından bir tavlama prosedürü ile üretilen $Co@WO_3/Ni$ kompozit elektrotun elektrik enerjisi depolama tesisleri gerçekleştirmektir. Bu çalışmada, uzun deşarz süresine, yüksek spesifik kapasitansa, yüksek şarj-deşarj döngü kararlılığına, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip yenilikçi materyallerin üretimi amaçlanmıştır. İki tip elektrod üretilmiştir: WO_3/Ni foam ve $Co@WO_3/Ni$ foam. Performans testleri sonucunda, WO_3 kristal örgüsüne kobalt ilavesinin söz konusu elektrokimyasal enerji depolama parametrelerini önemli derece arttırdığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, üretilen $Co@WO_3/Ni$ kompozit elektrodunun süperkapasitör divayslarda kullanılabilirliği açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Enerjisi Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemleri (ESS'ler), enerji fiyatının düşük olduğunda veya yoğun olmayan zaman dilimlerinde enerji depolayabilen ve ardından enerji fiyatı yüksek olduğunda veya yoğun zaman dilimlerinde enerjiyi sisteme geri gönderebilen teknolojilerdir. Enerji farklı şekillerde depolanabilir. Mekanik ESS, enerjiyi mekanik biçimde depolar. En yaygın mekanik ESS, pompalı depolamalı hidroelektrik (PSH) olabilir. Elektrokimyasal ESS'ler enerjiyi elektrokimyasal olarak depolar. Yaygın elektrokimyasal ESS'ler kurşun-asit pil, nikel-kadmiyum pil, lityum iyon pil gibi pillerdir. Kimyasal depolama yöntemleri genellikle enerjiyi hidrojen, nitrojen veya metan gibi kimyasal gazlar biçiminde depolar. Termal ESS'ler aynı zamanda enerjiyi ısı veya soğuk biçiminde depolamak için yararlı teknolojilerden biridir (Mehrjerdi ve Rakhshani, 2019).



Şekil 2.1. Enerji Depolama Sistemlerinin Teknolojik Sınıflandırılması (Palizban ve diğerleri, 2016)

2.2. Elektriksel Enerji

Elektrik enerjisi depolama sistemleri, Viktorya dönemine ait sanayici Lord Armstrong'un Northumberland, Birleşik Krallık'taki Cragside'da dünyanın ilk hidroelektrik santrallerinden birini inşa ettiği 1876'dan beri kullanılmaktadır. Hidroelektrik şemalarda cebri boru vanası, üst rezervuarda su tarafından tutulan potansiyel enerjinin bir türbin-jeneratör seti tarafından elektrik enerjisine dönüştürülmesini düzenler. Depolama kapasitesi, rezervuardaki mevcut su hacmine ve jeneratörün derecelendirmesi dikkate alınarak güç çıkışına göre belirlenir. Yirminci yüzyılın ortalarında güç sistemleri, yerel üretim ve yük ile izole edilmiş ağlardan, toplu olarak üretilen elektriğin pasif dağıtım ağlarına iletildiği tamamen birbirine bağlı ulusal bir sisteme hızla dönüşmüştür. Bu sistem, o zaman için tercih edilen birincil enerji kaynaklarına, başlangıçta kömür ve petrol, daha sonra nükleer ve gaz için uygun hale getirildi (Wade ve diğerleri, 2010).

Elektrik Enerjisi Depolama (EES), bir güç şebekesinden gelen elektrik enerjisini, gerektiğinde tekrar elektrik enerjisi olarak kullanımını sağlamak için depolanabilecek bir biçime dönüştürme sürecini ifade eder. Böyle bir süreç, elektriğin düşük talep, düşük üretim maliyeti veya kesintili enerji kaynaklarından üretilmesini ve yüksek talep, yüksek üretim maliyeti veya başka hiçbir üretim aracının bulunmadığı zamanlarda kullanılmasını sağlar. EES, taşınabilir cihazlar, ulaşım araçları ve sabit enerji kaynakları dahil olmak üzere çok sayıda uygulamaya sahiptir (Chen ve diğerleri, 2009).

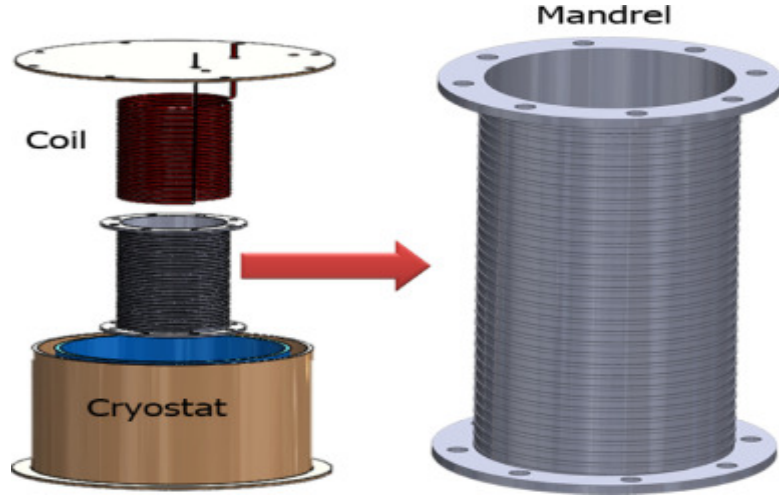
Tüm dünyada enerji talebi, nüfus ve sanayinin hızlı büyümesi nedeniyle son yıllarda keskin bir artış göstermiştir. Artan enerji talebi, kaçınılmaz olarak enerji kıtlıklarını ve geleneksel fosil yakıtlarının büyük miktarda tüketilmesinin yol açtığı çevre sorunlarını artıracaktır. Günümüzde, elektrik üretiminin %70'inin yüksek oranda fosil yakıtlarına bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda, düşük sıcaklıkta atık ısının geliştirilmesi ve kullanılması gibi mevcut enerji dönüşüm teknolojilerini optimize etmek için çabalar yoğunlaştırılmalıdır. Öte yandan, artan enerji tüketimini karşılamak ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için yenilenebilir enerji üretimini elektrik enerjisi depolama sistemleriyle entegre etmek, güvenli ve istikrarlı elektrik üretimini desteklemek için önemli bir karardır (Liu ve Li, 2020).

Süperiletken manyetik ve süperkapasitör enerji depolama gibi farklı enerji depolama teknolojileri vardır.

2.2.1. Süperiletken Manyetik Enerjisi

Süperiletken manyetik enerji depolama (SMES), enerjiyi DC manyetik alan kaynağı olan DC elektrik biçiminde depolayan bir enerji depolama cihazıdır. Son otuz yılda, SMES teknolojisi, özellikle yirmi yıl önce 1986'da yüksek sıcaklıkta süperiletken (HTS) malzemeler keşfedildiğinde süperiletken uygulamalarının sıcak araştırma alanlarından biridir. SMES'ler üzerine araştırmalar yapmak cezbedicidir ve teknolojisi önemli ilerleme kaydetmiştir. Diğer enerji depolama cihazları ve yöntemleriyle karşılaştırıldığında, SMES'lerin daha iyi performansları vardır. İlk olarak, SMES bobininin akım yoğunluğu, ortak bobinden yaklaşık on ile yüz kat daha büyüktür ve neredeyse hiç direnç kaybına sahip değildir. Sonuç olarak, daha yüksek yoğunluğa sahip enerji, kalıcı bir modda depolanabilir. İkincisi, SMES'lerin verimliliği milisaniyeler içinde güç sistemleri ile %95'e arttırılabilir. Ayrıca SMES'ler kolaylıkla kontrol edilebilir. İyi geliştirilmiş güç elektroniği teknolojisi ile SMES'ler, güç sistemi kararlılığını artırabilir, aktif ve reaktif güç kabiliyeti sayesinde güç kalitesini iyileştirebilir (Wen ve diğerleri, 2007).

SMES'leri oluşturan kriyostat, çelik göbek ve bobin gibi çeşitli bileşenler bulunmaktadır. SMES bobini, YBCO ($T_c=90$ K) gibi yüksek sıcaklık süperiletkenlerinden (HTS) oluşur. Bu süperiletkenler, 77 K'de çalışan sıvı nitrojen gibi kriyojenik sıvı kullanılarak kritik sıcaklıklarının altına kadar soğutulur. Bu bobin, Şekil 2'de gösterildiği gibi vakumlu sızdırmaz bir kriyostat içinde tutulur (Vyas ve Dondapati, 2020).



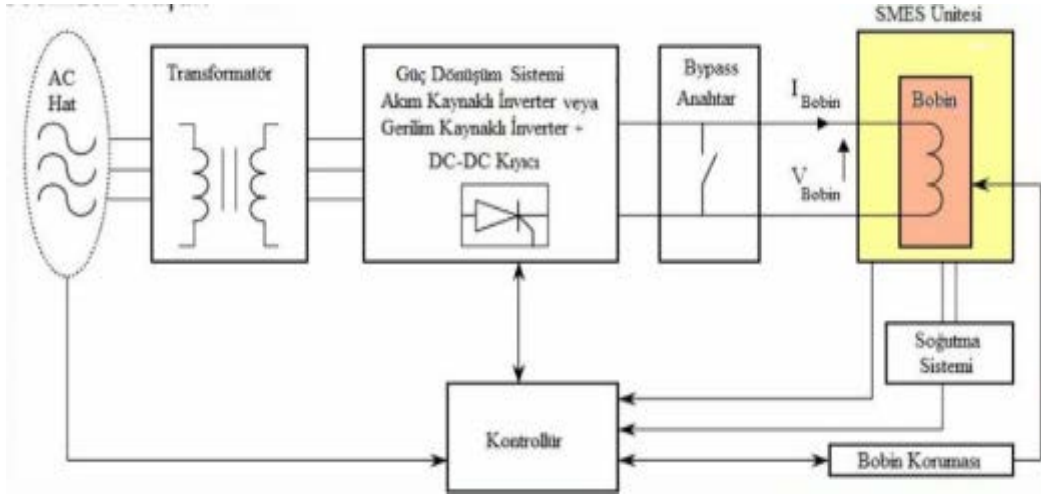
Şekil 2.2. Çelik göbek, kriyostat ve bobinden oluşan solenoid tipi SMES'ler

Kısa devre yapılmış giriş terminallerine sahip süper iletken mıknatıs, kalıcı doğru akımın akışının yarattığı manyetik akı yoğunluğunda (B) enerji depolar: süper iletkende direnç olmaması nedeniyle akım sabit kalır. File ve Mills (1963), kalıcı akım azalmasının ölçümlerini gerçekleştirdi ve 10^5 yıl mertebesinde belirlenen bozulma süresi sabitlerini belirledi. Depolanan enerji ($W_{dep.}$), bobinin öz endüktansı (L) ve akımı (I) ile verilir:

$$W_{dep.} = \frac{1}{2}LI^2 = \frac{1}{2\mu} \iiint_{uzay} B^2 dx dy dz \quad (2.1)$$

Kısa devre açıldığında, depolanan enerji, bobinin akımını negatif voltaj ile düşürerek kısmen veya tamamen bir yüke aktarılır (pozitif voltaj, mıknatısı şarj eder). SMES bu nedenle bir akım kaynağıdır. Gerilim kaynağı olan kapasitörün “ikilisi” dir. SMES sistemi, Şekil 3’te şematik olarak gösterilen dört ana bileşen veya alt sistemden oluşur:

- Destekleyici yapısı ile süperiletken mıknatıs.
- Kriyojenik sistem (kriyostat, vakum pompaları, kriyo-soğutucu, vb.).
- Güç koşullandırma sistemi (süper iletken mıknatıs ile yük veya elektrik şebekesi arasındaki arayüz).
- Kontrol sistemi (elektronik, kriyojenik, mıknatıs koruma vb.) (Tixador, 2008).



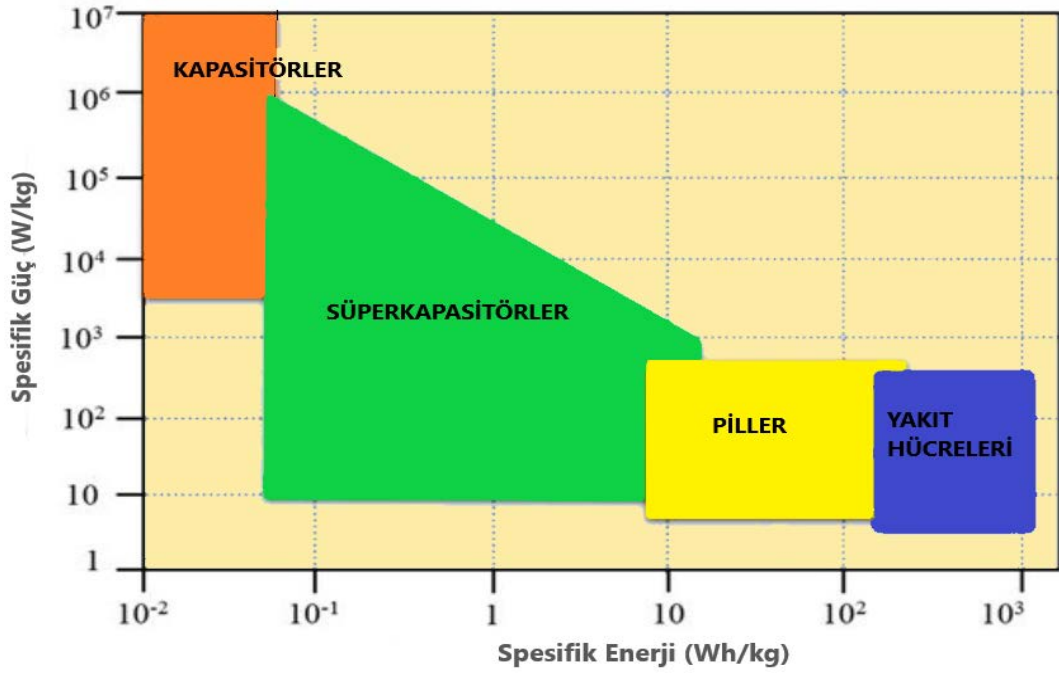
Şekil 2.3. Tipik bir SMES sistemi bileşenleri

Depolanan enerji, bobin endüktansına ve akıma bağlı olup, deşarj edilerek sisteme her an geri verilebilir. Çıkışta bir DC-AC dönüştürücü ile tekrar AC güç elde edilir. SMES' in uygulama alanlarının geniş olması (yük akışı, frekans kontrolü, sistem kararlılığı, enerji yönetimi vs gibi) ekolojik dengeye olumlu etkisi ve yüksek verimliliği göz önüne alındığında gelecekte uygulama alanı bulabilecek önemli bir enerji üretim birimi olduğu söylenebilir (Kocaman, 2013).

2.2.2. Süperkapasitör

Elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da bilinen süper kapasitörler (Yang ve diğerleri, 2021), geleneksel kapasitörler ve piller ile kimyasal bir enerji kaynağı arasında yeni nesil enerji depolama cihazlarıdır. Yeşil enerji depolama cihazı türü olarak, süperkapasitörler (SC'ler) sadece geleneksel kapasitörlerden çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Beklentiler ışığında, düşük maliyetli, yüksek güç yoğunluğuna ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip gelişmiş süperkapasitör enerji depolama cihazları için elektrot malzemelerinin geliştirilmesi araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Xinga ve diğerleri, 2021). SC'ler, hızlı şarj/deşarj oranları, önemli güç/enerji yoğunluğu ve uzun döngü ömürleri nedeniyle geleneksel elektrostatik kapasitörler ve şarj edilebilir piller arasındaki boşluğu doldurmak için bir tür potansiyel enerji depolama cihazı olarak keşfedilmiştir (Hou ve diğerleri, 2018).

SC'lar ile ilgili en çığır açan araştırmaların çoğu nispeten yakın zamanda yapılmış olsa da, SC'lerin orijinal konsepti, Hermann von Helmholtz (1853) tarafından koloidal süspansiyonlar üzerine yapılan çalışmalarla 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Bundan sonra, General Electric'in çift katmanlı bir kapasitör ürettiği ve patentini aldığı 1957 yılına kadar teknolojiye çok fazla gelişme olmadı. 1966'da Standard Oil Company of Ohio'ya (SOHIO) bir başka patentin verilmesiyle, teknoloji daha küçük ilerlemeler gördü ve sonunda 1971'de ABD Ulusal Elektrik Yasasına (NEC) lisanslandı. Geçmişte, SC'ler hala oldukça düşük voltaj ve yüksek iç direnç yaşamıştır. Bugün, SC'lerin performansı büyük ölçüde iyileştirildi, ancak yine de önemli ölçüde geliştirilebilecek yönler vardır. SC'ler üzerinde yapılan araştırmaların çoğu, tipik SC'ler için pillerinkinden önemli ölçüde daha düşük olan enerji yoğunluklarının iyileştirilmesiyle ilgilidir. SC'lerin enerji yoğunluğu, hücrenin voltajının karesiyle orantılıdır, bu nedenle SC'lerin çalışabileceği voltaj penceresini iyileştirmek ilgi çekicidir (Miller ve diğerleri, 2018)



Şekil 2.4. Farklı enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri

Süperkapasitörlere olan yoğun ilgi, özellikler yüksek özgül güçleri (>10 kW/kg), daha uzun ömür döngüleri (> 100.000 döngü) ve saniyeler içinde şarj ve deşarj olabilmeleri nedeniyledir. Esas olarak, SC'ler, sırasıyla özgül güçleri ve özgül enerjileri açısından

geleneksel kapasitörler ile bataryalar/yakıt hücresi arasındaki farklılıkların üstesinden gelmede önemli bir anahtardır. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, Ragone grafiği, belirli bir güce karşı çizilen belirli bir enerji grafiğidir ve çeşitli enerji depolama cihazlarının genel performansını karşılaştırır. Şekil 2.4'e göre, SC'ler geleneksel kapasitörler ile bataryalar arasında yer alır ve SC'lerin geleneksel kapasitörlerden daha yüksek özgül enerjiye sahiptir. Bununla birlikte, SC'lerin özgül enerjisinin, pillerin ve yakıt hücrelerinin performansıyla karşılaştırılabilir olması için hala iyileştirilmesi gerekmektedir (Kulandaivalu ve Sulaiman, 2017)

Süperkapasitörler, çok kısa sürede büyük miktarda enerji depolamanın veya serbest bırakmanın gerektiği uygulamalarda kullanılır. Günümüzde, süperkapasitörler öncelikle hibrit elektrikli araçlar , elektrikli araçlar ve binek otomobiller, trenler, trolleybüsler gibi yakıt hücreli araçlarda kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerin kullanımının bir diğer alanı ise kesintisiz güç kaynakları gibi elektronik cihazlar ve bilgisayarlarda geçici bellek yedeklemeleridir. Süperkapasitörlerin üçüncü kullanım alanı, geleneksel pillerin yanında tamamlayıcı bir rol oynadığı güneş panelleri veya rüzgar türbinleri gibi enerji üretim sistemleridir (Libich ve diğerleri, 2018)

2.3. Süperkapasitörlerin Çalışma Prensibi

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerle aynı temel ilkeler üzerinde çalışır. Bununla birlikte, çok daha yüksek yüzey alanlarına sahip elektrotlardan ve elektrotlar arasındaki mesafeyi azaltan çok daha ince dielektriklerden yapılmıştır. Bu, süperkapasitörlerin geleneksel bir kapasitörden çok daha yüksek kapasitans ve enerjiye sahip olduğu anlamına gelir (Qasim ve diğerleri, 2018). Süperkapasitörler; kapasitörler gibi çalıştıklarından, kapasitans C 'ye, elektrolitin dielektrik sabitine ϵ_r 'ye, çift katmanın etkin kalınlığı d 'ye ve yüzey alanı A 'ya bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir:

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

Burada ϵ_0 , vakumun dielektrik sabitidir. Karbon yüzeyindeki elektriksiz çift katman için kapasitans, elektrolite bağlı olarak genellikle 5 ila 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ arasında değişir, ancak

bazen kenar karbon atomları için çok daha yüksek deęerler rapor edilir. Bir süperkapasitörde depolanan enerji (E)

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

biçiminde verilir. Burada V hücre gerilimidir. Denklem (2.3), depolanan enerjinin hem cihazın kapasitansı hem de hücre voltajının karesi ile orantılı olduğunu gösterir. Bu nedenle, her ikisini de artırmak, hücrenin enerji yoğunluğunu artırmak için genel bir stratejidir.

