

Karbon Nanotüplerle Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 113E596

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Caner DURUCAN

Danışman (lar):

Doç. Dr. Ali ÇIRPAN

Bursiyer(ler):

Zeynep SARIOBA

İtir Bakış DOĞRU

Mete Batuhan DURUKAN

Alptekin AYDINLI

Dr. Recep YÜKSEL

Nisan 2017
ANKARA

Önsöz

“Karbon Nanotüplerle Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi” başlıklı proje çalışmaları Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ nde, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) desteği ile (Proje No: 113E596) yürütülmüştür.

Yenilenebilir enerji üretiminin büyük önem kazandığı günümüzde üretilen enerjinin depolanması da ihmal edilmemelidir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinden olan süperkapasitör çalışmaları da bu doğrultuda hız kazanmıştır. Giderek artan cihaz gereksinimlerin karşılanması için süperkapasitörlerin de geliştirilmesi şarttır. Önerilen projede karbon nanotüp (KNT) esaslı elektrotların süperkapasitörlere uygulanması ve böylece süperkapasitör performansının artırılması konuları irdelenmiştir. Projede elektrot yüzeyleri KNT’ler ile geliştirilmiş süperkapasitörler, üç ayrı mimaride üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

Bu projenin çıktıları 1 doktora ve 1 yüksek lisans tezine konu olmuş, 5 uluslararası yayın kabul edilmiş, 1 uluslararası kongre bildirisi sözlü; 9 uluslararası kongre bildirisi poster olarak sunulmuştur. Ayrıca, 1 ulusal sözlü sunum ve 2 ulusal poster sunumu da gerçekleştirilmiştir.

Projenin yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında katkılarından dolayı proje araştırma ekibini oluşturan Prof. Dr. Caner Durucan, Doç. Dr. Ali Çırpan ve doktora öğrencileri Recep Yüksel, Alptekin Aydın ve yüksek lisans öğrencileri Zeynep Sarıoba, İtir Bakış Doğru ve Mete Batuhan Durukan’ a teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla,

Doç. Dr. H. Emrah Ünal

Nisan 2017, Ankara

İÇİNDEKİLER

Önsöz	ii
Şekillerin Listesi	v
Tabloların Listesi	xiii
Özet	xiv
Abstract.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
2.1 Süperkapasitörlerin Tarihsel Geçmişi ve Günümüzdeki Durumu	2
2.2 Süperkapasitörlerin Çalışma Prensipleri.....	3
2.2.1 Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler	4
2.2.2 Psödokapasitörler.....	6
2.3 Süperkapasitörlerin Türleri	7
2.3.1 Karbon Bazlı Süperkapasitörler	7
2.3.2 Karbon Bazlı Süperkapasitörler	8
2.3.3 İletken Polimer Bazlı Süperkapasitörler	8
2.3.4 Mikrokapasitörler	9
2.4 Elektrolitler	10
2.4.1 Su Bazlı Elektrolitler	11
2.4.2 Organik Elektrolitler	11
2.4.3 İyonik Sıvı Elektrolitler	12
2.4.4 Jel veya Katı Polimer Elektrolitler.....	12
2.5 Karbon Nanotüpler	12
2.6 Karbon Nanotüp Tabanlı Süperkapasitörler	13
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	16
3.1 Metal Folyolar Üzerinde KNT' lerin Üretilmesi	16
3.2 KNT İnce Filmlerin Üretilmesi	18
3.3 KNT Kağıdın Üretilmesi.....	19
3.4 Malzeme Karakterizasyonu ve Aygıt Ölçümleri İçin Gereken Cihazlar	19
3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)	19
3.4.2 Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM).....	19
3.4.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	20
3.4.4 UV-VIS Spektrometresi.....	20
3.4.5 Direnç Ölçümleri.....	20
3.4.6 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	20
3.4.7 Raman Spektroskopisi.....	20
3.4.8 FTIR Spektroskopisi	20
3.5 Süperkapasitörlerin Üretimi	20
3.6 Süperkapasitörlerin Karakterizasyonu	21
3.6.1 Üç Elektrotlu Ölçümler	21

3.6.2 İki Elektrotlu Ölçümler.....	21
3.6.3 Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümleri	22
3.6.4 Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD) Ölçümleri	22
3.6.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri.....	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1 Alüminyum Folyo Üzerinde Üretilen Karbon Nanotüplerle Geliştirilen Süperkapasitörler	26
4.1.1 CVD Yöntemi ile KNT Üretimi	26
4.1.2 CVD Yöntemiyle Üretilen Karbon Nanotüplerle Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu	34
4.1.3 CVD Yöntemiyle Üretilen Karbon Nanotüplerle Nanokompozit Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu	41
4.2 Karbon Nanotüp İnce Filmlerle Geliştirilen Süperkapasitörler	51
4.2.1 Şeffaf ve Esnek Süperkapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	51
4.2.2 MnO ₂ /TDKNT/İletken Polimer Üçlü Kompozit Süperkapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	57
4.2.3 TDKNT/WO ₃ /PANI Üçlü Kompozit Süperkapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	67
4.2.4 Üçlü Nanokompozit İletken Polimer/ Titanyum Oksit/ Karbon Nanotüp İnce Film Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu	75
4.2.5 Üçlü Nanokompozit Karbon Nanotüp/Kobalt Oksit/Polyanilin İnce Film Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu	85
4.3 KNT Kağıtlarla Geliştirilen Süperkapasitörler	105
4.3.1 KNT Kağıt Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu	105
4.3.2 KNT Kağıt Elektrotlarına Farklı Elektrolitlerin Etkisinin Belirlenmesi.....	106
4.3.3 KNT Kağıt Elektrotlar Üç Boyutlu Mikrokapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu.....	113
5. SONUÇLAR	120
KAYNAKLAR.....	123