Süper kapasitörler, yükü geleneksel kapasitörlere benzer şekilde depolar, ancak yük iki iletkende değil, bir iletkenin yüzeyi ile bir elektrolitik çözelti arasındaki arayüzde birikir. Çok daha yüksek yüzey alanlarına sahip elektrotları ve elektrotlar arasındaki mesafeyi azaltan ve böylece kapasiteyi artıran çok daha ince dielektrikleri içerirler. Basitçe söylemek gerekirse, bir güç kaynağına bağlandığında, pozitif ve negatif elektrolit iyonları, kapasitörün şarj edilmesi için elektrotların yüzeyine yapışır ve deşarj sırasında geri döner (Lele ve Arora, 2018).

Bir süperkapasitörün sağlayabileceği maksimum anlık güç P_{max} , aşağıdaki gibi gerilime ve iç direnç R'ye bağlıdır:

$$P_{max} = V^2 \frac{1}{4R} \quad (2.4)$$

Ayrıca süperkapasitördeki akım da

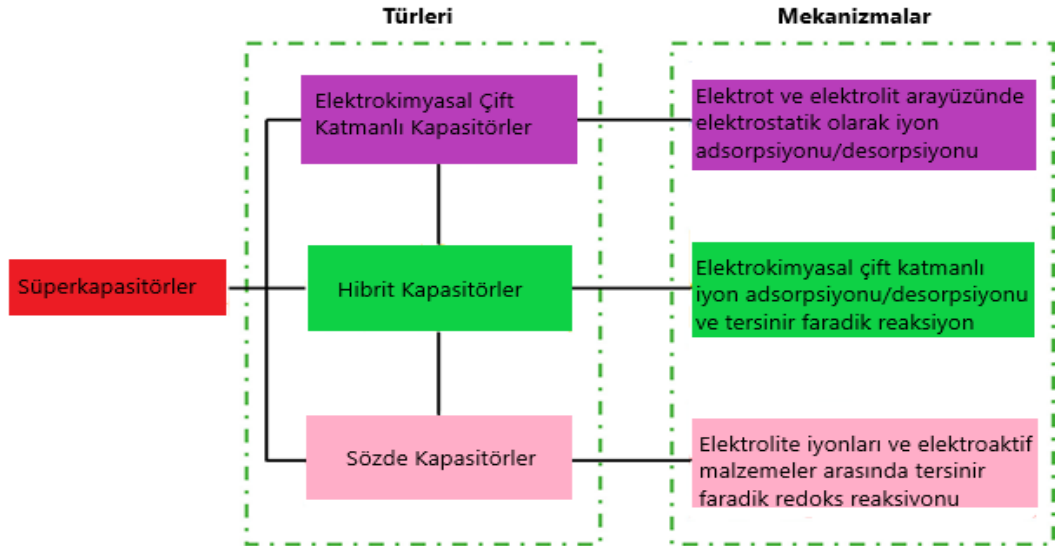
$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2.5)$$

Bir süperkapasitörün elektriksel özellikleri temel olarak elektrot malzemeleri, elektrolitler, ayırıcılar ve akım toplayıcıları gibi bileşenler tarafından belirlenir (González ve diğerleri, 2016).

SC'ler geleneksel kapasitörlerden daha yüksek kapasitans sergilemelerine rağmen, SC'nin enerji yoğunluğu ile ilgili olarak pillerin ve yakıt hücresinin taleplerini karşılaması gerekir. Süperkapasitörler, uzun vadeli kompakt enerji depolaması yerine birçok hızlı şarj/deşarj döngüsü gerektiren uygulamalarda kullanılır: rejeneratif frenleme, kısa süreli enerji depolama veya patlama modu güç dağıtımını gerektiren arabalarda, otobüslerde, trenlerde, vinçlerde ve asansörlerde. Daha küçük birimler, statik rasgele erişim belleği için bellek yedeği olarak kullanılır (Afif ve diğerleri, 2019).

2.4. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC), sözde kapasitörler ve hibrit süperkapasitörleri içeren üç gruba ayrılabilir. Bu ayrımın temeli enerji depolama kavramıdır (Ashourdan ve diğerleri, 2021).

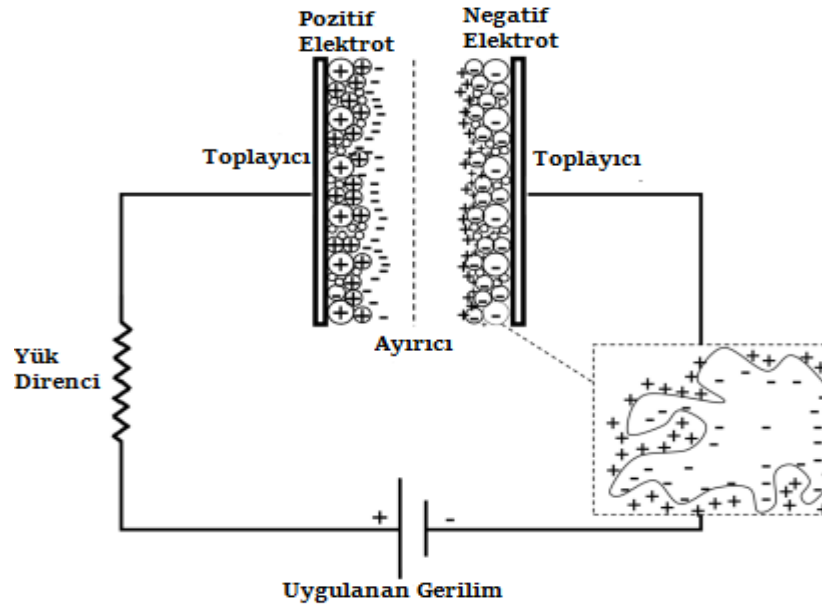


Şekil 2.5. Yük depolama mekanizmasına dayalı elektrokimyasal kapasitör tipleri (Kulandaivalu ve ark. 2019).

2.4.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Süperkapasitörler (EDLC)

Elektrikli çift katmanlı süper kapasitörler (EDLC), elektrokimyasal piller için yeni bir alternatif olarak önerilmiştir. EDLC, iki simetrik veya asimetrik (karbon bazlı malzemeler) elektrotun elektrolit yapısıyla sıkıştırıldığı süperkapasitör ailesine aittir. Elektro-kimyasal EDLC, kapasitörün doğasını, kimyasal reaksiyonlara dayalı

kapasitörün elektriksel özelliği olarak tanımlar (Singh ve diğerleri, 2021). EDLC'ler, maksimum etkili yüzey boşlukları ve çok küçük yük ayırma mesafeleri nedeniyle geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sergilerler. EDLC'ler, geleneksel kapasitörlerle benzer bir mekanizmayı paylaşır. Bununla birlikte, yükleri dielektrik katmanda depolamak yerine, EDLC'ler, enerji depolamaları için elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzleri kullanır. Bir EDLC'de, elektrolitteki pozitif ve negatif iyonlar, bir elektrik alanı tarafından yönlendirilen elektrotlara doğru hareket eder ve elektrot yüzeyinin yakınında yüklü bir tabaka oluşturur. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi bu yüklü katman tipik olarak bir iç sıkı katmandan (Stern katmanı) ve bir harici difüzyon katmanından, yani elektrikli çift katmandan oluşur (Su ve diğerleri, 2021).

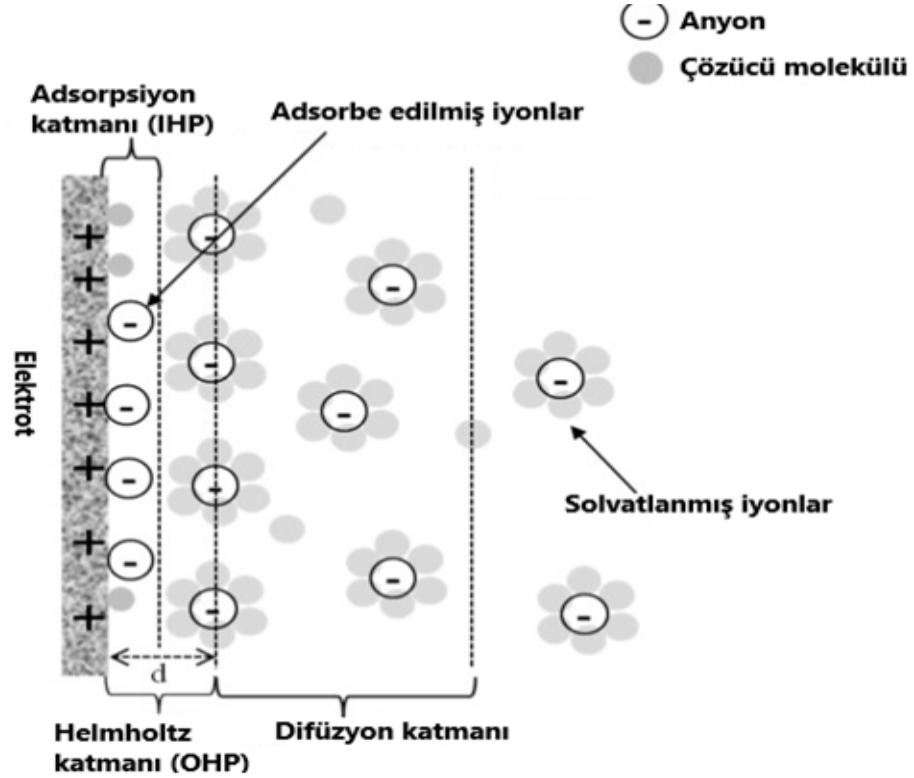


Şekil 2.6. Bir çift katmanlı süperkapasitörün (EDLC) yapısının gösterimi

EDLC'ler için konsept ilk olarak 19. yüzyılda kolloidal parçacık arayüzleri üzerindeki zıt yüklerin araştırılması sırasında bir model öne sürüldü ve şekillendi. Öne sürülen bu modele Helmholtz modeli denildi. Helmholtz modeline göre, elektrot/elektrolit arayüzünde zıt yükler katmanlanır ve iki plakalı geleneksel kapasitörlere benzer şekilde atomik bir mesafe ile ayrılır (Raza ve diğerleri, 2018). Helmholtz modelindeki kapasitans basitçe aşağıdaki gibi ifade edilir (Kang ve diğerleri, 2014) :

$$C_H = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.6)$$

Burada ϵ_0 , ϵ_r sırasıyla; boşluğun geçirgenliği ve elektrolitin bağıl geçirgenliğidir. Bu modeldeki katmanın mesafesi, d , çözülmüş iyonların yarıçapından elde edilebilir (Şekil 2.7). Burada A ise elektrotun yüzey alanıdır.



Şekil 2.7. Bir elektrokimyasal çift tabakanın şeması ve elektrot / elektrolit arayüz modeli.

19. yüzyılda ortaya atılan Helmholtz modeli yine 19. yüzyılda başka bilim adamları (Gouy (1913) ve Chapman (1910)) tarafından difüzyon katman modeline modifiye edildi. Bu modelde Gouy-Chapman modeli denildi. Ayrılmış iki yük dizisinin kapasitansı, mesafeleri ile karşılıklı olarak artmalıdır. Dağınık yük Poisson-Boltzmann denklemi ile belirlenir. Bu denklem simetrik bir elektrolit için aşağıdaki gibi verilmiştir (Kang ve diğerleri, 2014):

$$q_d = \left(\frac{2kTn_0\epsilon_0}{\pi} \right)^{1/2} \sin \frac{e_0V}{2kT} \quad (2.7)$$

Bu nedenle, dağınık katman olan C_{diff} göre spesifik kapasitans şu şekilde değerlendirilebilir (Kang ve diğerleri, 2014):

$$C_{diff} = \frac{\delta q_d}{\delta V} = \left(\frac{n_0 \epsilon_0 e_0^2}{2\pi kT} \right) 1/2 \cos h \frac{noV}{2kT} \quad (2.8)$$

Burada n_0 , yığın elektrolitteki iyon sayısıdır, V elektrot ile elektrolit arasındaki potansiyel düşüştür, e_0 iyonun yüküdür, k Boltzmann sabiti, ϵ_0 , elektrolitteki dielektrik sabitidir ve T sıcaklıktır.

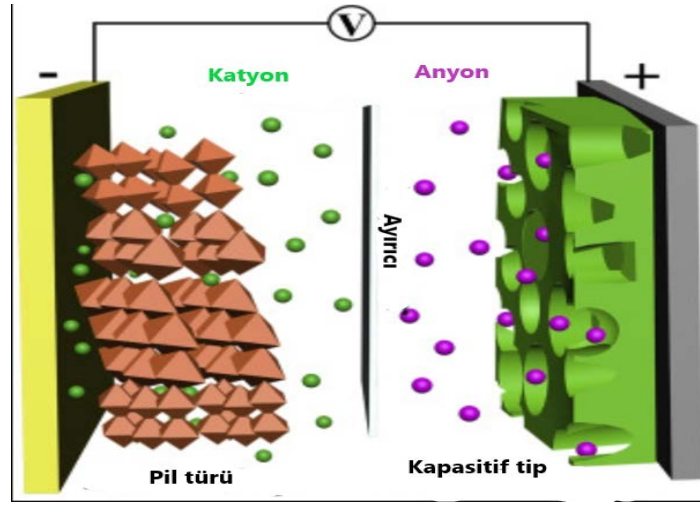
Genel olarak, EDLC'lerin paralel plaka kapasitörleriyle aynı kapasitif davranışı izlediği varsayılır. Bu nedenle, elektrot yüzeyine yaklaştıkça nokta yükleri ile büyük bir kapasite artışı meydana gelecektir. Dahası, Stern, Helmholtz ve Gouy-Chapman modelleri arasında, parçacık dağılımının iki bölgesini Stern katmanı (kompakt katman) olarak adlandırılan bir iç bölge ve bir difüzyon katman kabul etmek için birleşik bir model önerdi (Raza ve diğerleri, 2018). Daha sonra difüzyon katmanı modeli, Stern (1924) tarafından Helmholtz modeli ile birleştirildi. Bu modelde, EDLC'deki genel kapasitans, C_{dl} , bir dizi kapasitans, C_H ve C farkı olarak kabul edildi (Kang ve diğerleri, 2014).

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (2.9)$$

Diğer gelişmelerde, üç farklı katmanı modelleyerek elektrot yüzeyinde iyonların spesifik adsorpsiyonunun varlığını vurgulamıştır. Stern tabakasında iyonlar (genellikle hidratlanmış) iletken için etkili bir adsorbattır. Ayrıca, kompakt katman, spesifik adsorbe edilebilir iyonları (elektrot yükünün niteliğine bakılmaksızın birçok durumda anyonlar olarak) ve spesifik olmayan adsorbe edilebilir karşı iyonları içerir. İki tür adsorbe edilmiş iyon, iç ve dış ilk modelin düzlemleri olarak ayırt edilir (Kang ve diğerleri, 2014).

2.4.2. Hibrit Kapasitör

Hibrit süperkapasitör (HSC) kavramı, enerji yoğunluğunu $20\text{--}30 \text{ W s kg}^{-1}$ aralığına yükseltme çabası olarak ortaya çıktı. Bu çabalar, EDLC'de enerji yoğunluğu kriterlerinin iyileştirilmesi için özel olarak başlatıldı. Böylece daha iyi elektrot ve elektrolit malzeme kullanımının dahil edilmesi veya hibrit süperkapasitörün geliştirilmesi amaçlandı (Muzaffar ve diğerleri, 2019). HSC'lerin orijinal tasarım fikri, 1990'ların ortalarında, geleneksel çift katmanlı kapasitörlere kıyasla 8-10 kat kapasite artışı gösteren elektrotlar olarak lifli karbonik malzeme ve nikel oksit ile birleştirilmiş bir cihaz önerilerek yenilenmiştir. Bu prototip modeli, HSC cihazlarının oluşturulması için temel birleştirilmiş bir çerçeve, yani cihazın elektrokimyasal davranışlarını bu iki elektrot arasına yerleştirmek için kapasitif tip bir elektrot ile birleştirilmiş pil tipi bir elektrot tanımlanmıştır. HSC'lerin temel konfigürasyonu Şekil 2.8'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.8. HSC'lerin temel yapısı (Liu ve Cao, 2020).

Elektrokimyasal işlem sırasında, pil tipi elektrot enerjiyi faradaik yük aktarımı ile depolar ve diğer elektrot, konuk iyonların aktif malzeme yüzeyine (örneğin aktif karbon) elektrosorpsiyonu yoluyla yükleri dengelemektir. Faradaik ve faradaik olmayan reaksiyonlara karşılık gelen iki farklı elektrokimyasal süreç aynı cihazda aynı anda gerçekleşir. İyi ayrılmış redoks tepelerine sahip eski elektrot, enerji çıkış kaynağı olarak hizmet ederken, hız kapasitesi ve döngü ömrü daha düşüktür. İkincisi, Faradaik

yük aktarımına sahip değildir ve yük depolaması yalnızca yüzeyde çift katmanlı olarak gerçekleşebilir, ancak potansiyel değişikliklere hızlı bir yanıt verir ve bu nedenle güç çıkışından sorumludur (Liu ve Cao, 2020).