Şekillerin Listesi

- Şekil 1.** Enerji depolama cihazlarının Ragone Tablosu (Frackowiak, 2007).2
- Şekil 2.** Elektriksel çift tabaka kapasitörün şematik gösterimi (Jost, 2014).5
- Şekil 3.** Elektriksel çift tabaka kapasitörde (a) Helmholtz ve (b) Stern modeli. (IHP: iç Helmholtz tabakası, OHP: dış Helmholtz tabakası, d: çift tabaka mesafesi, ϕ_0 :zeta potansiyeli) (Beguin, 2013).5
- Şekil 4.** Psödokapasitörlerin şematik gösterimi (Jost, 2014). Manganez oksit (MnO_2) elektrot malzemesi olarak, sodyum sulfatta (Na_2SO_4) elektrolit olarak gösterilmiştir.6
- Şekil 5.** KNT üretiminde kullanılan kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik görünümü. 16
- Şekil 6.** Tipik Nyquist grafiği ve spesifik direnç ve kapasitif bölgeleri.24
- Şekil 7.** Tavlanmamış folyoya ait XPS sonuçları. (a) Genel tarama, (b) kısmi demir, (c) alüminyum ve (d) oksijen taraması28
- Şekil 8.** Tavlanmış folyoya ait XPS sonuçları. (a) Genel tarama, (b) kısmi demir, (c) alüminyum ve (d) oksijen taraması.29
- Şekil 9.** Kimyasal buhar biriktirme süreci boyunca sıcaklığın ve gaz akış hızlarının zamana bağlı değişim grafiği.....30
- Şekil 10.** Alüminyum folyoların katalizör kaplı ve KNT üretilmiş fotoğrafları. (a) Ultrasonik spreyle kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo. (b) Ultrasonik spreyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu. (c) Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo. (d) Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu.31
- Şekil 11.** Ultrasonik spreyle kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüsü. Ultrasonik spreyle kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunda üretilen KNT'lerin (c) üstten ve (d) kesit SEM görüntüsü. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin (e) üstten ve (f) kesit SEM görüntüsü. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunda üretilen KNT'lerin (g) üstten ve (h) kesit SEM görüntüsü.32
- Şekil 12.** Ultrasonik spreyle kaplama yöntemi ile katalizör kaplanmış saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin (a) düşük ve (b) yüksek çözünürlükteki TEM görüntüleri.....33
- Şekil 13.** (a) Ultrasonik spreyle kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo, (b) ultrasonik spreyle kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu, (c) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo ve (d) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu üzerinde üretilen KNT'lerin Raman spektralleri.34
- Şekil 14.** Farklı elektrotlara ait 800 mV/s tarama hızı ile yapılan CV ölçüm sonuçları.35

Şekil 15. 100, 250, 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1 ve 2 mA/cm^2 akım yoğunluğunda (a) ultrasonik spreyle yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyonun, (b) ultrasonik spreyle yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunun, (c) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyonun ve (d) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosuna ait galvanostik yük doldurma/boşaltma grafikleri.	36
Şekil 16. Üretilen süperkapasitör cihazlarının 50 kHz-50 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafikleri.....	37
Şekil 17. (a) Doldurma boşaltma döngüsü tur sayısına bağlı olarak kapasite korunumu ve (b) kulombik verim grafiği.	37
Şekil 18. Mekanik bükme sistemindeki KNT üretilmiş alüminyum folyonun (a) düz halde ve (b) 0.5 cm bükülmüş halde fotoğrafı. (c) Bükme tekrarları sonrasında elektrodun CV ölçüm sonuçları.....	38
Şekil 19. (a) Hücre içerisine yerleştirilmiş birinci elektrodun, (b) elektrotlar arasına konulan seperatörün ve (c) seperatörün üstüne yerleştirilmiş ikinci elektrodun fotoğrafı. (d) Swagelok tipi hücre genel görünümü. (e) Hücrenin ölçüm esnasındaki fotoğrafı.....	39
Şekil 20. 0 - 0,8 V aralığında 20 ve 50 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri grafiği.	39
Şekil 21. 10, 20, 50, 100 ve 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluklarında CVD yöntemi ile üretilmiş KNT kaplı folyoların galvanostik yük doldurma-boşaltma grafikleri.....	40
Şekil 22. Üretilen 2 elektrotlu süperkapasitör cihazlarının 100 kHz - 10 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafiği.	40
Şekil 23. 15 çevrimlik elektrokaplama için dönüşümlü voltametri grafiği.....	42
Şekil 24. Üretilen PANI-KNT nanokompozitine ait dispersif Raman spektrası.	43
Şekil 25. Alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'lerin (a) ve üzerine PANI kaplanan KNT'lerin (b) üstten SEM görüntüsü.....	44
Şekil 26. (a) Alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'lerin ve üzerlerine (b) 5, (c) 10 ve (d) 15 çevrim PANI kaplanan KNT'lerin kesit SEM görüntüleri.	45
Şekil 27. (a) 5, (b) 10, ve (c) 15 çevrim PANI kaplanan numunelerin dönüşümlü voltametri grafikleri. (d) 100 mV/s tarama hızında sadece KNT ve 3 farklı çevrim sayısında PANI kaplanmış numunelerin dönüşümlü voltametri eğrileri.	46
Şekil 28. (a) 5, (b) 10, ve (c) 15 çevrim PANI kaplanan numunelerin galvanostatik yük doldurma/boşaltma grafikleri. (d) 0.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda sadece KNT ve 3 farklı çevrim sayısında PANI kaplaması yapılmış numunelerin galvanostatik yük doldurma/boşaltma eğrileri.	47
Şekil 29. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları. Sadece KNT kaplı ve 5ç, 10ç, 15ç PANI kaplı nanokompozitlerin Nyquist grafiği.....	48

Şekil 30. 5ç, 10ç ve 15ç PANI kaplanmış nanokompozitlere ait doldurma/boşaltma döngüsüne bağlı kapasite korunumu grafiği.....	49
Şekil 31. 15ç-PANI-KNT nanokompozit elektrotun (a) Li_2SO_4 ve (b) K_2SO_4 elektroliti ile dönüşümlü voltametri grafiği. (c) Li_2SO_4 ve (d) K_2SO_4 elektrolitindeki galvanostatik yük doldurma/boşaltma grafiği.	50
Şekil 32. 15ç-PANI-KNT nanokompozit elektrotların farklı elektrolit çözeltilerindeki (a) dönüşümlü voltametri (b) galvanostatik yük doldurma/boşaltma (c) elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve (d) doldurma/boşaltma döngüsü grafikleri.....	51
Şekil 33. (a) Süperkapasitör elektrotlarının şematik gösterimi, (b) süperkapasitör cihaz fotoğrafı ve (c) KNT ince filmlerin SEM görüntüsü.	52
Şekil 34. Süperkapasitör cihazlarının TDKNT yoğunluğuna (burada ağırlık olarak verilmiştir) bağlı optik geçirgenlik değişimi grafiği.....	53
Şekil 35. (a) Farklı TDKNT yoğunluklarındaki süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümü ve (b) 0,08 mg TDKNT içeren süperkapasitör cihazının farklı tarama hızlarındaki CV ölçümü sonuçları.	54
Şekil 36. (a) PET altlık üzerindeki ITO ve TDKNT ince filmlerin gerinim altında direnç değişimi ve (b) CV ölçümleri sırasında farklı yarıçaplarda bükme testi uygulanan süperkapasitörlerin performansı (Tarama Hızı: 20 mV/s, 0,08 mg TDKNT).	55
Şekil 37. (a) 1,25 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik yük doldurma boşaltma değişimi, (b) 0,08 mg TDKNT içeren süperkapasitör cihazının farklı akım yoğunluklarındaki yük doldurma boşaltma profili, (c) akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve (d) kapasite korunum profili.....	56
Şekil 38. (a) Elektrot hazırlama basamaklarının şematik gösterimi, (b) süperkapasitör cihazların şematik gösterimi ve (c) aktif malzeme kaplanmış kumaş elektrotların fotoğrafları.	58
Şekil 39. (a) MnO_2 , (b) $\text{MnO}_2/\text{TDKNT}$, (c) $\text{MnO}_2/\text{TDKNT}/\text{PANI}$, (d) $\text{MnO}_2/\text{TDKNT}/\text{PEDOT:PSS}$ kaplı kumaş elektrotların SEM görüntüleri. İçerim: MnO_2 kaplı kumaş elektrotların EDS spektrumu. (e) MnO_2 için XRD deseni.	60
Şekil 40. TDKNT (siyah), PANI (yeşil) ve PEDOT:PSS (kırmızı) çözeltileri ile kaplama sayısına bağlı olarak yüzey direnci değişimi.	61
Şekil 41. Kumaş üzerinde üçlü nanokompozit elektrotların dönüşümlü voltametri ölçümleri (Tarama Hızı: 20 mV/s).	62
Şekil 42. Üçlü nanokompozit (a) $\text{MnO}_2/\text{TDKNT}/\text{PANI}$, (b) $\text{MnO}_2/\text{TDKNT}/\text{PEDOT:PSS}$ süperkapasitör cihazlarının farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları.	62

Şekil 43. Üçlü nanokompozit (a) $MnO_2/TKNT/PANI$ ve (b) $MnO_2/TKNT/PEDOT:PSS$ süperkapasitör cihazlarının farklı bükme açılarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları (Tarama Hızı: 20 mV/s).	63
Şekil 44. Üretilen üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin 1 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik yük doldurma boşaltma grafikleri.....	64
Şekil 45. Üretilen (a) $MnO_2/TKNT/PANI$, (b) $MnO_2/TKNT/PEDOT:PSS$ üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik yük doldurma boşaltma grafikleri.	64
Şekil 46. Üretilen üçlü nanokompozit süperkapasitör cihazlarının 50 kHz - 50 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafikleri.....	65
Şekil 47. Üretilen (a) $MnO_2/TKNT/PANI$, (b) $MnO_2/TKNT/PEDOT:PSS$ üçlü nanokompozit süperkapasitörler için spesifik kapasitansın akım yoğunluğuna bağlı değişimi grafikleri.	66
Şekil 48. Üretilen (a) $MnO_2/TKNT/PANI$, (b) $MnO_2/TKNT/PEDOT:PSS$ üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin tur sayısına bağlı olarak doldurma boşaltma döngüsü ve kapasite korunumu grafikleri.....	66
Şekil 49. Dönüşümlü voltametri ile TKNT ince film üzerine $WO_3/PANI$ elektrokaplama. (a) 1-105 tur, (b) 1 nci, 55 nci ve 105 nci elektrokaplama grafiği (Tarama Hızı: 50 mV/s).....	68
Şekil 50. Hazırlanan (a) TKNT, (b) $TKNT/WO_3$, (c) $TKNT/WO_3/PANI$ ve (d) $TKNT/WO_3/PANI$ (yüksek büyütmede) elektrotların SEM görüntüleri.	68
Şekil 51. (a) Genel, (b) W (4f) ve (c) O (1s) yüksek çözünürlükte bölgesel XPS spektrumları.	69
Şekil 52. Üretilen TKNT, $TKNT/WO_3$ ve $TKNT/WO_3/PANI$ ince filmlerin FTIR spektraları.	70
Şekil 53. Üretilen TKNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının 0,1 M $LiClO_4 + PC$ çözeltisindeki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları (Tarama Hızı: 20 mV/s). .	71
Şekil 54. Üretilen üçlü nanokompozit $TKNT/WO_3/PANI$ elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları.	72
Şekil 55. Üretilen TKNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının 0,13 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki galvanostatik yük doldurma-boşaltma ölçüm sonuçları.....	72
Şekil 56. Üretilen üçlü $TKNT/WO_3/PANI$ nanokompozit elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik yük doldurma-boşaltma ölçümleri sonucu.....	73
Şekil 57. (a) Üretilen üçlü nanokompozit elektrotların akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve (b) kapasite korunumu grafiği.	74
Şekil 58. Üretilen TKNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının Nyquist grafiği.	74
Şekil 59. (a) KNT ve (b) KNT/İP ince filmlerin üstten SEM görüntüsü.....	75