Hibrit cihazların faydasını garanti etmek için iki uyarı dikkate alınmalıdır. İlk olarak, cihazı nötr çalışma voltajının ötesine sürmenin neden olduğu aşırı şarjdan kaçınmak, yani güvenli bir çalışma potansiyeli penceresi korunmalıdır. Aksi takdirde, spesifik kapasite, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu fazla tahmin edilecektir. Ayrıca, elektrolit ayrışması ve/veya bozulması gibi yüksek olumsuz faradaik katkılar ve ayrıca elektrot malzemesinin aşınması ve kütle kaybı, cihazın ömrünü etkileyecektir. Bu arada, bu durum şarj ve deşarj oranlarındaki farklılıklar ile düşük performansa neden olacaktır. İkinci olarak, Denklem 2.10'a göre anot ve katot elektrotları arasındaki yük (Q) dengesi sağlanmalıdır (Doha ve diğerleri, 2020).

$$Q = Vx C_p x m_a \quad (2.10)$$

Burada V sabit potansiyel penceresi, C_p elektrotun V aralığı boyunca özgül kapasitansı ve m_a , aktif elektrot malzemesinin kütlesidir. Bu tür bir yük dengesi, katot ve anodun aktif bileşenleri arasındaki kütle oranının hassas bir şekilde ayarlanmasıyla elde edilebilir. Katot ve anodun kütle dengesi aşağıdaki eşitlikte verildiği gibidir (Doha ve diğerleri, 2020):

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_{p,xV_-}}{C_{p,xV_+}} \quad (2.11)$$

burada - ve + sırasıyla negatif ve pozitif elektrotları ifade eder. Cihazı monte etmeden önce her elektrotun etkin kütlesinin dikkate alınması gerektiği unutulmamalıdır. Aktif malzemenin kütle yükünün dengelenmesi, iyon difüzyonunu engelleyen daha düşük gözenekli bir aktif yüzeye, yani ölü kütleyle yol açabilir. Dahası, hücre nihayetinde aşırı şarj veya aşırı deşarj oranına maruz kalacak ve genel süperkapasitans performansını sınırlayacaktır. Materyalin minimum kütle-hacim oranı ile hücre cihazının maksimum

performansını elde etmek için, katot ve anodun kütle dengelemesi sağlanmalıdır (Doha ve diğerleri, 2020).

2.4.3. Sözdekapasitörler

Sözdekapasitörler, elektrot aktif malzemesinin yüzeyindeki ve içindeki elektrolit iyonlarının hızlı ve yüksek oranda tersine çevrilebilir redoks reaksiyonundan kaynaklanır (Zhang ve diğerleri, 2021). Faradaik redoks reaksiyonu yoluyla şarj depolayan sözdekapasitör, daha yüksek özgül kapasitans, yeterli güvenilirlik, hızlı şarj-deşarj oranı, yüksek güç yoğunluğu ve mükemmel güvenlik nedeniyle akıllı enerji depolama cihazları için mükemmel bir adaydır (Xiao ve diğerleri, 2020).

Hem kinetik hem de taşıma açısından önceki teorik çalışmalar, sözdekapasitörlerin modellenmesinde bir başlangıç zemini sağlar. Kinetik bakış açısından, sözde kapasite adsorpsiyon fenomeni ile yakından ilişkilidir. İlk araştırmalar gerçekten de hidrojen evrimi reaksiyonlarındaki adsorpsiyon ve ekleme aşamalarının yanı sıra düşük potansiyel birikimine odaklanılmıştı. Sözde kapasite ile ilgili daha genel çalışmalar, denge dışı adsorpsiyon/desorpsiyonun araştırılmasında da bulunabilir ve bunların faradaik süreçlerini içerecek şekilde genişletilebilir. Bununla birlikte, sözde kapasite çalışmalarının genel temeli, faradaik (yük transfer reaksiyonları) ve faradaik olmayan (çift katmanlı arayüz) akımlar arasındaki bağlantı olaylarının incelenmesi sırasında ortaya çıkar. Doğrusal elektrokimyasal sistemlere "sistem teorik" yaklaşımının getirilmesiyle, faradaik ve faradaik olmayan süreçler arasındaki eşleşme davranışı daha genel bir anlamda anlaşılmıştır ve sözde kapasitif reaksiyonlar, bu tür birleşik fenomenlerin bir sınıfı haline gelmiştir. Bu nedenle, sözde kapasite davranışı, mekanizmadaki temel adımlar ve ilgili birleştirme modu değerlendirilerek gerçek sözdekapasitörlerin modellenmesinde doğru bir şekilde tanımlanabilir (Hasyim ve Rajagopalan, 2020)

Sözdekapasitörler, oldukça geri dönüşümlü faradik reaksiyonlar yoluyla yük depolayarak EDL süperkapasitörlerinden farklılık gösterir. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrotun tamamı yerine yüzeye yakın gerçekleşen reaksiyon nedeniyle pillerde sergilenenlerden çok daha hızlıdır. Sözdekapasitörler, EDL süperkapasitörlerinden daha

yüksek enerji yoğunlukları sergiler, ancak daha düşük güç yoğunluklarına ve cihaz kullanım ömrüne sahiptirler (Hillier ve diğerleri, 2020). EDL süperkapasitörlerin aksine, bir sözde kapasitörün boşaltılması, elektrot/çözelti arayüzü boyunca elektron transferini içeren faradaik süreçler yoluyla gerçekleşir (Conway ve diğerleri, 1997).

2.5. Süperkapasitörlerin Karşılaştırılması

Sözde kapasitörler yüksek özgül kapasitelere sahiptir ancak zayıf güç yoğunluğu ve döngüsel kararlılıktan muzdariptir. Alternatif olarak, EDLC'ler yüksek güç yoğunluğu ve mükemmel döngüsel kararlılık sergilemektedir ancak düşük özgül kapasitansa sahiptirler. Bu nedenle, yüksek güç yoğunlukları elde etmek ve hem EDLC'lerde hem de sözdekapasitörlerde dezavantajlı düşük çevrilebilirliği azaltmak için, yükü depolamak için hem faradaik hemde faradaik olmayan işlemler birlikte kullanılabilir.

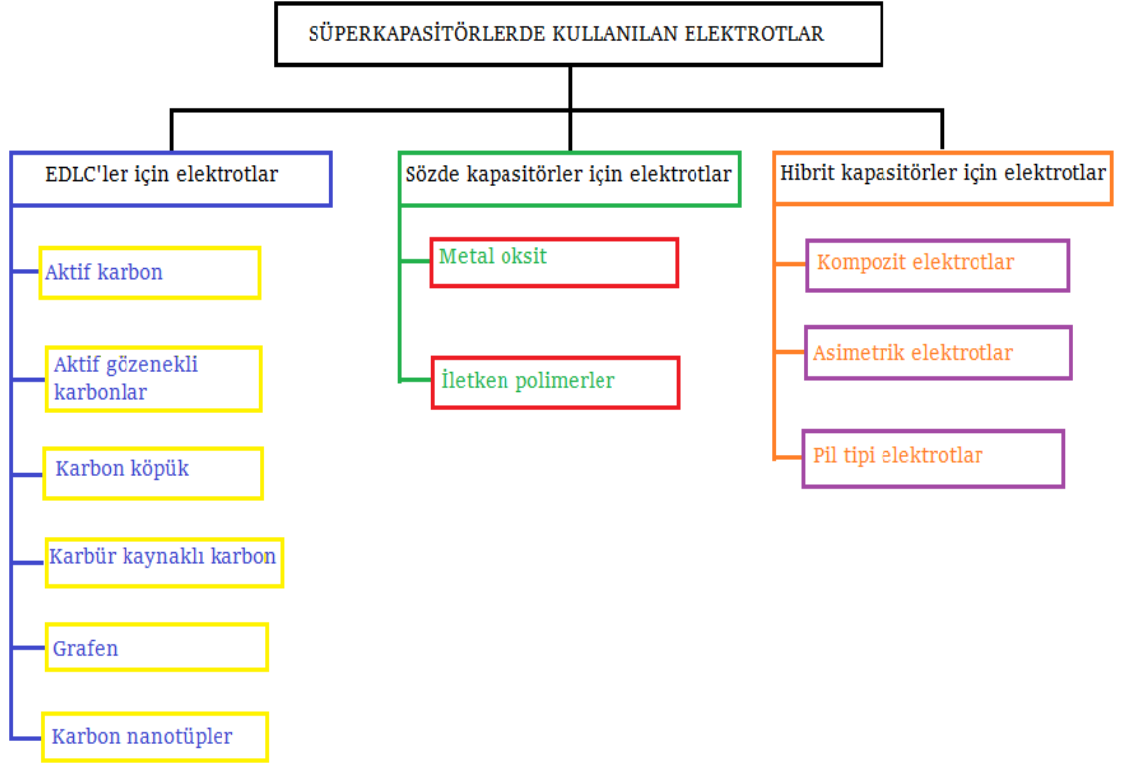
Sonuç olarak, hibrit süperkapasitörler daha yüksek enerji, yüksek güç yoğunlukları elde edebilir ve daha uzun döngü ömürleri ve kararlılığı koruyabilirler. Genel olarak, hibrit süperkapasitörler, kompozit, asimetrik ve pil türleri dahil olmak üzere konfigürasyonlarına göre sınıflandırılabilirler. Burada, kompozit elektrotlar, karbon bazlı malzemelerle sözde kapasitif malzemelerle birleştirilerek üretilirler. Asimetrik süperkapasitörlere gelince, bir elektrotta redoks reaksiyonları meydana gelirken diğerinde faradaik olmayan reaksiyonlar meydana gelir ve batarya tipi süperkapasitörler, süperkapasitör elektrotlarını batarya elektrotları ile birleştirir (Lokhande ve diğerleri, 2019). Süperkapasitörlerin detaylı karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Süperkapasitörlerin karşılaştırılması

Parametreler	EDLC	Sözde kapasitör	Hibrit kapasitör
Depolama mekanizması	Faradik olmayan/ elektrostatik,metal/ elektrolit arayüzeyinde depolanan elektirik yükü	Faradik, tersinir redoks reaksiyonu	Hem faradik hem de faradik olmayan
Spesifik kapasite	Daha düşük	Daha yüksek	Daha yüksek
Enerji yoğunluğu	Düşük	Yüksek	Yüksek
Çevrim ömrü/ istikrar	Yüksek	Düşük	Yüksek
Malzeme	Karbon bazlı malzemeler, örneğin aktif karbon karbon nanotüpleri	Metal oksitler, iletken polimerler, örneğin NiO, MgO, PANI	Metal oksit/ karbon bazlı malzemeler, iletken polimerler/karbon bazlı malzemeler, örneğin Ni(OH) ₂ /rGO, PANI/rGO

2.6. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Bir süperkapasitör genellikle, bir elektrolit (sulu veya organik) ile ayrılmış iki elektrot (anot ve katot) ve elektrotları birbirinden elektriksel olarak yalıtımlı tutarken iyonların transferine izin veren bir ayırıcıdan oluşur. (Choudhary ve diğerleri, 2017).



Şekil 2.9. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların sınıflandırılması.

2.7. Çift Katmanlı Kapasitörler İçin Elektrotlar

2.7.1. Aktif Karbon

Elektrokimyasal kapasitörler (EC'ler) performansını artırmak için en çok kullanılan stratejilerden biri, yüksek aktivitelere sahip yeni elektrot materyalleri tasarlamaktır. Çeşitli elektrot malzemeleri arasında, aktif karbonlar (AC), geniş yüzey alanları ($1500-3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), yüksek elektrik iletkenlikleri, yüksek kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle şu anda ticari EDLC'ler için en yaygın kullanılan elektrot malzemesidir. EDLC'ler üzerine yapılan araştırmaya göre, kapasitans ve hız kapasitesi dahil olmak üzere elektrokimyasal performanslar, yalnızca belirli yüzey alanları ile değil, aynı zamanda gözenek boyutu ve gözenek bağlanabilirliği ile ilişkili olan iyonla erişilebilir yüzey alanına bağlıdır. Bu nedenle, yaygın AC elektrotları, düzensiz morfolojileri ve mikro gözenek baskın gözenek boyutu dağılımları nedeniyle yalnızca sınırlı kapasitans sağlayabilirler (Lu ve diğerleri, 2018).

EDLC'ler iletken plakaları arasında bir dielektrik içermez. Bir dielektrik yerine elektrolitik madde, iki elektrot arasındaki boşluğu doldurur. Elektrotlar oldukça gözenekli aktif karbon ile kaplıdır. Aktif karbonun yüksek gözenekliliği, elektrotların çok büyük bir eşdeğer yüzey alanı ile sonuçlanır. Gerilim uygulanarak, pozitif iyonlar negatif elektroda çekilirken, negatif iyonlar pozitif elektroda doğru hareket eder. Elektrolit içindeki iyon transferi hızlıdır ve yüksek güç yoğunluğuna yol açan çok hızlı şarj ve deşarj kabiliyetine yol açar. Bu işlem, hareketli iyonların biriktikleri elektrotlarla reaksiyona girmediği faradaik olmayan süreç olarak bilinir. Sonuç olarak, zıt işaret yüklerine sahip bir çift parçacık tabakası oluşur (Manla ve diğerleri, 2014)

2.7.2. Aktif Gözenekli Karbonlar

Aktif gözenekli karbonlar, kapasitör tipi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının baskın elektrot malzemeleridir. Genel olarak, yüksek bir enerji yoğunluğu elde etmek için, yüksek bir özgül yüzey alanının yanı sıra, karbon elektrot malzemeleri, tek bir elektrotta uygun bir hacimsel mikro gözenek, mezo gözenek ve makro gözenek oranını entegre eden optimize edilmiş bir gözenek yapısına sahip olmalıdır. Mikro gözeneklerin, toplam kapasitansın çoğuna katkıda bulunan iletken iyonları depolaması beklenir. Mezo gözenekler de kapasitansın bir kısmına katkıda bulunabilir, ancak esas olarak elektrolit iyonlarının difüzyon kanalları olarak işlev görür. Makro gözeneklerin, mezo gözeneklere ve mikro gözeneklere elektrolit iyonları sağlayan elektrolit rezervuarı olması gerekiyordu. Gözenekli karbon elektrotlarındaki mezogözenek fraksiyonu, özellikle büyük iyon boyutlarına sahip organik elektrolit kullanıldığında, kapasitörlerin güç yoğunluğu için çok önemlidir. Pratikte, ticari aktif karbonlar birkaç mikrometre ölçeğinde düzensiz partiküllerdir ve mikro gözeneklere (<2 nm) hakimdir. Bu, elektrot malzemesi içindeki iyon difüzyonunu organik elektrolitlerde yetersiz hale getirir ve/veya yüksek güç yoğunluğundadır. Dolayısıyla, kapasitör tipi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının hem enerji hem de güç yoğunluklarını iyileştirmek için gözenekli karbon elektrotlarda uygun miktarda makro gözenek ve mezo gözenek istenir. Mezo gözeneklerin ve makro gözeneklerin gözenekli karbonlara girişi, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden önce karbon öncüsüne dahil edilen ve daha sonra kaldırılan yumuşak veya sert şablonlar kullanılarak sağlanabilir. Gözenek genişliğini genişletmek

için başka bir strateji, kimyasal aktive edici ajanın kütle oranını artırmak veya aktivasyon süresini uzatmak gibi aktivasyon sürecini optimize etmektir. Nasıl olursa olsun, bu imalat sürecine ek maliyet veya karmaşıklık katacaktır. Son zamanlarda, biyo-atık türevi gözenekli karbonlar, kapasitörlerin alternatif elektrot malzemeleri olarak özel ilgi çekmiştir. Biyokütlenin verimli doğal yapıları nedeniyle, çeşitli hiyerarşik gözenek yapılarına sahip gözenekli karbonlar üretilmiştir. Düşük maliyetli ve bol biyokütle kaynakları, biyokütleden türetilen gözenekli karbonları da düşük maliyetli kapasitör tipi enerji depolama cihazları için umut verici kılar (Jiang ve Zou, 2020)

2.7.3. Karbon Köpük

Karbon köpükler, düşük maliyet, son derece yüksek boşluk hacmi, düşük özgül ağırlık, oksitlenmeyen ortamlarda sıcaklıklara çok yüksek direnç, iyi enerji emilimi ve arzu edildiği gibi yüksek ısı iletkenliği veya yalıtım gibi birçok yeni özelliğe sahip yeni katı köpüklerdir. Havacılık, askeri, açık deniz, enerji üretimi ve diğer ticari endüstriler alanlarında geniş potansiyel uygulamaları olarak büyük ilgi gördüler. Örnekler arasında elektrokimyasal depolama ve dönüştürme, adsorpsiyon, titreşim sönümlenme ve darbe veya ses absorpsiyonu, kataliz, elektromanyetik koruma, radar absorpsiyonu, filtreleme, vb. yer alır.

Karbon köpükler ilk olarak 1960'ların sonlarında Walter Ford tarafından geliştirildi (Ford,1964). Açık hücreli köpükler, bir karbon iskeleti elde etmek için ısıyla sertleşen polimer köpüğün pirolizi ile yapılmıştır ve ağdası camsı karbon köpük olarak adlandırılmıştır. Şimdiye kadar bildirilen iki tür karbon köpük vardır: ağdası bir yapıya sahip olan ve hücreli bir yapıya sahip olan. İlki, çoğu zaman ısıyla sertleşen organik polimerlerden hazırlandığı için genellikle camsı karbondan yapılırken, ikincisi petrol, kömür katranı veya sentetik ziftlerden yapıldığında oldukça grafitik olabilir. Dahası, ilki genellikle benzer yoğunlukta ikinciye göre daha yüksek gözeneklilik ve daha düşük mekanik özellikler sunar.

Yarım asır sonra, karbon köpükleri hazırlamak için çeşitli öncüler ve yöntemler geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan öncüller arasında ısıyla sertleşen reçineler,

kömür, mezofaz zifti ve benzeri yer alır. Bazı araştırmalarda ev temizlik pedi atıkları, sebze süngerleri ve nişasta mikro hücresele köpükler de kullanılmıştır. Gelişmiş yapılar ve özellikler üreten yenilenebilir kaynaklardan yeni ve ucuz öncü malzemelerin geliştirilmesine büyük ilgi var. Karbon köpük hazırlama yöntemlerine gelince, genel bir işlem, uçucu maddeleri yüksek sıcaklıkta (800-1000 °C) ve isteğe bağlı yüksek basınçta (2-4 MPa) inert atmosferler altında uzaklaştırarak öncülerini karbonlaştırmaktır. Ayrıca şablon yöntem, emülsiyon yöntemi ve ultrason destekli hava kabarcıkları stratejisi de önerilmiştir. Chen ve diğerleri (2007) esnek elektrotlar ve organik kimyasal absorpsiyon için melamin köpüğünün doğrudan karbonizasyonu yoluyla elastik karbon köpüğü hazırladılar. Dondurarak kurutma stratejisi kullanarak dev grafen ve karbon nanotüplerden ultra uçucu ağırlıklı karbon aerogelleri hazırlandı (Lei ve Cao, 2015).

2.7.4. Karbür Kaynaklı Karbon

Metallerin metal karbürlerden çıkarılmasıyla üretilen karbon, genellikle karbürden türetilmiş karbon (CDC) olarak adlandırılır. Çeşitli karbürlerden metal atomlarını aşındırmak, karbon kaplamalar ve hacimli gözenekli malzemelerin yanı sıra gözenekli karbon tozları, lifler ve zarlar üretmek için süper kritik su veya halojenlerdeki işlemlerin yanı sıra vakumlu ayrıştırma araştırılmıştır.

CDC'nin seri üretimini bildiren ilk üretim süreci 1918'de geliştirildi ve 1960'lara kadar SiC 'in 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kuru bir Cl₂ gaz aşındırıcısında işlenmesiyle SiC'den SiCl₄ üretimi için bir yöntem olarak kullanıldı. Üretilen SiCl₄ Bir kondansatörde toplanırken, CDC genellikle atılır veya klorür üretim işlemi sırasında tamamen oksitlenir. 1959'da, CDC'nin kendisi biraz dikkat çekti, çünkü organik öncüllerden üretilen karbonun aksine, CDC'nin minimum miktarda hidrojen ve diğer kirletici maddeler içerdiği bulundu. Son on yılda, CDC'nin başka benzersiz teknolojik avantajlar sunabileceği ve ayrıca iyon ve gaz adsorpsiyonunun sistematik çalışmaları için iyi bir model malzeme olarak hizmet edebileceği keşfedildi.

CDC'de nanodiyamond, karbon yapıları, grafen, grafit, ve çok yoğun dikey olarak hizalanmış karbon nanotüpler (CNT'ler) dahil olmak üzere çeşitli karbon yapıları

bulunabilirken, basit düzensiz karbonun en çekici ve bol olduğu bulundu. EDLC uygulamaları için, CDC genellikle karbürlerin bir klor gazı içinde işlenmesiyle üretilir. EDLC uygulamaları için kullanılabilir bir malzemedir. Farklı karbür öncülleri seçerek ve klorlama sıcaklığını değiştirerek, CDC'deki ortalama gözenek boyutu ayarlanabilir ve gözenek boyutunun farklı boyuttaki elektrolit iyonlarının elektro-adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenebilir (Gu ve Yushin, 2013).

2.7.5. Grafen

Grafen, tek atom kalınlığına sahip iki boyutlu bir karbon düzlemidir. Bağımsız grafen hakkındaki makale Geim ve diğerleri (2004) tarafından yayınlandığından beri, grafenin hazırlanması, yapısı ve özelliği, özel kuantum Hall etkisi, duyarlılığı, mekanik sertliği, elektriksel iletkenliği vb. nedeniyle büyük ilgi gördü. Bu özellikler, alan etkili transistörler, adsorbanlar, lityum iyon piller ve süperkapasitörler dahil olmak üzere geniş uygulamalar önerir (Du ve diğerleri, 2010). Doğal grafitin EDLC'ler için hem yüzey alanı hem de özgül kapasitesinin mekanik bilyeli frezeleme ile geliştirilebileceği bildirilmiştir (Li ve diğerleri, 2010). Bunun nedeni, grafen katmanlarının kırılması ve kenarın bazal karbon yüzeyine oranı gibi kafes kusur yoğunluğunun artmasına atfedilebilir. Rao ve diğerleri (2008), grafenin süper kapasitör için elektrot materyali olma olasılığını önceden araştırmışlar ve argon atmosferi altında termal pul pul dökülme ile hazırlanan grafenin $925 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ SSA'ya sahip olduğunu, esas olarak 3–15 nm gözenek boyutuna sahip olduğunu belirtmişlerdir (Rao ve diğerleri, 2008). Son zamanlarda, Zhao ve diğerleri (2009), geleneksel karbon lifleri üzerinde biriktirilen birkaç grafen katmanından oluşan karbon nano yaprakların, EDLC'ler için çalışan bir elektrot olarak nispeten yüksek özgül yüzey kapasitesi sergilediğini bildirdi (Zhao ve diğerleri, 2009). Cheng ve diğerleri (2009) Hummers'ın yöntemiyle elde edilen grafen oksidi azalttı ve modifiye grafen levhaların istifleme katmanı sayısından daha yüksek arayüz kapasitesi olasılığını araştırdı (Cheng ve diğerleri, 2009)

2.7.6. Karbon Nanotüpler

S.Iijima (1991) tarafından çok duvarlı karbon nanotüplerin bilimsel topluluğa tanıtılmasından sonra, karbon nanotüpler (CNT), iyi tanımlanmış gözenekliliği, yüksek yüzey alanı, kimyasal stabilitesi nedeniyle süper kapasitör uygulamalarında çok popüler bir elektrot aktif malzemesi haline geldi. Daha da önemlisi, CNT'ler yüksek güç yoğunluğuna yol açabilecek yüksek iletkenlerdir. Bu özellikler, çift katmanlı kapasite olarak adlandırılan yüksek şarj için gereklidir. Dikey olarak hizalanmış karbon nanotüpler (VA-CNT) ve diğeri dolaşık karbon nanotüpler (EN-CNT) olan iki CNT formu, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. CNT'nin bir süper kapasitör elektrot yapısına sözdekapasitans adı verilen ek yük depolaması sağlayacak iletken bir polimer ile uygulanması, gelişmiş kapasitif davranış elde edilmesini sağlar. Bunun nedeni, süperkapasitörün yükü fiziksel olarak çift tabakada ve ayrıca bu şekilde polimerde kimyasal olarak depolamasıdır. Tüm iletken polimerler arasında polianilin, yüksek iletkenliği, yüksek teorik kapasitansı, iyi faradik redoks tersinirliği havada ve solüsyonlarda yüksek stabilitesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Çakıroğlu, 2016).

2.8. Sözde Kapasitör İçin Elektotlar

2.8.1. Metal Oksit

Geçiş metal oksitler (TMO'lar), iyi elektrik iletkenlikleri, yüksek elektrokimyasal tepkileri (faradaik reaksiyonlar sağlayarak), düşük üretim maliyetleri ve kolay işlenebilirlikleri nedeniyle süperkapasitörler gibi enerji depolama uygulamaları için büyük ilgi görmüştür. Bu çekici özellikleri sergilemelerine rağmen, süperkapasitörler için TMO'ların pratik uygulamaları hala nispeten sınırlıdır. Bu, büyük ölçüde, yapılarında büyük değişikliklere veya yıkıma ve ayrıca döngü sırasında faz değişikliklerine (bazı durumlarda) yol açabilen ve zamanla kapasitif performanslarının düşmesine yol açan sürekli faradaik reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, kararlı gözenekli yapılar, kontrollü faz ve metal oksitlerin boyutları (1-D, 2-D ve 3-D) üzerinde yararlı kontrol sağlayacak yeni sentez yöntemlerinin gelişmesine acil ihtiyaç vardır. 1990'ların

sonundaki keşfinden bu yana, metal-organik çerçeveler malzeme biliminin birçok alanını etkiledi. Son yıllarda, yeni nesil süperkapasitör uygulamaları için gözenekli metal oksit nanoyapılarının ve nanokompozitlerin türetilmesi için öncüler veya şablonlar olarak önemli ilgi gördüler. Bu malzemeler yaygın uygulamalara sahip olsalar ve yapısal özellikleri ve sentezleri açısından geniş çapta incelenmiş olsalar da, bu malzemelerin süperkapasitör alanının gelişiminde nasıl önemli bir rol oynayacağı hala net değildir (Salunkhe ve diğerleri, 2017).

2.8.2. İletken Polimerler

Hızla gelişen bir enerji piyasasında kullanılacak enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi, teknolojik ilerlemeleri mümkün kılmak için malzeme sentezi ve mühendislik temellerinin bir araya geldiği çok yönlü bir yaklaşım gerektirir. Bu cihazlar küçük, hafif bir pakette büyük miktarda enerji depolayabilmeli ve bu enerjiyi yüksek oranlı uygulamalar için hızlı bir şekilde dağıtabilmelidir. Hızlı indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları yoluyla yükü depolayan iletken polimerlerden (CP'lerden) yapılan psödokapasitörler, özellikle umut verici bir adaydır (Bryan ve diğerleri, 2016). CP'ler kolay sentezleri, içsel iletkenlikleri, iyi esneklikleri ve yüksek redoks katkıları nedeniyle çekicidir. Polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve poli (3,4-etilendioksitiyofen), süperkapasitörler için yaygın olarak çalışılan polimerler arasındadır. Bununla birlikte, anot materyalleri olarak CP'lerin performansının iyileştirilmesine odaklanılmasına rağmen, bunları psödokapasitif katot materyalleri ile eşleştirme çabaları halen devam etmektedir. Hedef materyalin asidik elektrolitlerde negatif potansiyeller altında stabil olması gerektiğine dikkat etmek önemlidir, çünkü CP'ler pozitif potansiyeller altında asidik elektrolitlerde en iyi elektrokimyasal performansı gösterir. Negatif elektrotlar için şu anda mevcut seçenekler çoğunlukla karbonlar ve metal oksitlerdir (Boota ve diğerleri, 2018).

2.9. Hibrit Kapasitör İçin Elektrotlar

2.9.1. Kompozit Elektrotlar

Kompozit elektrotlar, karbon bazlı malzemeleri iletken polimer veya metal oksit malzemelerle bütünleştirir ve hem fiziksel hem de kimyasal yük depolama mekanizmalarını tek bir elektrotta bir araya getirir. Karbon bazlı materyaller, kapasitif bir çift katmanlı şarj sağlar ve ayrıca biriken sözde kapasitif materyaller ile elektrolit arasındaki teması artıran yüksek yüzey alanlı bir omurga sağlar. Sözde kapasitif malzemeler, faradaik reaksiyonlar yoluyla kompozit elektrotun kapasitansını daha da artırabilir. Karbon nanotüpler ve iletken bir polimer olan polipiroiden yapılan kompozit elektrotlar özellikle başarılı olmuştur. Birkaç deney, bu elektrotun saf karbon nanotüp veya saf polipirol polimer bazlı elektrottan daha yüksek kapasitanslar elde edebildiğini göstermiştir. Bu, homojen bir polipirol kaplamasına ve üç boyutlu bir yük dağılımına izin veren, dolaşık altlık yapısının erişilebilirliğine atfedilir. Ayrıca, dolaşık keçenin yapısal bütünlüğünün, biriken polipirol içine iyonların sokulması ve çıkarılmasının neden olduğu mekanik gerilimi sınırladığı gösterilmiştir. Bu nedenle, iletken polimerlerin aksine, bu kompozitler EDLC'lerinkine benzer bir döngü kararlılığı elde edebilmiştir (Halper ve Ellenbogen, 2006)

2.9.2. Asimetrik Elektrotlar

Telcordia Technologies, karbon/karbon süperkapasitörlerinin enerji yoğunluğunun üç ila dört katı enerji yoğunluğuna sahip susuz bir asimetrik hibrit süperkapasitör üretti. Bu, aktif karbon anodunun yeni geliştirilmiş nano yapıları $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ interkalasyon aktif materyali ile değiştirilmesiyle mümkün olmuştur. Bu, hızlı interkalasyon kabiliyetini ve uzun çevrim ömrünü birleştirir. İkincisi, malzemenin lityum interkalasyonu üzerine sıfır gerilme davranışı nedeniyledir. Cihazın bir varyantı, poli (florofeniltiyofen) gibi bir psödokapasitif iletken polimer katotun kullanımını da içerebilir. Enerji yoğunluğu iyileştirmesi (hem gravimetrik hem de hacimsel) iki etkiden kaynaklanır: cihazın ortalama voltajı 1,5 V'tan 2,25 V'a yükseltilir. Ayrıca anot, aynı kapasiteye sahip aktif karbon anottan daha hafif ve daha incedir ve daha az miktarda elektrolit kullanılmasını

gerektirir. Sonuç, sadece bir aktif karbon pozitif elektrot içerdiğinden, aynı kapasiteli karbon/karbon süperkapasitörün yaklaşık yarısı kalınlığa ve yarı elektrolit içeriğine sahip asimetric bir hibrit süperkapasitördür. Zaten temel düzeyde gösterilmiş olan kavram, şu anda geliştirme ve ticarileştirme aşamasındadır. (Pasquier ve Amatucci, 2003)

2.9.3. Pil Tipi Elektrotlar

Asimetric hibritler gibi, pil tipi hibritler de iki farklı elektrotu birleştirir; ancak, pil tipi hibritler, bir süperkapasitör elektrodunun bir pil elektrotu ile bağlanmasında benzersizdir. Bu özel yapılandırma, daha yüksek enerjili süperkapasitörlere ve daha yüksek güçlü pillere olan talebi yansıtır ve pillerin enerji özelliklerini süperkapasitörlerin gücü, çevrim ömrü ve yeniden şarj süreleriyle birleştirir. Araştırma esas olarak bir elektrot, nikel hidroksit, kurşun dioksit ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve diğeri olarak aktif karbon kullanmaya odaklanmıştır. Batarya-18 tipi hibritler hakkında diğeri süper kapasitör türlerine göre daha az deneysel veri olmasına rağmen, mevcut veriler bu hibritlerin süperkapasitörler ve bataryalar arasındaki boşluğu doldurabileceğini öne sürüyor. Umut verici sonuçlara rağmen, genel fikir birliği, batarya tipi hibritlerin tam potansiyelini belirlemek için daha fazla araştırma yapılması gerektiğidir (Halper ve Ellenbogen, 2006).

2.10. Kobalt Katkılı Tungsten Oksit Elektrot Üretme

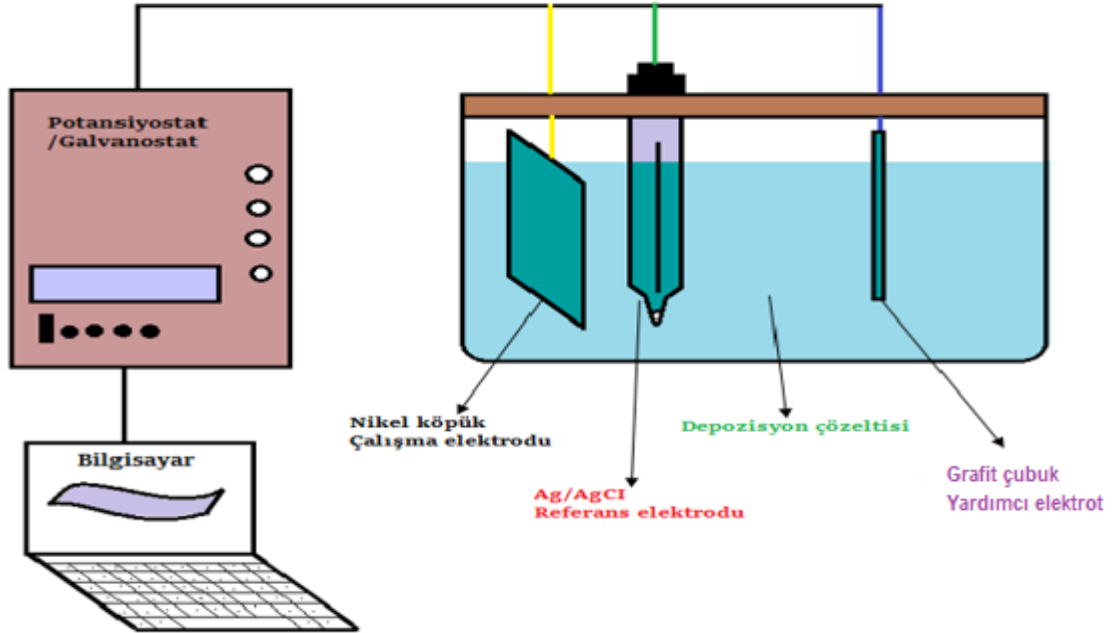
Hibrit kondansatör, karbon esaslı malzeme ile metal oksit veya polimer esaslı malzemelerden oluşur. Bu sinerjistik etki, kapasitörün performansını iyileştirir ve EDLC ile sözdekapasitörün özelliklerini birleştirir. Hibrit kapasitör karbon bazlı malzemeler, faradaik bir yük depolama mekanizması sağlar ve metal oksit veya iletken polimer malzemeler, sözde kapasitif davranışa sahip faradaik olmayan yük depolama mekanizması sergiler, bu her iki tür depolama mekanizması, malzemelerin enerji yoğunluklarını kaybetmeden yüksek spesifik bir kapasitans ve güç yoğunluğu sağlar. CNT, grafen ve aktif karbonlar gibi süperkapasitör için elektrot oluşturmak için metal oksit ve karbon bazlı malzemelerin sayısı kullanılmıştır. Tungsten oksit ve kobalt oksit, süperkapasitör için en bilinen elektrot malzemesidir. Tungsten oksit, yüksek ışık aktivitesi, ışıksız korozyon ve iyi elektron taşınması gibi olağanüstü özelliklere sahiptir.