Şekil 60. KNT ve KNT/İP nanokompozit filmlerin (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.....	76
Şekil 61. (a) Ticari ITO ve (b) KNT ince filmlerin üzerinde voltaj bağımlı optik emilim grafiği. (c) KNT/İP nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının voltaj bağımlı renk dönüşümü fotoğrafları.	77
Şekil 62. (a) KNT ve KNT/İP nanokompozit süperkapasitörlerin CV ölçümü ve (b) KNT/İP nanokompozit elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV ölçümü sonuçları.	78
Şekil 63. Süperkapasitör elektrotlarının (a) 1,0 A/g akım yoğunluğunda ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki yük doldurma/boşaltma profili.....	78
Şekil 64. (a) Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve (b) doldurma boşaltma döngüsü tur sayısına bağlı olarak kapasite korunumu grafiği.....	79
Şekil 65. Üretilen süperkapasitör cihazlarının 50 kHz-50 mHz frekans aralığındaki (a) sabit ve (b) farklı DC ön potansiyel altında Nyquist grafikleri.....	80
Şekil 66. Üretilen süperkapasitör elektrotlarının ve literatürdeki diğer elektrokromik süperkapasitörlerin Ragone grafiği (Wei, 2012 ve Chen, 2014).	81
Şekil 67. Üretilen KNT/İP/TiO ₂ üçlü nanokompozit elektrodun üstten SEM görüntüsü.....	82
Şekil 68. (a) Üretilen KNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının 1 M LiClO ₄ + PC çözeltilisindeki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları (Tarama Hızı: 20 mV/s). (b) KNT/İP/TiO ₂ nanokompozit elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları.....	83
Şekil 69. Üretilen üçlü KNT/İP/TiO ₂ nanokompozit elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik yük doldurma-boşaltma ölçümü sonucu.	83
Şekil 70. Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi grafiği.....	84
Şekil 71. Üretilen KNT/İP/TiO ₂ üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının Nyquist grafiği.	84
Şekil 72. KNT ince filmlerinin üzerine Co(OH) ₂ ' nin (a) kronoamperometri, (b) kronopotansiyometri ve (c) dönüşümlü voltametri ile elektrokaplama grafikleri.	86
Şekil 73. 160 ve 350°C' de tavlanan KNT/Co(OH) ₂ kompozit ince filmlerinin (a) XPS ve (b) Raman spektroskopisi sonuçları. (c) CoO ve Co ₃ O ₄ ' ün XPS pikleri [XPS Interpretation of Cobalt, http://xpssimplified.com/elements/cobalt.php].....	87
Şekil 74 (a) Kronoamperometri, (b) kronopotansiyometri ve (c) dönüşümlü voltametri ile üretilen Co ₃ O ₄ yapılarının SEM görüntüleri. (d) Kronoamperometri, dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometri ile kaplanan KNT ince film/Co ₃ O ₄ numunelerinin 20 mV/s tarama hızı ile yapılan CV ölçümlerinin sonucu.....	88
Şekil 75. 160 ve 350°C' de tavlanan elektrotların CV ölçüm sonuçları. İçresimde nanokompozit elektrotların fotoğrafı yer almaktadır.	89

Şekil 76. (a) 0 – 1,2 V aralığında 1 mV/s tarama hızı ile yapılan, (b) 0 – 1,5 V aralığında 1 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri sonuçları.....	90
Şekil 77. (a) 20 mV/s tarama hızı ile 30 döngüde kaplanan Co(OH) ₂ 'nin dönüşümlü voltametri grafiği. (b) KNT ince filmin, (c) KNT/ Co ₃ O ₄ ince filmin üstten SEM görüntüleri ve (d) KNT/ Co ₃ O ₄ ince filmin kesit SEM görünümü.....	90
Şekil 78. Elektrokaplama sırasında farklı döngülerle elde edilen farklı miktardaki kobalt oksitler ile üretilen KNT/Co ₃ O ₄ nanokompozit elektrotların elektrokimyasal karşılaştırmaları (a) 1 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafikleri ve (b) 125 µA.cm ⁻² akım yoğunluğundaki galvanostatik doldurma boşaltma grafikleri.	91
Şekil 79. KNT ince film elektrotların, KNT/Co(OH) ₂ nanokompozit elektrotların ve KNT/Co ₃ O ₄ nanokompozit elektrotların (a) 1 mV/s tarama hızı ile olan dönüşümlü voltametri ve (b) 125 µA.cm ⁻² akım yoğunluğunda olan galvanostatik doldurma boşaltma performansları.....	92
Şekil 80. Yeni hazırlanan ve galvanostatik olarak 1500 ve 3000 kere doldurulup boşaltılan KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince film elektrotlarının sırasıyla (a, d, g) düşük büyütme (b, e, h) büyük büyütmede ve (c, f, i) ilgili kırınım desenleri.....	93
Şekil 81. (a) KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince film elektrotun ve KNT ince filmin XPS ölçümleri. Yüksek çözünürlükte (b) Co 2p ve (c) O 1s bölgesi. (d) KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince film elektrotun ve KNT ince filmin Raman spektrumları.	95
Şekil 82. 30 döngü elektrokaplama ile hazırlanan KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince film elektrotun (a) yalın KNT ince film ile 1 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri karşılaştırması (b) farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri grafikleri.	96
Şekil 83. KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince film elektrotların spesifik kapasitanslarının tarama hızına bağlı değişimi.....	97
Şekil 84. 30 döngü elektrokaplama ile hazırlanan KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince film elektrotun (a) KNT ince film ile 50 µA.cm ⁻² akım yoğunluğunda ve (b) farklı akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik doldurma/boşaltma analizleri sonucu.	98
Şekil 85. (a) KNT/ Co ₃ O ₄ ince filmlerinin farklı DC potansiyellerindeki empedans sonuçları (b) 800 mV DC potansiyelinde uygulanan empedans spektrumu ve ilgili devre modeli (R _{eq} : sistemin total direnci, R _{ct} : yük transferi direnci, R _{leak} : sızıntı direnci, W _d : Warburg elementi, C _{mass} : kütle ile ilgili kapasitans, and C _{cap} : ince filmin kapasitansı).....	99
Şekil 86. KNT/ Co ₃ O ₄ nanokompozit ince filmlerinin 1 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda 3000 döngü boyunca spesifik kapasitansındaki değişim ve kolombik verimi. İçresimlerde ilk aşamada hazırlanan ve 1500 ve 3000 döngü boyunca galvanostatik olarak doldurulup boşaltılmış olan numunelerin TEM görüntüleri verilmiştir.....	100
Şekil 87. KNT ve kobalt oksit ince filmlerinin 50 mV/s tarama hızı ve 50 çevirim dönüşümlü voltametri yöntemiyle PANI ile elektrokaplama grafiği.....	101