Co_3O_4 geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve iyi tersinirlik özellikleri gösterir. Son zamanlarda kobalt katkıli tungsten oksit materyali sensörler, katalizörler ve süperkapasitörler alanında büyük ilgi görüyor çünkü bu materyal oda sıcaklığında bir dizi uygulama sağlıyor. Kontrol edilebilir boyut ve şekle sahip kobalt katkıli tungsten oksit materyali hazırlamak için hidrotermal yöntem, sprej piroliz yöntemi, elektrodpozisyon yöntemi ve çeşitli teknikler kullanılmıştır (Dhılıp ve diğerleri, 2020).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Elektrodepozisyon Sistemi

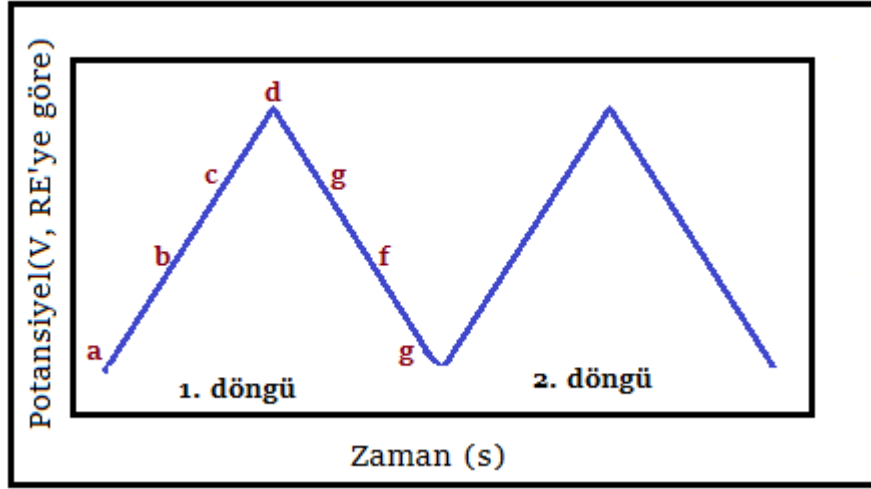
Deneysel çalışmalarımızda Gamry Referans 3000-E Potansiyostat-Galvanostat sistemi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon ve sentez deneyleri PHY200 fiziksel elektrokimya yazılımı ile kontrol edilmektedir. Sistem, deneysel yöntemlerin kontrol edildiği bir potansiyostat-galvanostat, verilerin kaydedilip işlendiği yazılımı yöneten bir bilgisayar ve bir elektrokimyasal hücrelerden oluşmaktadır (Şekil3.1). Sistemde ÇE (çalışma elektrodu) olarak nikel köpük (nickel foam) alttaşlar (yüzey direnci $1,15 \Omega \text{ cm}^{-2}$), RE (referans elektrodu) olarak Ag/AgCl ve YE (yardımcı elektrot) olarak da grafit çubuk kullanıldı. Sistemde ÇE katot, YE ise anot olarak görev yapmaktadır. ÇE ve YE üzerine farklı farklı potansiyeller uygulanarak RE aracılığıyla ÇE üzerindeki potansiyel kontrol edilir. Elektrolitte ÇE ve YE arasında oluşan akım, potansiyel belli aralıklarda değiştirilerek ya da sabit tutularak kaydedilir. ÇE yüzey alanı $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, ÇE ve RE arasındaki mesafe $1,5 \text{ cm}$ ve RE ile YE arasındaki mesafe 2 cm olarak seçildiğinde daha düzgün kaplamalar oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 3.1. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi

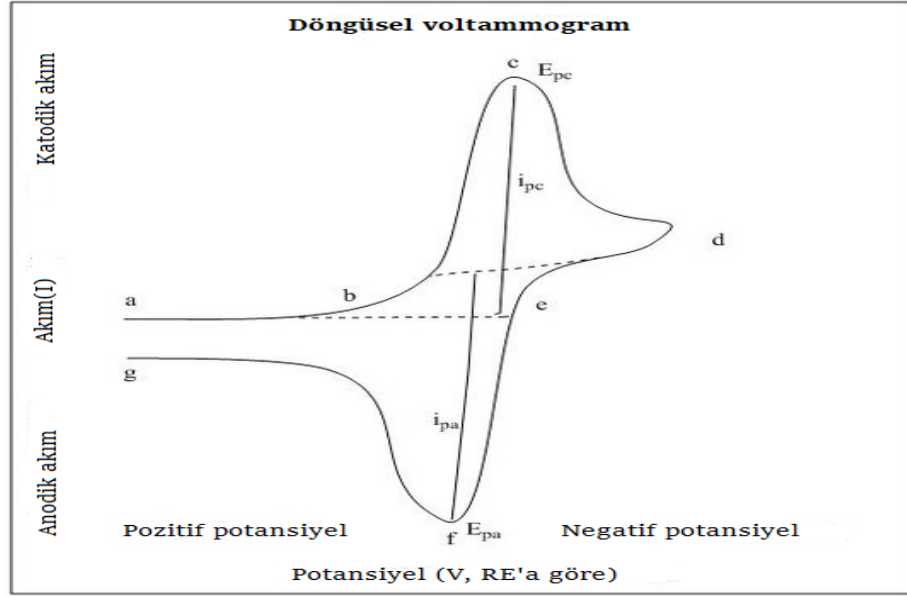
3.2. Dönüşümlü Voltammetri (CV)

Dönüşümlü voltammetri (CV) elektrokimyasal hücrede oluşan akımın kontrol edildiği elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu teknikte ÇE'nin voltajı dögüsel olarak değiştirilir ve bunun neticesinde oluşan akım ölçölür.



Şekil 3.2. CV uyarma sinyali

ÇE'nin potansiyeli, sabit bir potansiyeli olan referans elektroda göre ölçölür. Uygulanan dış potansiyel sonucu Şekil 3.2'de göröldüğü gibi bir uyarma sinyali oluşur. Şekil 3.2'deki negatif yönde taramada, potansiyel büyük bir değerden (a) başlar ve tarama daha düşük bir değerde (d) sonlanır. Pik noktasındaki potansiyel (d, manevra potansiyeli olarak bilinir) ve bu nokta bir analitin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi için yeterince uygun bir potansiyeldir. Ters yöndeki tarama, potansiyelin pozitif yönde tarandığı d noktasından g noktasına doğru gerçekleşir. Şekil 3.2'de göröldüğü gibi, a-d'ye doğru tipik bir indirgenme ve d-g'ye doğru yükseltgenme gerçekleşir. Dikkat edilmelidir ki taramanın pozitif potansiyelden başlaması durumunda, bazı analitler ilk olarak yükseltgenmeye maruz kalır. Bu dögü sürekli tekrarlanabilir ve tarama hızıda ayarlanabilir. Elde edilen uyarma sinyalinin eğimi tarama hızını verir. Dönüşümlü bir voltammogram, gerilim taraması boyunca çalışma elektrodunun akımın ölçölmesi ile elde edilir.



Şekil 3.3. Tek bir elektrotun indirgenme-yükseltgenme voltammogramı (Dönüşümlü voltametri. (<https://chem.libretexts.org/@go/page/311>).

Şekil 3.3’de tek bir elektrotun indirgenmesi ve yükseltgenmesi sonucu elde edilen dönüşümlü bir voltammogram gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, indirgenme süreci a başlangıç potansiyelinden d manevra potansiyeline doğru gerçekleşir. Bu bölgede potansiyel, indirgenme meydana gelmesi için negatif yönde taranır. Elde edilen akım katodik akım (\dot{I}_{pc}) olarak tanımlanır. Eş potansiyel piki c noktasında oluşur ve katodik pik potansiyeli (E_{pc}) olarak bilinir. Elektrotun yüzeyindeki alltaşın tamamı indirgendiğinde E_{pc} ’ye ulaşılır. Manevra potansiyeli d’ye ulaştıktan sonra, tarama d’den g’ye doğru pozitif yönde olur. Bu durum sonucunda anodik akım (\dot{I}_{pa}) meydana gelir ve yükseltgenme gerçekleşir. Potansiyel piki f anodik akım potansiyeli (E_{pa}) olarak adlandırılır ve elektrotun yüzeyindeki alltaşın tamamı yükseltgendiğinde E_{pa} ’ye ulaşır. E_{pc} ile E_{pa} arasındaki bağlantı aşağıdaki gibidir (<https://chem.libretexts.org/@go/page/311>).

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{m} \quad (3.1)$$

Anodik ve katodik yöndeki pik akımları \dot{I}_{pa} ve \dot{I}_{pc} 25 °C’de Nernst denkleminde yararlanılarak üretilen aşağıdaki denklem yoluyla hesaplanır (<https://chem.libretexts.org/@go/page/311>).

$$\dot{I}_p = (2,69 \times 10^5)n^{1/2} \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2} \quad (3.2)$$

Burada \dot{I}_p , amper (A) cinsinden pil akımı; n, elektron sitokiyometrisi; A, cm^2 cinsinden elektrot yüzey alanı; D, difüzyon katsayısı (cm^2/s); C_0 , molar konsantrasyon (mol/cm^3); v, tarama hızı (V/s)

Bu tez çalışmasında, CV voltamogramları elde edilirken 20 mV/s tarama hızında ilk olarak katodik yönde ve ardından anodik yönde tarama yapılarak sonuca gidilmiştir.

3.3. Nikel Köpük Yüzeyinin Hazırlanması

Nikel köpük alttaş 1x2,5 cm boyutlarında dikdörtgen biçiminde kesildi. Kesilen alttaşlar öncelikle ultrasonik olarak temizlendi. Temizleme işlemi için sırasıyla aşağıdaki yöntemler uygulanmıştır.

- 50 ml hacmindeki cam beher kap saf su ile doldurulup ultrasonik cihaz içinde 15 dakika boyunca bekletildi.
- Beher içerisindeki saf su boşaltılıp yerine 2 Molar HCL ile doldurulup zaman ayarlı ultrasonik cihaz içinde 20 dakika bekletildi.
- Beher içerisindeki HCL boşaltılıp yerine 50 ml aseton ile doldurulup zaman ayarlı ultrasonik cihaz içinde 15 dakika bekletildi.
- Beher içerisindeki aseton boşaltılıp yerine 50 ml propan doldurularak zaman ayarlı ultrasonik cihaz içinde 15 dakika bekletildi.
- Son olarak beher içerisindeki propan boşaltılıp yerine 50 ml saf su doldurularak zaman ayarlı ultrasonik cihaz içinde 15 dakika bekletilerek alttaşın temizleme işlemi tamamlandı.

Temizleme işlemi bittikten sonra kesilen alttaşlar beher kap içerisinde alınıp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında kuruyan alttaşlar hazır hale gelmiş oldu.

3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyleerde kullanılan $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , H_2SO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCL , LiClO_4 gibi kimyasallar ve nikel köpük sırasıyla Sigma Aldrich (İngiltere) ve Nanografi Co. Inc. (Türkiye)'den satın alındı. Kimyasallar daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı.

Tungsten oksit kaynağının ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) moleküler ağırlığı 329,8 g/mol ve cam beher kabın hacminin 50 cc değerinde olduğu bilgisi ile 0,1 M Tungsten oksit kaynağı eklemek için gerekli olan kütle miktarı (gram biriminde) aşağıdaki işlemler ile hesaplandı. Molarite eşitliği,

$$M = \frac{n}{V_0} \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; M, molariteyi; V_0 , çözeltinin hacmini; n, mol sayısını; MA, molekül ağırlığını ifade eder. Mol sayısı eşitliği,

$$n = \frac{m}{MA} \quad (3.4)$$

Denklem (3.3) ve ve Denklem (3.4) birleştirilirse,

$$m = M \times V_0 \times MA \quad (3.5)$$

elde edilir. Buradan, m_{wo3}

$$m_{\text{wo3}} = \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) \times (5 \times 10^{-3} \text{ l}) \times (329,8 \text{ g}) \quad (3.6)$$

$$m_{\text{wo3}} = 0,1649 \text{ g}$$

olur. Benzer şekilde hesaplanarak, kobalt kaynağı olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiğinden 20 mM kullanıldı. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiğinin moleküler ağırlığı 291,03g/mol olduğuna göre,

$$m_{Co} = \left(20 \times 10^{-3} \frac{mol}{l}\right) \times (5 \times 10^{-3} l) \times \left(291,03 \frac{g}{mol}\right) \quad (3.7)$$

$$m_{Co} = 0,0291 g$$

olur. Kompleks yapıcı olarak kullanılan H₂O₂ kimyasal bileşiğinden 0,05 M değerinde kullanıldı. Moleküler ağırlığı 34,01 g/mol olan H₂O₂ kimyasal bileşiği için aynı hesaplama kullanırsa,

$$m_{H_2O_2} = \left(0,05 \frac{mol}{l}\right) \times (5 \times 10^{-3} l) \times \left(34,01 \frac{g}{mol}\right) \quad (3.8)$$

$$m_{H_2O_2} = 0,0850 g$$

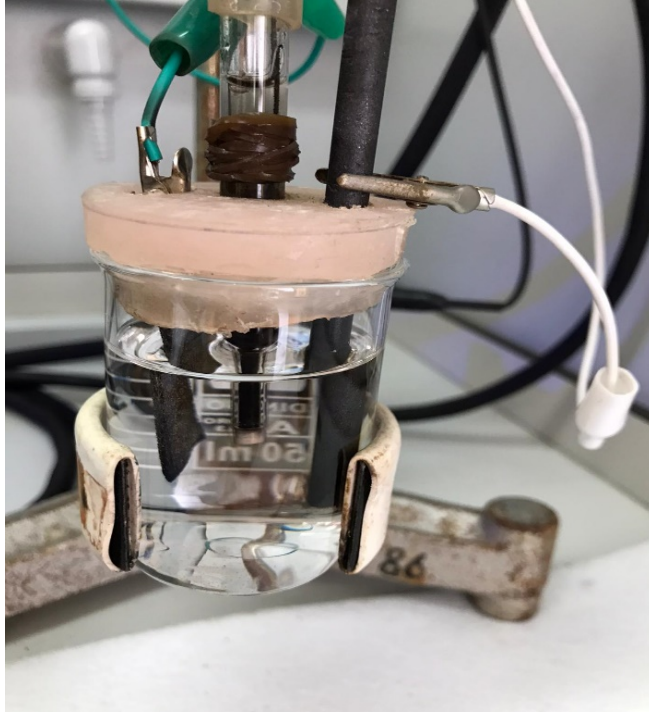
olur. Son olarak kompleks yapıcı olarak kullanılan LiClO₄ kimyasal bileşiğinden 100 mM konsantrasyonu kullanıldı. Moleküler ağırlığı 106,39 g/mol olan LiClO₄ kimyasal bileşiği için aynı hesaplama kullanırsa,

$$m_{LiClO_4} = \left(100 \times 10^{-3} \frac{mol}{l}\right) \times (5 \times 10^{-3} l) \times \left(106,39 \frac{g}{mol}\right) \quad (3.9)$$

$$m_{LiClO_4} = 0,0532 g$$

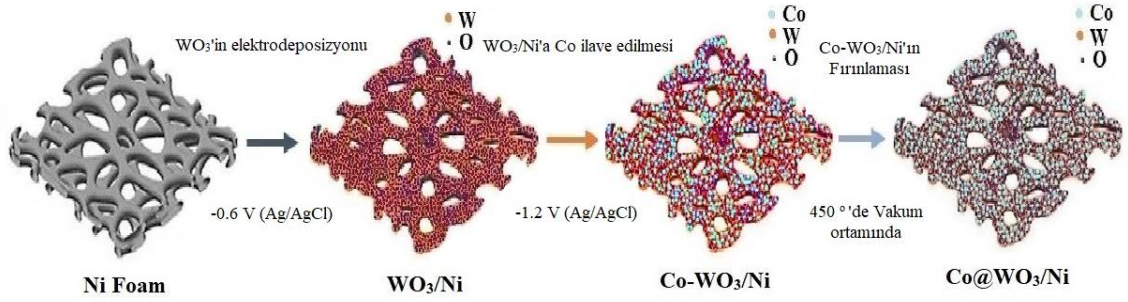
elde edilir.

WO₃/Ni elektrotunun üretimi oda sıcaklığında üç-elektrotlu sistem kullanılarak yapıldı. WO₃ depozisyon çözeltisi; 50 cc saf su içerisine 0,1 M Na₂WO₄.2H₂O ($m_{wo_3} = 0,1649 g$), 0,05 M H₂O₂ ($m_{H_2O_2} = 0,0850 g$) ve çözeltinin homojen olmasını sağlamak için ayarlı otomatik pipet yardımıyla 5 damla H₂SO₄ eklendikten sonra karıştırma işlemi yapılarak çözülmesi sağlandı. Sonra nikel köpük alttaş (yüzey direnci 1.15 Ω cm⁻²) üzerine biriktirme yapıldı. Çözeltinin asit derecesini ölçmek için pH metre kullanıldı.

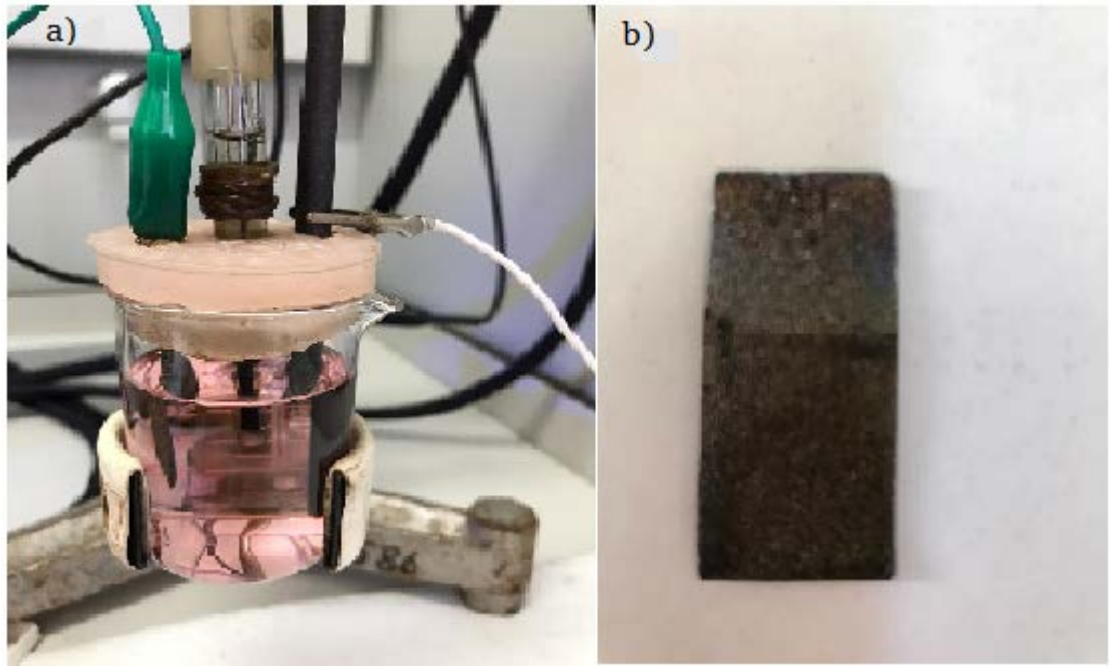


Şekil 3.4. Tungsten oksit (WO_3) depozisyon çözeltisi

$Co@WO_3$ elektrolitik çözeltisi, 0,1 M sodyum tungstat dihidrat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), 20 mM kobalt (II) nitrat heksahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 0,05 M hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ultra saf su karışımı olarak hazırlandı. pH'ı ~2'ye ayarlamak için elektrolite beş damla sülfürik asit (H_2SO_4) eklendi. Tüm bileşenler, iyi dağılmış bir çözelti elde etmek için 70 °C'lik ultrasonik karıştırıcılarda 10 dakika karıştırıldı. $Co@WO_3$ filmi iki aşamalı elektrodpozisyon ile üretildi, ilk adım olarak 600 s boyunca -0.6 V sabit voltaj uygulandı ve ikinci adımda 60 s boyunca -1,2 V sabit voltaj kullanıldı (Arslan ve diğerleri, 2021). Birinci ve ikinci adımlar ile sırasıyla WO_3 ve Co biriktirmesi gerçekleştirildi. Son olarak, öncü WO_3 ve $Co@WO_3$ malzemeleri, 2 saat boyunca bir vakum ortamında 450 °C'lik ortamda fırınladı. Tavlama işleminden sonra üretilen malzeme $Co@WO_3$ kompozit elektrot olarak adlandırıldı. Şekil 3.5, $Co@WO_3$ kompozit elektrotunun hazırlama adımlarını göstermektedir.



Şekil 3.5. Co@WO₃/Ni kompozit malzeme için hazırlık adımlarının temel bir gösterimi



Şekil 3.6. a) Kobalt (Co) depozisyon çözeltisi **b)** Co@WO₃/Ni kompozit elektrotu

Co@WO₃ malzemeleri, üç elektrotlu bir konfigürasyona sahip bir elektrodepozisyon sistemi ile Ni köpük üzerinde elektro-depozite edildi. Elektrodepozisyon sistemi üç elektrotta sahiptir; çalışma elektrotu (nikel köpük, alttaş), Ag/AgCl referans elektrotu ve yardımcı elektrot (Grafit çubuk). Üretim yapmadan önce nikel köpük yukarıda bahsedildiği gibi temizlenmiştir. Üretim, Gamry Reference 3000-E Potentiostat/Galvanostat elektrodepozisyon sistemi kullanılarak ve PHY200 Elektrokimyasal yazılımla kontrol edilerek gerçekleştirildi (Şekil 3.1).

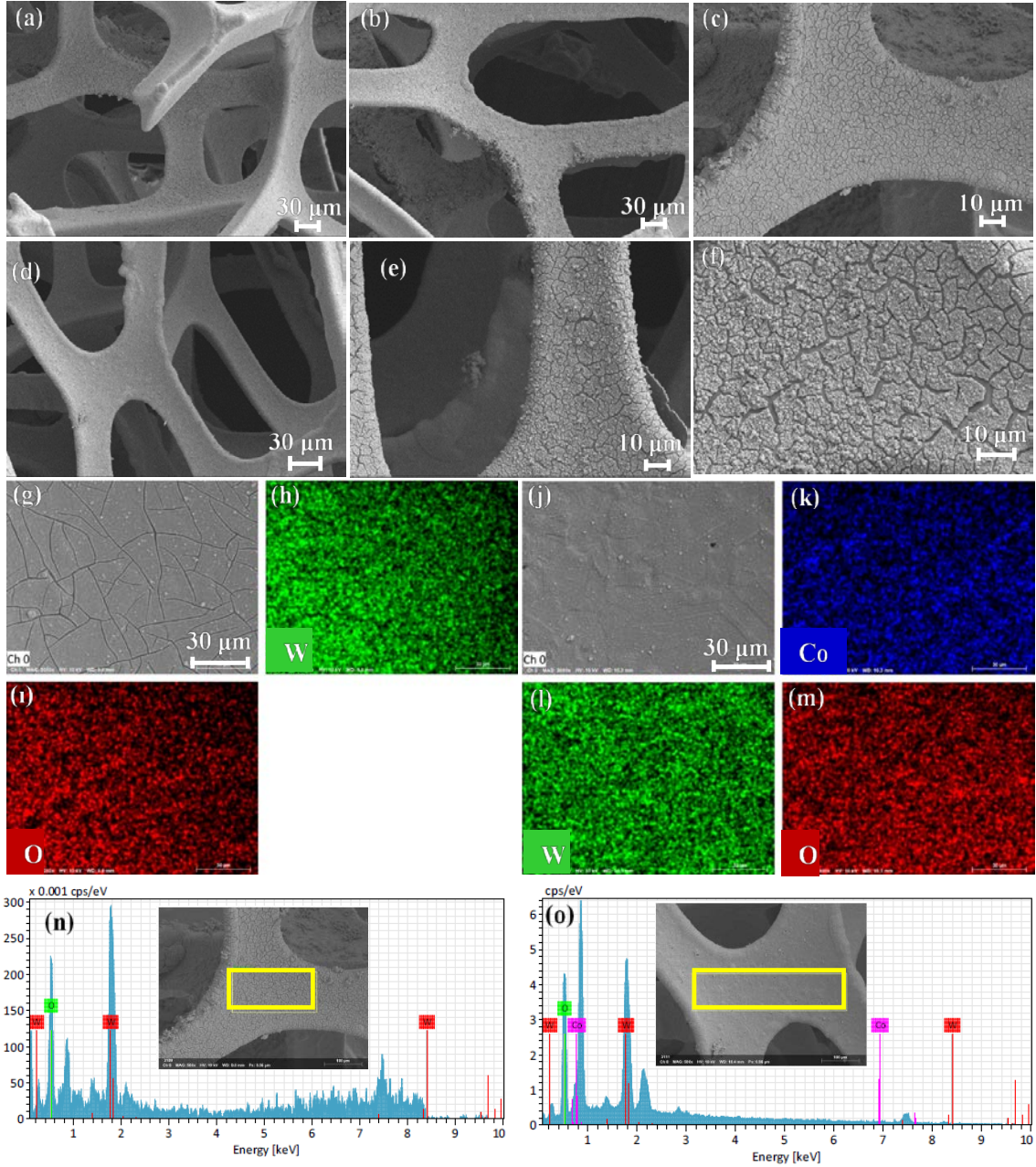
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni Elektrotlarının Yüzey Morfolojileri ve Yapısal Karakterizasyonları

Şekil 4.1 (a-f), elektrokimyasal biriktirme ile üretilen saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotlarının SEM mikrograflarını göstermektedir. Şekil 4.1'de (a'dan f'ye) saf WO₃ ve Co@WO₃ nano katmanlarının, 3D-Ni köpüğün ızgara yapısının iç ve dış katmanları üzerinde homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Ayrıca, WO₃ tabakasının, arayüzde görünür kusurlar ve kirlilikler olmaksızın alt-tabakaya iyi bir şekilde yapıştığı gözlemlenmiştir. Ni köpüğün iletkenliğine ve saf WO₃ partiküllerinin alt tabaka üzerinde iyi kontak kurmasına ve bunun sonucunda kaplama ile alt tabaka arasında sıkı bir bağ oluşmasına atfedilir. Bu yapı, daha fazla elektroaktif bölge sağlar ve elektrokimyasal reaksiyonlar için iyonik taşımayı basitleştirir. Co@WO₃ tabakalarının yüzeyi ada şeklinde oluşumların yanı sıra nehir benzeri çizgilere sahiptir (Şekil 4.1d-f). Bu açıdan bakıldığında, Ni köpük yüzeyindeki kaplama, Co'nun WO₃'e eklenmesiyle daha belirgin hale gelmiştir. Ni köpük altaş üzerindeki kompozit elektrotların iç içe geçmiş yüzey morfolojisi, aktif bir bölge ve geniş bir elektrolit temas yüzeyi sağlayarak enerji depolama işlemi sırasında redoks reaksiyonlarını kolaylaştırır.

Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotların bileşenlerini belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri yapıldı. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotlarının EDX spektrumları Şekil 4.1n ve 4.1o'da gösterilmektedir. Saf WO₃/Ni elektrotunun EDX spektrumu W ve O elementlerine ait iki ana pike sahipken, Co@WO₃/Ni elektrotu W, O ve Co elementlerinin varlığını kanıtlayan üç ana elemental pik sergiler (Şekil 4.1n ve 4.1o). Bu üç elementin dışında, başka bir safsızlık elementi bulunamamıştır, bu da son derece saf-Co@WO₃/Ni elektrodunun elektrodepozisyon yöntemiyle uygun şekilde üretildiğini kanıtlamaktadır. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotlarının atomik yüzdeleri Çizelge 4.1'de sunulmaktadır. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, her iki elektrot da W ve O elementleri içermektedir. Ayrıca, üretilen kompozit malzeme yüzdeleri sırasıyla %16,57, %51,46 ve %31,97 olan Co, W ve O elementlerini içermektedir (Çizelge 4.1), bu da Co@WO₃/Ni kompozit malzemenin

üretimini doğrular. Ayrıca, bileşenlerin dağılımını daha da netleştirmek için elektrot yüzeylerinin elementel haritaları Şekil 4.1h-4.1m’de verilmiştir. Eşlemeler, bu elementlerin 3D nikel köpüğü yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.1h-4.1m).

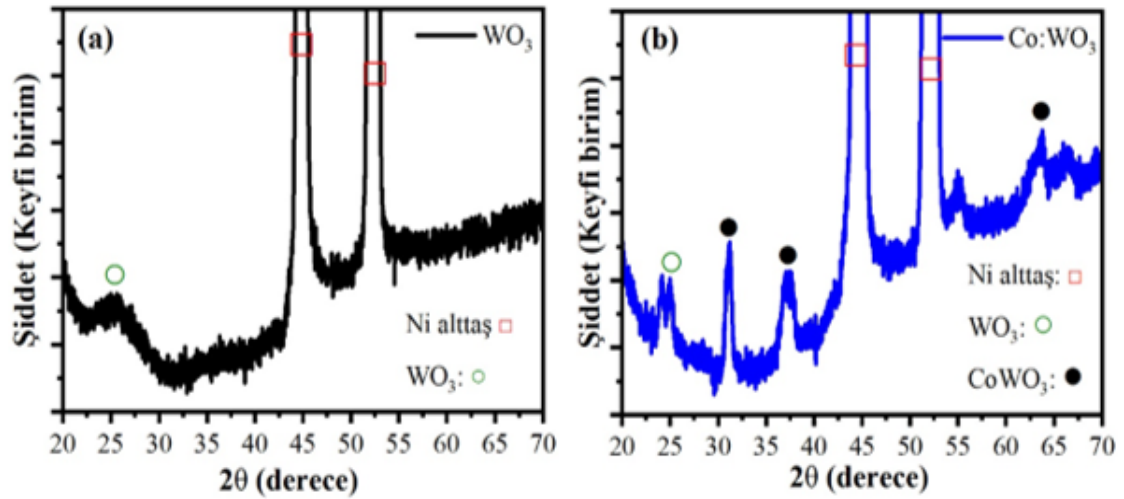


Şekil 4.1. (a-c) Saf WO_3/Ni 'nin SEM görüntüleri, (d-f) $Co@WO_3/Ni$ elektrotunun SEM görüntüleri, (h ve i) saf WO_3/Ni 'nin elementel haritaları, (k-m) $Co@WO_3/Ni$ elektrotunun elementel eşlemeleri, (g ve j) element yüzdelерinin belirlenmesi için seçilen alanlar, (n ve o) sırasıyla saf WO_3/Ni ve $Co@WO_3/Ni$ elektrotlarının EDX spektrumları

Çizelge 4.1. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotlarının kimyasal bileşenleri

Üretilen elektrot	Aktif kütle (mg)	Co (%)	W (%)	O (%)
Saf WO ₃ /Ni	1	-	67,77	32,23
Co@WO ₃ /Ni	1.1	16,57	51,46	31,95

Ni köpük üzerindeki saf WO₃ ve Co@WO₃ kompozit elektrodunun XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.2a ve 4.2b’de gösterilmektedir. 01-089-1287 ve 01-072-0479 JCPDS kart numaralarına göre, WO₃ kristalinin oluşumu açıktır. Burada, sırasıyla (2 0 0) ve (2 0 2) kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=25,2^\circ$ ve $55,0^\circ$ ’deki pikler, WO₃’ün tetragonal kristal fazına aittir (Şekil 4.2a). 01-072-0479 numaralı JCPDS kart numarası, $2\theta=31,1^\circ$, $27,4^\circ$ ve $63,7^\circ$ piklerinde CoWO₃ bileşiğinin monoklinik fazı, sırasıyla (-1 1 1) (0 2 1) ve (2 3 0)’ın kristal düzlemleriyle ilişkilidir (Şekil 4.2b) (Kumar ve ark. 2016). Hem Şekil 4.2’a hem de 4.2b’de, sırasıyla (111) ve (2 0 0) kristal düzlemleriyle $2\theta=44,7^\circ$ ve $52,1^\circ$ ’deki pikleri, JCPDS kart numarasına göre Ni’nin kübik fazı için karakteristik pikleridir (Liu ve diğerleri, 2015)



Şekil 4.2. a) WO₃/Ni ve b) Co@WO₃/Ni elektrotunun XRD spektrumu.

4.2. Saf WO₃/Ni Ve Co@WO₃/Ni Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı

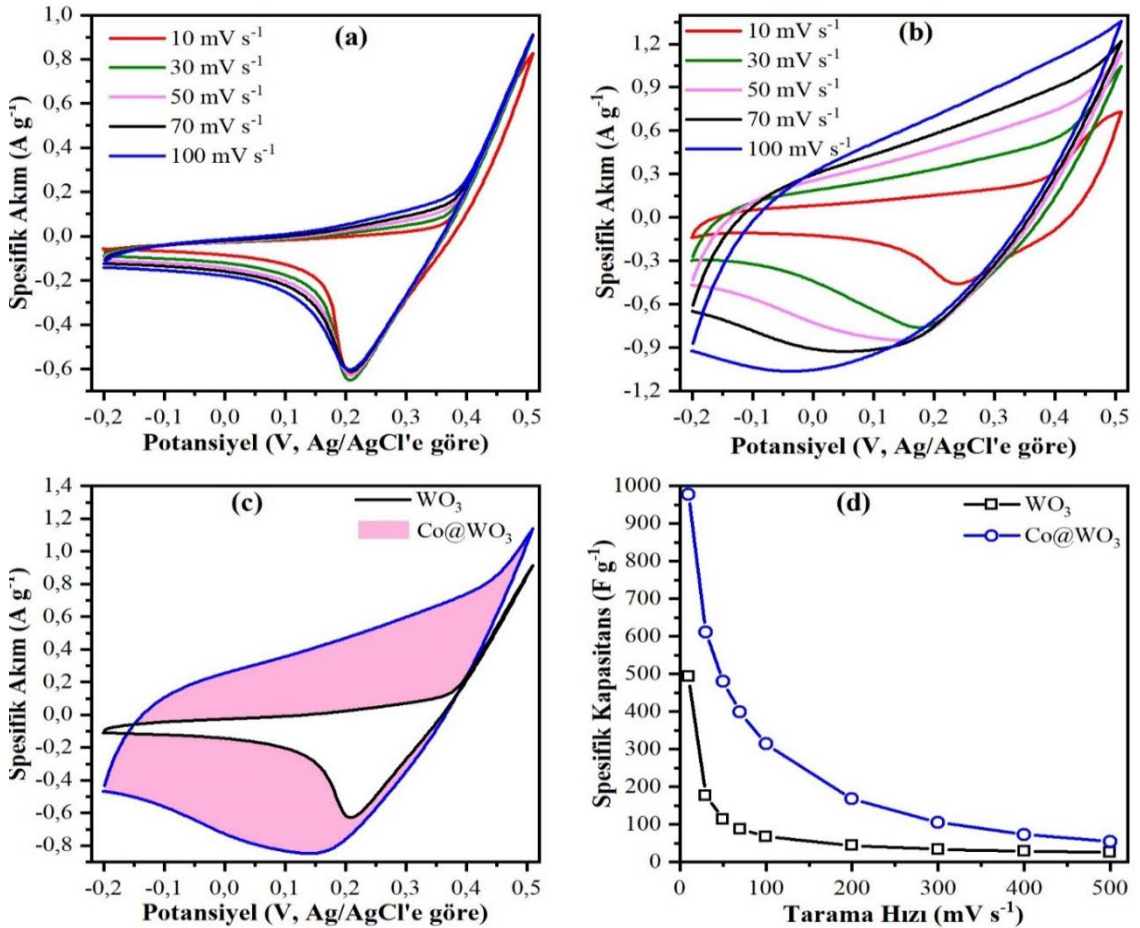
Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrotlarının elektrokimyasal performansları, 0,1 M KOH sulu solüsyonda üç elektrotlu hücre sistemi kullanılarak döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testleri ile analiz edildi. CV verileri, artan tarama hızına elektrokimyasal tepkiyi araştırmak için -0,2 – 0,5 V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızlarında kaydedildi. 10-100 mV s⁻¹ tarama hızlarında saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotun CV eğrileri Şekil 4.3a ve 4.3b’de gösterilmektedir. Saf WO₃/Ni elektrotunun güçlü redoks pikleri, Şekil 4.3a’daki her eğri için yaklaşık 0,21 V’ta gözlenir. Şekil 4.3a’daki her eğri için görülen yaklaşık 0,49 V’taki anodik tepe, oksidasyon işleminin bir sonucudur. Tarama hızının artmasıyla, saf WO₃/Ni elektrotunun CV eğrilerinin alanı biraz değişiklik gösterir, ancak Co@WO₃/Ni elektrotunun CV eğrilerinin yüzey alanı yüksek oranda artar (Şekil 4.3a ve 4.3b). 50 mV s⁻¹ sabit tarama hızında saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrotlarının CV eğrileri, Şekil 4.3c’de kolay karşılaştırma için gösterilmektedir. Şekil 4.3c’de görüldüğü gibi, Co’nun WO₃’e eklenmesiyle, saf WO₃/Ni elektrotunun katodik piki, iyonların ve elektronların daha hızlı iletimi yoluyla daha düşük bir potansiyele kayar, bu da nispeten daha düşük direnç anlamına gelir. Co@WO₃/Ni kompozit elektrotun yüzey alanı, saf WO₃/Ni elektrotunkinden çok daha büyüktür (Şekil 4.3c). Bu, Co@WO₃/Ni elektrotunun, saf WO₃/Ni elektrotundan daha büyük bir spesifik kapasitansa sahip olduğunu gösterir. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrotunun spesifik kapasitans değerleri, CV verileri kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanabilir (Lokhande ve diğerleri, 2021):

$$C_m = \frac{1}{m \cdot \nu \cdot \Delta V} \int I dV \quad (4.1)$$

C_m, elektrotun kütle başına spesifik kapasitansıdır, m aktif elektrot kütesidir (kg), ν tarama hızlarını ifade eder (V s⁻¹), V potansiyeldir (V) ve I akım yoğunluğudur (A g⁻¹), ∫ I dV, malzemelerin CV taramasına ait kapalı eğri içindeki alandır. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotlar için elde edilen spesifik kapasitans değerleri, 10 mV s⁻¹ tarama hızında sırasıyla 492,8 ve 977,4 F g⁻¹ olarak hesaplanmaktadır. Bu sonuçlar GCD verilerinden elde edilen sonuçlarla uyumludur. WO₃’e Co dahil edilmesi, saf

WO₃/Ni elektrotunun sözdekapasitans performansını artırır, çünkü elektronların WO₃ kafesi üzerinde hızlı bir şekilde iletilmesine izin verir (He ve diğerleri, 2015). Ni köpük üzerinde NiWO₄ ve CoWO₄ nanoyapılarının sentezini bildirmiştir ve CoWO₄/Ni köpük nanoyapılarının spesifik kapasitans değerinin 1 A g⁻¹'de 764,4 F g⁻¹ olduğunu belirtmişlerdir (He ve diğerleri, 2015).

Elektrotlar için tarama hızına karşı spesifik kapasitans değişimi Şekil 4.3d'de gösterilmektedir. Şekil 4.3d'den görüldüğü gibi, tarama hızı arttığında elektrotların spesifik kapasitans değerleri azalmaktadır. Ayrıca, aynı tarama hızlarında Co@WO₃/Ni kompozit elektrotun spesifik kapasitansının, saf WO₃/Ni elektrotunkinden daha büyük olduğu açıktır.