Şekil 88. KNT/kobalt oksit ve KNT/kobalt oksit/PANI nanokompozitlerinin Raman spektralleri.	101
Şekil 89. KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompozitinin (a) dönüşümlü voltametri, (b) yük doldurma boşaltma ve (c) empedans analizleri sonucu.	102
Şekil 90. KNT/kobalt oksit ikili ve KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompozitlerinin (a) dönüşümlü voltametri, (b) yük doldur boşalt ve (c) empedans analizleri karşılaştırması.	103
Şekil 91. KNT/kobalt oksit ikili nanokompozitin 0,9 V penceresinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) yük doldurma/boşaltma grafikleri ve KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompozitinin 0,9 V penceresinde (c) dönüşümlü voltametri ve (d) yük doldurma/boşaltma grafikleri.....	104
Şekil 92. İkili ve üçlü nanokompozitlerin (a) dönüşümlü voltametri ve (b) yük doldurma/boşaltma grafiklerinin karşılaştırılması.	104
Şekil 93. (a) KNT kağıtların SEM görüntüsü ve (b) 8 mm çapında kesilen elektrotların fotoğrafı.	106
Şekil 94. 1M K_2SO_4 kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.	107
Şekil 95. 1M H_2SO_4 kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.	108
Şekil 96. 1M KCl kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.	108
Şekil 97. 1M KI kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.	109
Şekil 98. 1M KOH kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.	109
Şekil 99. PC içerisinde 1M $LiClO_4$ kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 - 0,8 V ve 0 - 3 V voltaj penceresindeki (a,b) Galvanostatik doldurma boşaltma, (c,d) dönüşümlü voltametri, (e) empedans ve (f) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda iki voltaj penceresinde 500 döngü galvanostatik doldurma boşaltma sonuçları.	110
Şekil 100. 1M Na_2SO_4 kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.	110

- Şekil 101.** 1M NaOH kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları. 111
- Şekil 102.** Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrelerin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) 1 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda galvanostatik doldurma boşaltma ve (b) 100 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri sonuçlarının karşılaştırılması. ...111
- Şekil 103.** Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrelerin 10 kHz – 100 mHz aralığında 0V potansiyel uygulanarak yapılan empedans ölçümlerinin karşılaştırılması.112
- Şekil 104.** Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrelerin 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda yapılan galvanostatik ölçümlerinin (a) tüm elektrolitleri kapsayan ve (b) 4 - 10 mF.cm⁻² alansal kapasitansa sahip olan hücreleri kapsayan detaylı görünümü ve karşılaştırılması.112
- Şekil 105.** (a) Tek çizgi ile ikiye ayrılan KNT kağıt elektrotlar, (b) desenleme ile parmak elektrotlar oluşturulan KNT kağıt ince film, (c) AutoCAD 2017 yazılımı ile hazırlanan desen ve santimetre cinsinden ölçüleri, (d) TBAPF₆:PMMA:PC:ACN elektroliti ve gümüş kontaklar kullanılarak hazırlanan KNT mikrokapasitör cihazının fotoğrafı.....114
- Şekil 106.** Parmak şeklinde desenlenen KNT kağıt elektrotların SEM görüntüleri. Lazer ile desenlenen kısımlarının üstten düşük (a) ve yüksek (b) büyütmedeki SEM görüntüleri. (c) Elektrotlardaki KNT' lerin üstten görüntüsü. (d) Parmak elektrotların kesit SEM görüntüsü ve kalınlık ölçüleri.....115
- Şekil 107.** Tek desenli KNT mikrokapasitör ölçümleri. (a) Farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri analizi, (b) Farklı akımlarda galvanostatik doldurma boşaltma, (c) 100 kHz den 0.01 Hz frekans ve AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak 0V uygulanan empedans analizi, (d) 0.5 mA akım ile 1000 döngü yapılan galvanostatik doldurma boşaltma sonuçları.....116
- Şekil 108.** Parmak desenli üç boyutlu KNT mikrokapasitör ölçümleri. (a) Farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri analizi, (b) Farklı akımlarda galvanostatik doldurma boşaltma, (c) 100 kHz den 0.01 Hz frekans ve AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak 0V uygulanan empedans analizi, (d) 0.5 mA akım ile 1000 döngü yapılan galvanostatik doldurma boşaltma sonuçları.....117
- Şekil 109.** Tek desenli ve parmak yapılı KNT mikrokapasitör ölçümlerinin karşılaştırmaları. (a) 10mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri, (b) 1 mA akım ile yapılan galvanostatik doldurma boşaltma, (c) 100 kHz den 0.01 Hz frekans ve AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak 0V uygulanan empedans analizi sonuçları.117

Tabloların Listesi

Tablo 1. Batarya, süperkapasitör ve kapasitör karşılaştırması.	4
Tablo 2. Süperkapasitör cihazlarının TDKNT yoğunluğuna bağlı yüzeysel direnç ve optik geçirgenlikleri.	53
Tablo 3. WO ₃ ' ün XPS spektrumundan elde edilen değerler.	70
Tablo 4. TEM ve seçilmiş alan elektron kırınımı görüntülerinden elde edilen d-aralığı sonuçları.	94
Tablo 5. Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT buckypaper çift elektrotlu 1 mA.cm ⁻² akım yoğunluğundaki galvanostatik doldurma/boşaltma grafiklerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri.	113

Özet

Karbon nanotüplerin (KNT'lerin) metallere yakın iletkenlikleri, yüksek yüzey alanları ve fonksiyonelleştirilebilir yüzey morfolojisine sahip olmaları süperkapasitör elektrotu olarak kullanılmalarının itici gücüdür. Ancak, KNT esaslı süperkapasitörlerin, metal oksit ve iletken polimerlere göre daha düşük enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu belirtmiştir. Öte yandan metal oksitler ve iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar metal oksitlerin düşük iletkenliğini ve iletken polimerlerin mekanik dayanıksızlığını ortaya koymuştur. Gerçekleştirilen projenin amacı farklı mimarilerdeki süperkapasitörlerin KNT'lerle geliştirilmesidir. KNT'lerin metal oksit ve iletken polimerler ile birlikte kullanıldığı üçlü nanokompozit çalışmaları gelecek vadetmektedir ve proje kapsamında incelenen ilk mimari budur. Bu amaçla çeşitli metal oksit ve iletken polimerler kullanılmıştır. İkinci mimaride üç-boyutlu süperkapasitörler üretilmiştir. Bu amaçla KNT kağıtlar lazer ile desenlenerek geleneksel iki-boyutlu cihaz mimarisi üç-boyutlu hale getirilmiştir. Üçüncü mimaride ise KNT ince filmleri elektrot olarak kullanan esnek ve şeffaf süperkapasitörler üretilmiştir. Elektrotlarda düşük yoğunluklarda KNT ince filmler kullanılmıştır. Projede iki çeşit KNT kullanılmıştır. Bunlar, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen KNT'ler ve ticari olarak temin edilen KNT'lerdir. KNT'lerin ince film ve kağıt formunda üretildiği durumlarda ticari olarak temin edilen KNT'ler kullanılmıştır. Her üç mimaride üretilen süperkapasitörlerin cihaz özellikleri detaylı şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitörler, enerji, karbon nanotüpler, nanokompozit elektrotlar, iletken polimerler, metal oksitler

Abstract

Driving force for the utilization of carbon nanotubes (CNTs) in supercapacitor electrodes involves their noticeably high conductivity, high surface area and functional surfaces. However, unfortunately, many researchers reported on the lower performance of CNT based supercapacitors as opposed to conducting polymer or metal oxide based counterparts. On the other hand, studies governing metal oxide and conducting polymers concluded upon the low conductivity of the metal oxides and mechanical instabilities of the conducting polymers. The aim of the finalized project was the development of supercapacitors with different architectures with the use of CNTs. The use of CNTs in ternary composite structure with metal oxides and conducting polymers for supercapacitor applications is highly promising. Therefore, this was the first architecture to be investigated in this project. With this purpose various metal oxides and conducting polymers were used. For the second architecture, three-dimensional supercapacitors were. For this purpose, CNT buckypapers were patterned through a laser and traditional two-dimensional device architecture is replaced with a three-dimensional, novel architecture. In the third architecture, CNT thin film electrodes are used for the fabrication of flexible and transparent supercapacitors. Thin films with low CNT density were used for this purpose. Two types of CNTs were used within the project. These were CNTs synthesized through chemical vapor deposition method and CNTs purchased commercially. In case of thin films and buckypaper, commercial CNTs were used. In all three architectures, supercapacitor performance parameters were systematically investigated.

Keywords: Supercapacitors, energy, carbon nanotubes, nanocomposite electrodes, conducting polymers, metal oxides

1. GİRİŞ

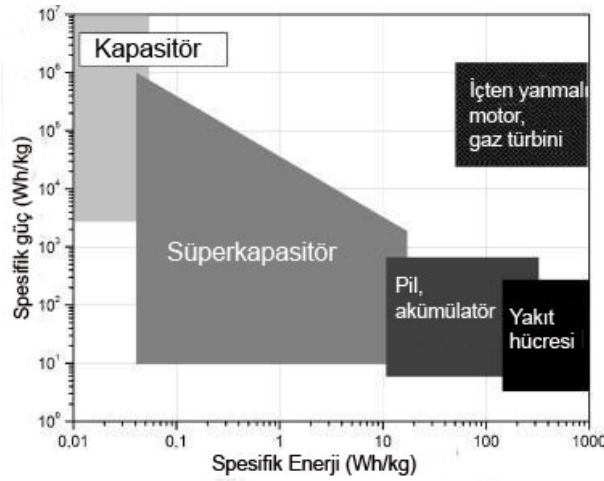
Yenilenebilir enerji üretiminin büyük önem kazandığı günümüzde üretilen enerjinin depolanması da ihmal edilmemelidir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinden olan süperkapasitör çalışmaları da bu doğrultuda hız kazanmıştır. Giderek artan cihaz gereksinimlerin karşılanması için süperkapasitörlerin de geliştirilmesi şarttır. Süperkapasitörlerin çalışma prensipleri konvansiyonel kapasitörlere benzemektedir. Konvansiyonel kapasitörlerde, elektrik yükleri paralel iki metalik plaka arasında, yalıtkan bir dielektrik üzerinde depolanmaktadır. Süperkapasitörlerde ise, yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar ya elektrotrostatik olarak ya da yüzeylerinde gerçekleşen redoks reaksiyonları ile yükleri depolamaktadır. Süperkapasitörlerin kapasitans değerleri konvansiyonel kapasitörlere kıyasla oldukça yüksektir. Bataryalar ile kıyaslandıklarında ise süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bataryalara kıyasla daha hızlı doldurma/boşaltma, yüksek döngü ömrü ve kolombik verim ve uzun raf ömrü gibi özellikleri de bulunmaktadır. Dolayısıyla süperkapasitörler bataryalar ile kapasitörler arasında önemli bir yere sahiptir.