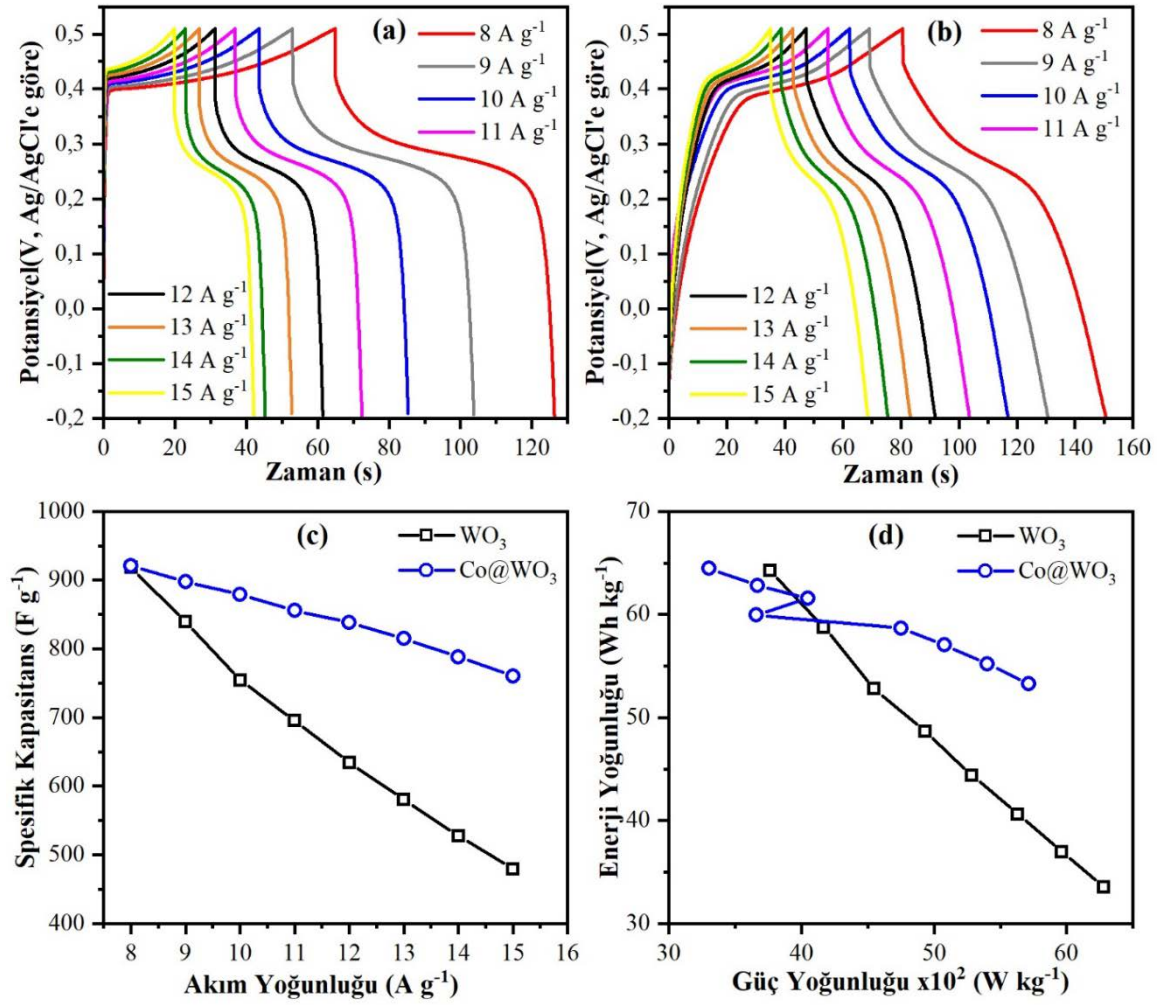
Şekil 4.3. a) Saf WO₃/Ni köpüğünün ve b) Co@WO₃/Ni kompozit elektrodunun çeşitli tarama hızlarında döngüsel voltametri eğrisi, c) 50 mV s⁻¹ tarama hızında, saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni'nin döngüsel voltametri eğrilerinin bir karşılaştırması, d) elektrotlar için tarama hızına karşı spesifik kapasitans değişimi.

Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrotlarının kapasitif özellikleri hakkında daha fazla bilgi elde etmek için, farklı akım yoğunluklarında -0,2 ile 0,5 V voltaj aralığında GCD ölçümleri yapıldı. Farklı akımlar için elde edilen GCD eğrileri, Şekil 4.4a ve 4.4b’de sunulmuştur. Şekil 4.4a ve 4.4b’deki şarj-deşarj eğrileri, kapasitenin esas olarak faradaik redoks reaksiyonlarından kaynaklandığını gösteren, düz bir çizgiden önemli bir sapma gösterir. Şekil 4.4a ve 4.4b’de akım yoğunluğu arttıkça elektrotların şarj-deşarj süresinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.4a ve 4.4b’den açıkça görüldüğü gibi, Co@WO₃/Ni elektrotu aynı akım yoğunluklarında saf WO₃/Ni elektrottan daha uzundeşarj süresine sahiptir. Bu, Co@WO₃/Ni elektrotunun şarj kapasitesindeki artışa bağlanabilir. Saf WO₃/Ni elektrotunun Co malzemesi ilavesiyle geliştirilmiş şarj-deşarj süresi, büyük olasılıkla WO₃ matrisinde oluşan yeni kanallardan kaynaklanmaktadır. CoWO₃ kristal fazının oluşumu göz önüne alındığında, Co-W bağı Co@WO₃/Ni elektrotunun elektrokimyasal performansını da artırır. Üretilen elektrotlar için spesifik kapasitans değerleri, farklı akım yoğunluklarındakideşarj eğrilerininin altında kalan ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir (Shinde ve diğerleri, 2019):

$$C_s = \frac{I}{m\Delta V^2} \int V dt \quad (4.2)$$

Burada C_s, elektrotun spesifik kapasitans değerlerini temsil eder, I(A) akım yoğunluğudur, $\int V dt$ deşarj eğrisinin altındaki alandır, t(s)deşarj süresidir, m(g) elektrodun kütlesidir ve $\Delta V(V)$,deşarjın voltaj aralığıdır.

Şekil 4.4c, filmlerin spesifik kapasitansını akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterir. Şekil 4.4c’de görüldüğü gibi, Co@WO₃/Ni kompozit elektrot, aynı akım yoğunluklarında saf WO₃/Ni’ninkinden daha büyük bir spesifik kapasitansa sahiptir. Kütle başına spesifik kapasitans değerleri sırasıyla saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrodu için 918,1, 839,2, 754,1, 695,1, 634,3, 580,3, 527,8, 479,1 F g⁻¹ ve 1024,7, 920,4, 897,3, 878,8, 855,9, 838,1, 814,8 788,4 ve 760,4 F g⁻¹olarak hesaplanmıştır. Co@WO₃/Ni elektrot için akım yoğunluklarıda 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ve 15 A g⁻¹.



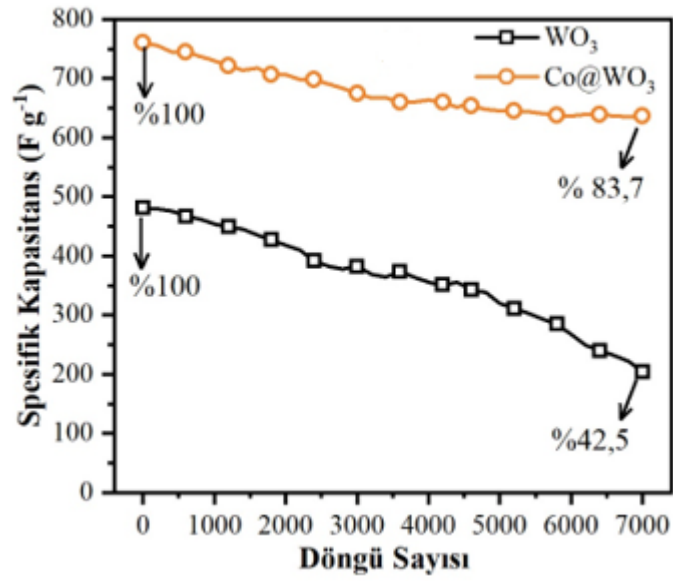
Şekil 4.4. Çeşitli akım yoğunluklarında, a) saf WO₃/Ni elektrodunun GCD eğrileri, b) Co@WO₃/Ni elektrodunun GCD eğrileri, c) saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni için çeşitli akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması, d) Elektrotların Ragone grafiği.

Elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki Ragone grafiği Şekil 4.4d'de gösterilmektedir. Elektrotların enerji ve güç yoğunlukları sırasıyla:

$$E = \frac{1}{2 \times 3.6} CV^2 \quad (4.3)$$

$$P = \frac{3600xE}{\Delta t} \quad (4.4)$$

eşitlikleri yardımıyla hesaplanır (Gupta ve diğerleri, 2021). E spesifik enerji yoğunluğunu, C spesifik kapasitansını, V toplam potansiyel penceresini, P spesifik güç yoğunluğunu ve Δt deşarj süresini ifade eder. Burada potansiyel penceresi 0,71 V olarak belirlenmiştir. Saf WO_3/Ni elektrodunun enerji yoğunluğu $64,27 \text{ Wh kg}^{-1}$ iken $\text{Co@WO}_3/\text{Ni}$ kompozit elektrot $64,44 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu sergilemektedir. Saf WO_3/Ni ve $\text{Co@WO}_3/\text{Ni}$ elektrotlarının güç yoğunlukları sırasıyla $3761,49$ ve $3303,90 \text{ W kg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. Elektrotların döngüsel tutma performansları

4.3. Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri

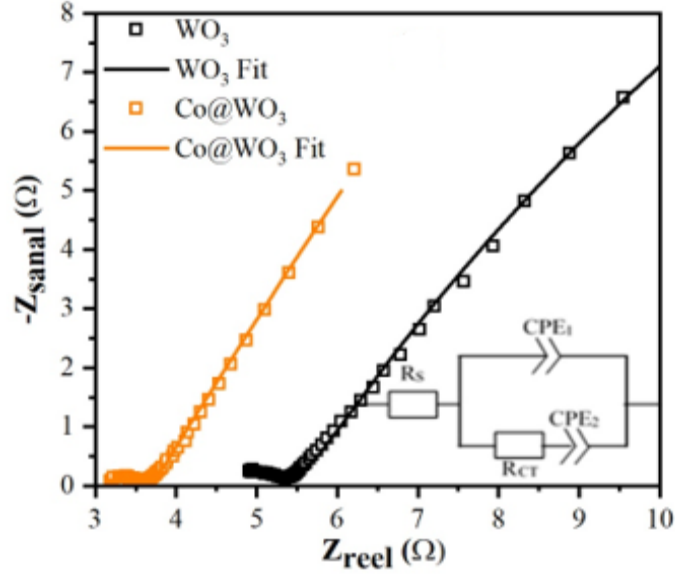
Elektrotlar ve elektrolitler arasındaki yük transfer sürecini anlamak için elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapıldı. EIS ölçümleri 0,2 Hz ila 300 kHz frekans aralığında 0,1 M KOH çözeltisi içinde 0,5 V AC potansiyel ile gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri sonucunda elde edilen Nyquist grafiği Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Elektrotların EIS verilerini fit ederek en iyi eşdeğer elektronik devreyi bulmak için Gamry Echem Analyst yazılımı kullanıldı. Şekil 4.6'nın içindeki resim eşdeğer elektronik devreyi göstermektedir. Co ilavesi, WO_3/Ni elektrotunun eşdeğer seri direncini düşürerek iletkenliğini artırır. Şekil 4.6'daki Nyquist grafiklerinden görüldüğü

gibi, yüksek frekans bölgesinde yarım daire ve düşük frekans bölgesinde düz bir çizgi vardır. Düşük frekans bölgesinde gözlenen yaklaşık 45 derecelik düz çizgiler, elektrolit içindeki elektroaktif iyonların difüzyonu nedeniyle oluşur. Düşük frekans bölgesindeki Co@WO₃/Ni kompozit elektrotunun düz çizgisinin eğimi, saf WO₃ elektrotunununkinden daha büyüktür, bu da Co@WO₃/Ni kompozitindeki elektrolitik iyon difüzyon hızının daha yüksek olduğu anlamına gelir (Şekil 4.6). Aslında bu aynı zamanda Co@WO₃/Ni yüzeyinde iyi bir absorpsiyonun mevcut olduğu anlamına gelir. Eşdeğer devre modelindeki elektronik devre elemanlarının tahmini değerleri Çizelge 4.2’de listelenmiştir. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni kompozit elektrotların yük transfer dirençleri (R_{CT}) sırasıyla 7,26 ve 3,59 Ω olarak bulunmuştur. Saf WO₃/Ni ve Co@WO₃/Ni elektrot için elektrolitik çözelti dirençleri (R_s) sırasıyla 3,1 ve 2,4 Ω olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, CoWO₃/Ni kompozit elektrodunun daha hızlı reaksiyon kinetiğine ve elektrot/elektrolit yüzeyinde meydana gelen hızlı iyon transferine sahip olduğunu göstermektedir. Elektrotların (C_{PE}) sabit faz elemanları,

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4.5)$$

ifadesinden hesaplanmıştır (Al-Enizi ve Elzatahry, 2017). Burada Y₀ sabit bir değerdir, ω açısıl frekansı tanımlar, j sanal sayıdır ve n faz kaymasının derecesini gösteren bir değerdir. Burada n, malzemenin ideal kapasitans mı yoksa ideal direnç mi olduğunu açıklar. n yaklaşık olarak 1'e eşitse, malzemenin ideal bir kondansatör özelliği gösterdiği anlaşılır. n sıfıra eşit olduğunda, malzeme ideal bir direnç gibi davranır. Malzeme, n 0,5'e eşitse Warburg elemanının özelliklerini taşır. n₁ değerlerine göre WO₃/Ni (n₁=0,44) ve Co@WO₃/Ni (n₁=0,15) elektrotları sırasıyla Warburg elementi ve ideal direnç gibi davranır. Her iki elektrot da n₂ verilerinden dolayı Warburg elemanı ve ideal kapasitör karma davranışına sahiptir (Çizelge 4.2). WO₃/Ni'nin yük transfer direnci, Co ilavesinden sonra başlangıç değerinin yarısına düşer (Çizelge 4.2). R_{CT}'deki azalma, Co@WO₃/Ni elektrotunun elektroaktif yüzey alanının WO₃/Ni elektrotunun iki katı kadar artmasına neden olur. Bir elektrotun spesifik kapasitansı, kapasitans tutma, enerji ve güç yoğunluklarının daha yüksek elektroaktif yüzey alanı nedeniyle geliştirilebileceği iyi bilinmektedir. Bu anlamda, EIS çalışmalarından elde edilen R_{CT} verileri, WO₃/Ni

elektrotuna Co yüklemesi nedeniyle enerji depolama ile ilgili yukarıda belirtilen özelliklerin iyileştirilmesi ile paraleldir.



Şekil 4.6. Sentezlenen elektrotların Nyquist grafikleri. Grafiğin içindeki resim EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devre modelini göstermektedir.

Çizelge 4.2. EIS verilerinden elde edilen elektronik devre modelinin eşdeğer devre elemanları

Üretilen Elektrot	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	CPE_1 (mF)	n_1	CPE_2 (mF)	n_2	Fit uyumu (χ^2)
SafWO ₃	3,1	7,26	12,8	0,44	147,0	0,74	1.74×10^{-4}
Co@WO ₃	2,4	3,59	18,2	0,15	45,1	0,73	1.08×10^{-4}

5. SONUÇ

Özetle, saf WO_3/Ni ve $Co@WO_3/Ni$ elektrotları nikel köpük üzerine elektrokimyasal olarak sentezlendi. WO_3 'e Co katkısının enerji depolama testleri üzerindeki etkisi, SEM, EDX haritalama, XRD ve bazı elektrokimyasal analizler yoluyla derinlemesine araştırılmıştır. SEM mikrografları ve elektrotların yüzey haritalaması, Co, W ve O elementlerinin Ni substratı üzerinde homojen bir şekilde biriktirildiğini göstermektedir. Ayrıca, EDX ve XRD analizleri, WO_3/Ni ve $Co@WO_3/Ni$ elektrotlarının oluşumunu doğrular. WO_3/Ni elektrot, 10 mV s^{-1} tarama hızında $492,8 \text{ F g}^{-1}$ spesifik kapasitans ve $3761,49 \text{ W kg}^{-1}$ güç yoğunluğu ile $64,27 \text{ Wh kg}^{-1}$ yüksek enerji yoğunluğu sergilerken, $Co@WO_3/Ni$ elektrot, aynı tarama hızında $977,4 \text{ F g}^{-1}$ spesifik kapasitansa ve $3303,90 \text{ W kg}^{-1}$ güç yoğunluğu ile $64,44 \text{ Wh kg}^{-1}$ yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. WO_3/Ni ve $Co@WO_3/Ni$ elektrotlarının döngüsel kapasitans tutma performansları sırasıyla %42,5 ve %83.7'dir, bu da $Co@WO_3/Ni$ elektrotunun üstün elektrokimyasal kararlılığını göstermektedir. WO_3 malzemesine Co eklenmesi, spesifik kapasitansı ve güç yoğunluğunu ve ayrıca döngüsel performansı arttırmaktadır. Bu süperkapasitif özellikler, yüksek iletkenliğe sahip ($\sim 1-2 \Omega$ ile) 3D Ni köpük üzerine üretilen $Co@WO_3$ kompozit elektrodunun benzersiz yapısına atfedilir. Ek olarak, EIS analiz sonuçları $Co@WO_3/Ni$ elektrotunun mükemmel elektrokimyasal davranışlarını doğrular. Sonuç olarak, $Co@WO_3/Ni$ elektrotunun enerji depolama alanında potansiyel uygulamalara sahip olduğu görülmektedir.