Süperkapasitörlerde üç farklı çeşit elektrot malzemesi kullanılmaktadır. Bunlar, karbon, metal oksit ve iletken polimer bazlı malzemelerdir. Cihazların yük depolama mekanizmaları aktif elektrot malzemesi ile ilintilidir. Ticari süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan, karbon bazlı malzemelerdir. Karbonun birçok allotropu bulunmaktadır. Karbon bazlı malzemeler hafif olması, bol bulunabilir olması, kolay işlenebilirliği, ucuz olması, yüksek iletkenlikleri, yüksek yüzey alanı, zehirli olmaması, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve yüksek kararlılığı sebebiyle tercih edilmektedir. Bir karbon türevidir olan KNT'lerin süperkapasitör elektrotlarında kullanılması gelecek vadetmektedir. Yüksek yüzey alanı ve iletkenliği sayesinde KNT'lerin kullanılması ile süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı artırılabilir. Bu yöndeki çalışmalar enerji depolama ve mobil cihazlar açısından büyük önem taşımaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Süperkapasitörlerin Tarihsel Geçmişi ve Günümüzdeki Durumu

Süperkapasitörler hızlı üretim ve yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle enerji depolama sistemleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Süperkapasitörler, Şekil 1'deki Ragone tablosunda (spesifik gücün spesifik enerjiye göre değişimi) görüldüğü gibi yüksek spesifik güce ve ortalama enerji yoğunluğuna sahiptir (Frackowiak, 2007). Aynı zamanda uzun kullanım ömrüne sahip süperkapasitör uygulamaları tüm dünyada birçok laboratuvar tarafından araştırılmaktadır. Hibrit otomobiller, start /stop sistemleri, uçakların güvenlik sistemleri, elektrik enerjisi üretim sistemlerinin düzenlenmesi, yenilenebilir enerji sistemleri (rüzgar ve güneş enerji sistemleri) ve portatif elektronik cihazlar gibi birçok sistem, süperkapasitörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır (Conway, 1999).



Şekil 1. Enerji depolama cihazlarının Ragone Tablosu (Frackowiak, 2007).

Yüklerin ayrışması (ya da depolanması) ile elektrot ve elektrolit arayüzeyindeki çift tabaka kapasitansın olduğu ilk defa 1879 yılında Helmholtz tarafından ortaya atılmıştır (Helmholtz, 1879). İlk süperkapasitör cihazı ise General Electric tarafından patentlenmiştir (Becker, 1957). Bu patentte yüksek yüzey alanına sahip gözenekli karbon türevi malzemenin kullanımı tanımlanmıştır. SOHIO, karbon bazlı malzemeler ve organik elektrolit ile süperkapasitör cihazlarını üreten ilk şirkettir (Boos, 1970). Conway ve arkadaşları süperkapasitör araştırmalarının gelişimine özellikle 70' li ve 80' li yıllarda önemli katkılar sağlamıştır (Conway, 1991). Düşük iç dirence ve yüksek spesifik kapasitansa sahip ruthenyum oksit (RuO₂) bazlı süperkapasitörleri geliştirmişlerdir. 90' lı yıllarda hibrit elektrik motorlu araçlarda kullanılacağı için süperkapasitörlere olan talep artmıştır (Sarangapani, 1996). 1998 yılında ABD Enerji

Bakanlığı 5 yıllık kısa ve sonrasında uzun vadeli süperkapasitör geliştirme programı başlatmıştır (Murphy, 1997).

Ticari anlamda kullanımda olan birçok süperkapasitör patenti bulunmaktadır ve ilk geniş ölçekli üretim Pinnacle Research (ABD) ve Matsushita Electric Industrial (Japonya) tarafından gerçekleştirilmiştir (Conway, 1999). Ticari ürünlerin elektrotlarında yüksek yüzey alanına sahip gözenekli karbon parçacıkları ve ayrıca bazı metal oksitler bulunmaktadır. İlk ticari ürünler, aktivatörler, devreler, bellek aygıtları için güç yedekleme gibi birçok sistemde kullanılmıştır (Conway, 1999). Bugünlerde değişik özelliklerdeki ticari süperkapasitörler yüzlerde farklı uygulamada kullanılmaktadır. Bunlardan birkaçı:

- i. Taşınabilir tüketici elektronik cihazlarına güç sağlamak,
- ii. Fren sistemlerinden gelen enerjiyi yakalamak ve toplanan enerjiyi elektrikli otomobilleri, hibrid trenleri ve otobüsleri hızlandırmak için kullanmak,
- iii. Acil durumlar için güç sağlama (örn. uçak kapılarını açmak),
- iv. Rüzgar türbinleri ve güneş enerjisi sistemleri için enerji depolamadır.