WO_3 ve çeşitli materyallerle katılanmış olan WO_3 elektrotlarının spesifik kapasitans, kapasitans tutma, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi enerji depolama özellikleri ile ilgili daha önceden yapılmış literatür çalışmaları Çizelge 5.1'de verildiği gibidir. WO_3 elektrotlarının enerji depolama performansının artırılması için mangan (Mn), kobalt (Co), polipyrrole (PPy), polyaniline (PANI), çok-duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), indirgenmiş grafen oksit (rGO), aktif karbon ve grafen gibi materyallerin literatürde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Son yıllarda psödokapasitör malzemesi olarak rapor edilen çeşitli WO₃ bazlı elektrotların karşılaştırılması

Elektrot malzemeleri	Spesifik kapasitans	Kapasitans tutma	Enerji yoğunluğu Wh kg ⁻¹	Güç yoğunluğu W kg ⁻¹	Ref.
Mn/WO ₃	(932-65) Fg ⁻¹ at (5-25) mV/s 1178 Fg ⁻¹ at 2 mA/cm ²	94,2% after 5000 cycles at 10 Ag ⁻¹	-	-	(Mohanve diğerleri, 2021)
WO ₃ @PPy WO ₃	586 F g ⁻¹ at 2 A g ⁻¹ 402 F g ⁻¹ at 2 A g ⁻¹	78% at 20 A 64% at 20 A	- -	- -	(Das ve diğerleri, 2019)
WO ₃	15,6 F g ⁻¹ at 4,3 F cm ⁻²	84,9% after 5000 cycles	-	-	(Shinde ve diğerleri, 2019)
MWCNT-WO ₃	429,6 F g ⁻¹ at 1,55 F cm ⁻²	94,3% after 5000 cycles	-	-	
WO ₃	573-311 Fg ⁻¹ at 1-10 Ag ⁻¹	-	-	-	(Sun ve diğerleri, 2015)
PANI//WO ₃	151 Fg ⁻¹ at 0,25 Ag ⁻¹	71 % after 10,000 cycles	41,9 – 20,8	261 - 1631	
WO ₃ /PANI composite	201 Fg ⁻¹ at 1,28 mA cm ⁻²	78% from 10 to 150 mV/s	37 25	650 5	(Zou ve diğerleri, 2014)
WO ₃ -RGO	401 Fg ⁻¹ at 5 Ag ⁻¹	87,5% after 1000 cycles	-	-	(Chu ve diğerleri, 2017)
WO ₃	127 Fg ⁻¹ at 1 Ag ⁻¹	83,7% after 1000 cycles	-	-	
WO ₃ ·H ₂ O/rGO	78 Fg ⁻¹ at 10 Ag ⁻¹	97% after 900 cycles	-	-	(Ma ve diğerleri, 2015)
WO ₃ ·H ₂ O	36 Fg ⁻¹ at 10 Ag ⁻¹	80% after 900 cycles	-	-	
*CAC/PANI//WO ₃	274,3 Fg ⁻¹ at 0,5 Ag ⁻¹	83% after 1500 cycles	15,4	252	(Wng ve diğerleri, 2018)
WO ₃ -graphene	387 Fg ⁻¹ at 5 Ag ⁻¹	92,94% over 1000 cycles at 5 Ag ⁻¹	-	-	(Xing ve diğerleri, 2016)
WO ₃	754,1 F g ⁻¹ at 10 A g ⁻¹	42% after 7000 cycles	64,27	3761,49	This work
Co@WO ₃	897,3 F g ⁻¹ at 10 A g ⁻¹	83,7% after 7000 cycles	64,44	3303,90	

*CAC: Kestane kabuğu bazlı aktif karbon

KAYNAKLAR

- Afif A, Rahman Ş.MH, Azad A.T, Zaini J, Islan Md. A, Abul A.K, 2019. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. *Journal of Energy Storage*, 25 (2019) 100852. doi:10.1016/j.est.2019.100852
- Aimee M. Bryan·Luciano M. Santino·Yang Lu·Shinjita Acharya·Julio M. D'Arcy, 2018. Sözde Kapasitif Enerji Depolama için İletken Polimerler. *Chem. Anne.* 2016, 28, 17, 5989–5998. doi:10.1021/acs.chemmater.6b01762
- Ashourdan M, Semnani A, Hasanpour F, Moosavifard S.E, 2021. Synthesis of CuMnO₂/graphene quantum dot nanocomposites as novel electrode materials for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage* 36 (2021) 102449. doi:10.1016/j.est.2021.102449
- A.M. Al-Enizi, A.A. Elzatahry, A.M., 2017 Abdullah, A. Vinu, H. Iwai, S.S. Al-Deyab, High electrocatalytic performance of nitrogen-doped carbon nanofiber-supported nickel oxide nanocomposite for methanol oxidation in alkaline medium, *Applied Surface Science*. 401 (2017) 306–313. Doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.038
- A.K. Das, S. Paria, A. Maitra, L. Halder, A. Bera, R. Bera, S.K. Si, A. De, S. Ojha, S. Bera, S.K. Karan, B.B. Khatua, Highly Rate Capable Nanoflower-like NiSe and WO₃@PPy Composite Electrode Materials toward High Energy Density Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor, *ACS Applied Electronic Materials*. 1 (2019) 977–990. Doi:10.1021/acsaelm.9b00164.
- Boota M, Gogotsi Y, 2018. MXene—Conducting Polymer Asymmetric Pseudocapacitors. *Advanced Energy Materials*, 9(7):180291, 2019. doi:10.1002/aenm.201802917
- B. Zou, S. Gong, Y. Wang, X. Liu, Tungsten oxide and polyaniline composite fabricated by surfactant-templated electrodeposition and its use in supercapacitors, *Journal of Nanomaterials*. 2014 (2014). doi:10.1155/2014/813120.
- Chen H, Cong T.N, Yang W, Tan C, Li Y, Ding Y, 2009. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science* 19 (2009) 291–312. doi:10.1016/j.pnsc.2008.07.014
- Choudhary N, Li C, Moore J, Nagaiah N, Zhai L, Jung Y, Thomas J, 2017. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*, 29(21):1605336, 2017. doi:10.1002/adma.201605336
- Conway B.E, Birss V, Wojtowicz J, 1997. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources* 66 (1997) 1-14. doi:10.1016/S0378-7753(96)02474-3

Çakıroğlu D, 2016. An investigation on electrochemical performance of supercapacitors assembled with vertically aligned and entangled carbon nanotube and conductive polymer. Sabancı university research database, thesis, İstanbul,turkey.

Dhilip P, Niththyanandam M, Sethupathi N, And Mahalingam P, 2020. Alternate Layers of Cobalt Doped Tungsten Oxide and Reduced Graphene Oxide Composite as Electrode Material for Supercapacitor. *Asian Journal of Chemistry*, 32(4): 822-826,2020. DOI:10.14233/ajchem.2020.22470

Doha M. S, Nageh K. Manar M. T. 2020. Hybrid supercapacitors: A simple electrochemical approach to determine optimum potential window and charge balance. *Journal of Power Sources* 480 (2020) 229152. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.229152

Du X, Guo P, Song H, Chen X, 2010. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4812–4819. doi:10.1016/j.electacta.2010.03.047

González A, Goikolea E, Barrena J.A, Mysyk R, 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249

Gu W, Yushin G, 2013.Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *WIREs energy and environment*, 3(5):424-473,2013. doi:10.1002/wene.102

Gupta S.P, More M.A, Late D.J, Walke P.S, 2021. High-rate quasi-solid-state hybrid supercapacitor of hierarchical flowers of hydrated tungsten oxide nanosheets. *Electrochimica Acta* 366 (2021) 137389. doi:10.1016/j.electacta.2020.137389

G. He, J. Li, W. Li, B. Li, N. Noor, K. Xu, J. Hu, I.P. Parkin, 2015 One pot synthesis of nickel foam supported self-assembly of NiWO₄ and CoWO₄ nanostructures that act as high performance electrochemical capacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 14272–14278. Doi:10.1039/c5ta01598g.

H.Q. Li, Y.G.Wang, C.X.Wang, Y.Y.Xia, 2008 A competitive candidate material for aqueous supercapacitors: high surface- area graphite 185,2,1(2008) 1557-1562. Doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.079

Halper M.S, Ellenbogen J.C, 2006. Supercapacitors: A Brief Overview. Mitre Nanosystems group, 15055224,2006. www.mitre.org/tech/nanotech

Hasyim M and Rajagopalan R, 2020. Prediction of Discharge Performances of Pseudocapacitors Using Their Impedance Characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167, 013536. DOI: 10.1149/1945-7111/ab6722

- Hillier N, Yong S, Beeby S, 2020. The good, the bad and the porous: A review of carbonaceous materials for flexible supercapacitor applications. *Energy Reports* 6 (2020) 148–156. doi:10.1016/j.egy.2020.03.019
- Hou X, Li Q, Zhang L, Yang T, Chen J, Su L, 2018. Tunable preparation of chrysanthemum-like titanium nitride as flexible electrode materials for ultrafast-charging/discharging and excellent stable supercapacitors. *Journal of Power Sources* 396 (2018) 319–326. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.06.033
- H. Wang, G. Ma, Y. Tong, Z. Yang, Biomass carbon/polyaniline composite and WO₃ nanowire-based asymmetric supercapacitor with superior performance, *Ionics*. 24 (2018) 3123–3131. doi: 10.1007/s11581-017-2428-8.
- Jiang C, Zou Z, 2020. Waste polyurethane foam filler-derived mesoporous carbons as superior electrode materials for EDLCs and Zn-ion capacitors. *Diamond & Related Materials* 101 (2020) 107603. doi:10.1016/j.diamond.2019.107603
- Ju Wen, Jian X. Jin, You G. Guo, Jian G. Zhu, 2007. Theory and application of superconducting magnetic energy storage. Center of Applied Superconductivity and Electrical Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054
- J. Chu, D. Lu, X. Wang, X. Wang, S. Xiong, WO₃ nanoflower coated with graphene nanosheet: Synergetic energy storage composite electrode for supercapacitor application, *Journal of Alloys and Compounds*. 702 (2017) 568–572. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.226.
- Kang J, Wen J, Jayaram S.H, Yu A, Wang X, 2014. Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes. *Electrochimica Acta* 115 (2014) 587–598. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.002
- K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, 2008. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry* Issue 13, 2008
- K. S. Novoselova, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhangs, V. Dubonos, V. Grigorieva, A. A. Firsov, 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Electric field effect in atomically thin carbon films* vol. 306, no. 5696. DOI: 10.1126/science.1102896
- KOCAMAN B, 2013. Akıllı Şebekeler ve Mikro Şebekelerde Enerji Depolama Teknolojileri. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi* 2(1), 119-127, 2013
- Korkmaz S, Meydaneri Tezel F, Kariper I.A, 2020. Facile synthesis and characterization of graphene oxide/tungsten oxide thin film supercapacitor for electrochemical energy storage. *Physica E* 116 (2020) 113718. doi:1016/j.physe.2019.113718

Kulandaivalu S, Sulaiman Y, 2017. Recent Advances in Layer-by-Layer Assembled Conducting Polymer Based Composites for Supercapacitors. *Energies*,12(11):2107. doi.org/10.3390/en12112107

K. Sun, H. Peng, J. Mu, G. Ma, G. Zhao, Z. Lei, High energy density asymmetric supercapacitors based on polyaniline nanotubes and tungsten trioxide rods, *Ionics*. 21 (2015) 2309–2317. Doi:10.1007/s11581-015-1423-1.

Lei H, Cao C, 2015. A novel carbon foam: making carbonaceous “lather” from biomass. *Journal of Materials Science* volume 50, pages5318–5327 (2015). doi:10.1007/s10853-015-9079-9

Lele S, Arora A, 2018. *Supercapacitors: A Comparative Analysis*. Exponent

Lia X, Wei B, 2013. Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy* (2013) 2, 159–173. doi:10.1016/j.nanoen.2012.09.008

Libich J, Máca J, Vondrák J, Čech O, Sedlaříková M, 2018. Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage* 17 (2018) 224–227. doi:10.1016/j.est.2018.03.012

Liu H, Li L, 2020. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Materials* 28 (2020) 122–145. doi:10.1016/j.ensm.2020.03.003

Liu Z, Liu Z, Xin X, Xiaohu, Yang, 2020. Proposal and assessment of a novel carbon dioxide energy storage system with electrical thermal storage and ejector condensing cycle: *Applied Energy* 269 (2020) 115067. doi:10.1016/j.apenergy.2020.115067

Lokhande P.E, Chavan U.S, Pandey A, 2019. Materials and Fabrication Methods for Electrochemical Supercapacitors: Overview. *Electrochemical Energy Reviews* volume 3, pages155–186 (2020). doi: 10.1007/s41918-019-00057-z

Lu X, Jiang C, Liu H, 2018. Preparation of hierarchically porous carbon spheres by hydrothermal carbonization process for high-performance electrochemical capacitors. *Journal of Applied Electrochemistry* volume 48, pages233–241 (2018). doi: 10.1007/s10800-018-1146-x

L. Mohan, A. v. Avani, P. Kathirvel, R. Marnadu, R. Packiaraj, J.R. Joshua, N. Nallamuthu, M. Shkir, S. Saravanakumar, Investigation on structural, morphological and electrochemical properties of Mn doped WO₃ nanoparticles synthesized by co-precipitation method for supercapacitor applications, *Journal of Alloys and Compounds*. 882 (2021). Doi:10.1016/j.jallcom.2021.160670.

L. Ma, X. Zhou, L. Xu, X. Xu, L. Zhang, C. Ye, J. Luo, W. Chen, Hydrothermal preparation and supercapacitive performance of flower-like WO₃·H₂O/reduced graphene oxide composite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 481 (2015) 609–615. Doi:10.1016/j.colsurfa.2015.06.040.

L.L. Xing, K.J. Huang, L.X. Fang, Preparation of layered graphene and tungsten oxide hybrids for enhanced performance supercapacitors, *Dalton Transactions*. 45 (2016) 17439–17446. Doi: 10.1039/c6dt03719d.

Manla E, Mandic G, Nasiri A, 2014. Development of an Electrical Model for Lithium-Ion Ultracapacitors. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics* (Volume: 3, Issue: 2, June 2015). DOI: 10.1109/JESTPE.2014.2383955

Mehrjerdi H, Rakhshani E, 2019. Optimal operation of hybrid electrical and thermal energy storage systems under uncertain loading condition. *Applied Thermal Engineering* 160 (2019) 114094. doi:10.1016/j.applthermaleng.2019.114094

Meng Q, Cai K, Chen Y, Chen L, 2017. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy* 36 (2017) 268–285. doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.040

Miller E.E, Hua Y, Tezel F.H, 2018. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *Journal of Energy Storage* 20 (2018) 30–40. doi:10.1016/j.est.2018.08.009

Muzaffar A, Jagannathan , Ahamed M.B 2019. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019) 123–145. doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026

M. Arslan, Y.E. Firat, S.R. Tokgöz, A. Peksoz, 2021. Fast electrochromic response and high coloration efficiency of Al-doped WO₃ thin films for smart window applications, *Ceramics International*. 47 (2021) 32570–32578. Doi:10.1016/j.ceramint.2021.08.152.

Palizban O, Kauhaniemi K, 2016. Energy storage systems in modern grids—Matrix of technologies and applications. *Journal of Energy Storage* 6 (2016) 248–259. doi:10.1016/j.est.2016.02.001

Pasquier A.D, Amatucci G, 2003. Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes. *Journal of power sources* 113 (2003) 62-72 doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00491-3

Peksöz A, 2016. Güneş Pili Uygulamaları İçin Cdte Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, Cilt 21, Sayı 2. DOI:10.17482/uujfe.46840

Poonam, Sharma K, Arora A, Tripathi S.K, 2019. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage* 21 (2019) 801–825. doi:10.1016/j.est.2019.01.010

P.A. Shinde, Y. Seo, C. Ray, S.C. Jun, 2019. Direct growth of WO₃ nanostructures on multi-walled carbon nanotubes for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*. 308 (2019) 231–242. Doi:10.1016/j.electacta.2019.03.159.

Qasim A. Amjad M.S, Imran, 2018. Analytical Analysis of 3kV DC Railway Regenerative Braking Energy Storage System with Current Controlled DC-DC Bidirectional Converters, ING-Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, yüksek lisan tezi (Basılmış)

Raza W, Ali F, Raza N, Luo Y, Kim K.H, Yang J, Kumar S, Andleeb M, Kwon E.E, 2018. Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy* 52 (2018) 441–473.

R. Dhilip Kumar, S. Karuppuchamy, 2016. Microwave mediated synthesis of nanostructured Co -WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications, *Journal of Alloys and Compounds*. 674 (2016) 384–391. Doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.074.doi:10.1016/j.nanoen.2018.08.013

Salunkhe R.R, Kaneti Y.V, Yamauchi Y, 2017. Metal–organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects. *ACS Nano* 2017, 11, 6, 5293–5308. doi:10.1021/acsnano.7b02796

Shinde P.A, Lokhande A.C, Chodankar N.R, Patil A.M, Kim J.H, Lokhand C.D, 2017. Temperature dependent surface morphological modifications of hexagonal WO₃ thin films for high performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 224 (2017) 397–404. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.066

Singh P.K, Dhapola P.S, Gupta M, 2021. Ionic liquid impregnated Allium cepa peel for supercapacitor application. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2020.10.906

Su X, Ye J, Zhu Y, 2021. Advances in in-situ characterizations of electrode materials for better supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry* 54 (2021) 242–253. doi:10.1016/j.jechem.2020.05.055

Sun P.P, Li Y.M, Zhang Y.H, Shi H, Shi F.N, 2021. Application of a one dimensional Co-MOP wires on supercapacitors. *Inorganica Chimica Acta* 521 (2021) 120337. doi:10.1016/j.ica.2021.120337

S.P. Gupta, H. Nishad, V. Magdum, P.S. Walke, 2020. High-performance supercapacitor electrode and photocatalytic dye degradation of mixed-phase WO₃ nanoplates, *Materials Letters*. 281 (2020). Doi:10.1016/j.matlet.2020.128639.

Tixador P, 2008. Superconducting Magnetic Energy Storage: Status and Perspective. *Ieee/csc & esas european superconductivity news forum*, no. 3, january 2008.

Vyas G, Dondapati R.S, 2020. Investigation on the structural behavior of superconducting magnetic energy storage (SMES) devices. *Journal of Energy Storage* 28 (2020) 101212. doi:10.1016/j.est.2020.101212

V.C. Lokhande, T. Hussain, A.R. Shelke, A.C. Lokhande, T. Ji, 2021. Substitutional doping of WO₃ for Ca-ion based supercapacitor, *Chemical Engineering Journal*. 424 (2021). Doi: /10.1016/j.cej.2021.130557.

Wade N.S, Taylor P.C, Lang P.D, Jones P.R, 2010. Evaluating the benefits of an electrical energy storage system in a future smart grid. *Energy Policy* 38 (2010) 7180–7188. doi:10.1016/j.enpol.2010.07.045

Wen J, Jin J.X, Guo Y.G, Zhu J.G, 2007. Theory and Application of Superconducting Magnetic Energy Storage. Center of Applied Superconductivity and Electrical Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Faculty of Engineering, University of Technology, 123:610054

W. Liu, C. Lu, X. Wang, K. Liang, B.K. Tay, 2015. In situ fabrication of three-dimensional, ultrathin graphite/carbon nanotube/NiO composite as binder-free electrode for high-performance energy storage, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 624–633. Doi:10.1039/c4ta04023f.

Xin Zhao, Hui Tian, Mingyao Zhu, Kai Tian, J.J. Wang, Feiyu Kang, R.A. Outlaw, 2009. Carbon nanosheets as the electrode material in supercapacitors. *Journal of Power Sources* 194 (2009) 1208–1212. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.004

Xiao Y, Liu Y, Liu F, Han P, Qin G, 2020. Wearable pseudocapacitor based on porous MnO composite. *Journal of Alloys and Compounds* 813 (2020) 152089. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152089

Yang L, Guo X, Jin Z, Guo W, Duan G, Liu X, Li Y, 2021. Emergence of melanin-inspired supercapacitors. *Nano Today* 37 (2021) 101075. doi:10.1016/j.nantod.2020.101075

Zhang B, Wang W, Liang L, Xu Z, Li X, Qia S, 2021. Prevailing conjugated porous polymers for electrochemical energy storage and conversion: Lithium-ion batteries, supercapacitors and water-splitting. *Coordination Chemistry Reviews* 436 (2021) 213782. doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213782

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Halime KİLLİ
Doğum Yeri ve Tarihi : Akhisar 14/11/1994

Eğitim Durumu

Lise

: Namık OĐUL Anadolu Lisesi -2012

Lisans

: Balıkesir Üniversitesi/ Necatibey Eğitim Fakültesi -2017

İletişim (e-posta)

: salkimhalime@gmail.com