Birçok otomobil şirketi süperkapasitörleri araçlarında (örn. Peugeot (308 CC 1.6 e-HDi micro hibrit dizel), Citroen hibritler (C5 and C4), ve Mazda (Mazda6) kullanmaktadır (Beguin, 2013). Frenlerden enerjiyi yakalamak için süperkapasitör kullanan ilk otomobil (i-ELOOP adı verilmiştir) yeni Mazda6' dır. Maxwell Technologies (ABD) şirketi tanınmış otomotiv parçaları tedarikçilerinden Continental şirketine süperkapasitörler (BOOSTCAP adı verilmiştir) üretmektedir ve Continental' küçük otomobiller için tasarladığı güç kontrol ünitesinde (E-booster adı verilmiştir) bu cihazları kullanmaktadır. E-booster, Citroen ve Peugeot marka otomobillerde kullanılan düşük emisyonlu, yakıt tasarruflu, dur-kalk sistemini desteklemektedir. MAN süperkapasitörler ve iki adet 67 kW' lik elektrik motoru kullanan otobüsler üretmektedir (Lion's City Hibrit otobüsü adı verilmiştir). Şehir trafiğinde, hibrit otobüslerin içten yanmalı motorlara kıyasla % 30 daha az yakıt tükettiği belirtilmiştir.

2.2 Süperkapasitörlerin Çalışma Prensipleri

Süperkapasitörler, enerji depolama mekanizmasına göre iki ayrı kategoride sınıflandırılır. Bunlar, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ve psödokapasitörlerdir. Süperkapasitör cihazının çalışma prensibi elektriksel yükün geniş yüzey alanına sahip elektrot ile elektrolit çözeltisinin arayüzeyinde depolanması şeklindedir. Elektriksel yük depolanması sırasında,

negatif yüklü elektrot pozitif yüklü katyonları, aynı zamanda pozitif yüklü elektrot da negatif yüklü anyonları elektrot gözeneklerinden içeri çekmektedir. Süperkapasitörün elektrotunda kullanılan malzemenin türü, elektrolitin türü, akım toplayıcı altlık ve benzeri sistem elemanlarının kombinasyonları süperkapasitörün kapasitesini ve kullanım ömrünü etkilemektedir. Karbon kökenli geniş yüzey alanına sahip malzemeler genelde süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Long et al., 2011).

Psödokapasitörlerde ise yük depolanması, elektroaktif malzemelerin yüzeylerinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlarına bağlıdır. Psödokapasitörlerin spesifik kapasitansı çift katmanlı kapasitörlerinkinden yüksektir. Tipik psödokapasitif metal oksit malzemeler olarak ruthenyum (IV) oksit, demir oksit (magnetit), nikel (II) oksit ve mangan (IV) oksit verilebilir (Long et al., 2011).

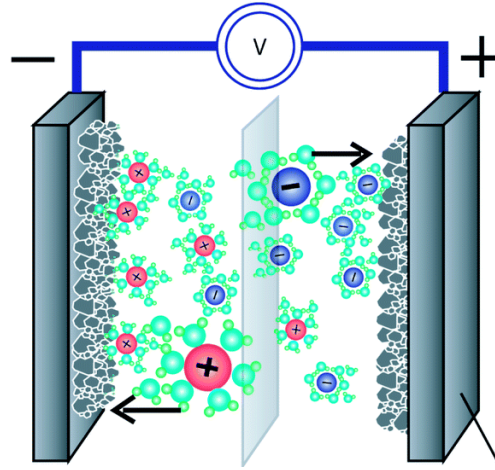
Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri bataryalardan ve konvansiyonel kapasitörlerden farklıdır. Süperkapasitörlerin özellikleri ve performans metrikleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Batarya, süperkapasitör ve kapasitör karşılaştırması.

Parametre	Batarya	Süperkapasitör	Kapasitör
Şarj süresi	0.3 ~ 3 saat	1 ~ 30 saniye	10^{-6} ~ 10^{-3} saniye
Boşalma süresi	1 ~ 5 saat	1 ~ 30 saniye	10^{-6} ~ 10^{-3} saniye
Enerji (Wh kg^{-1})	20 ~ 100	1 ~ 10	< 0.1
Güç (W kg^{-1})	50 ~ 200	1,000 ~ 2,000	> 10,000
Çevrim ömrü	500 ~ 2,000	> 100,000	> 500,000
Verimlilik	0.7 ~ 0.85	0.90 ~ 0.95	~ 1.0

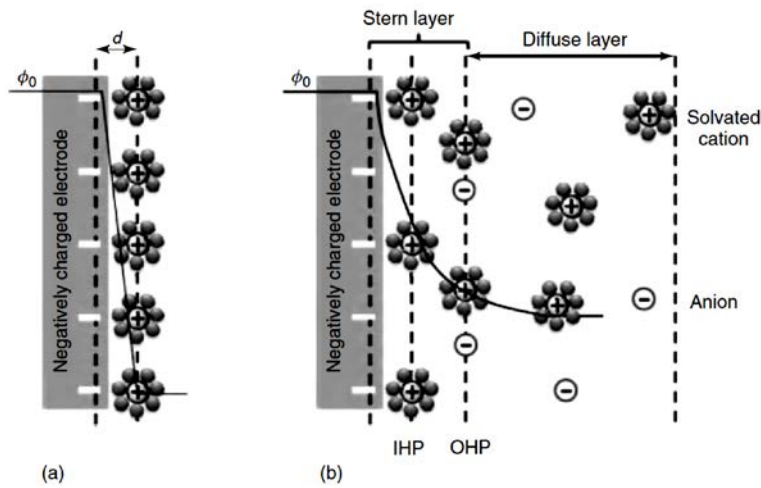
2.2.1 Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler

Elektriksel çift tabaka kapasitörler yükleri elektrostatik olarak depolamaktadır. Yükler, Şekil 2' de görüldüğü gibi elektrolit çözeltisi ile gözenekli elektrotların yüzeyinde birikmektedir.



Şekil 2. Elektriksel çift tabaka kapasitörün şematik gösterimi (Jost, 2014).

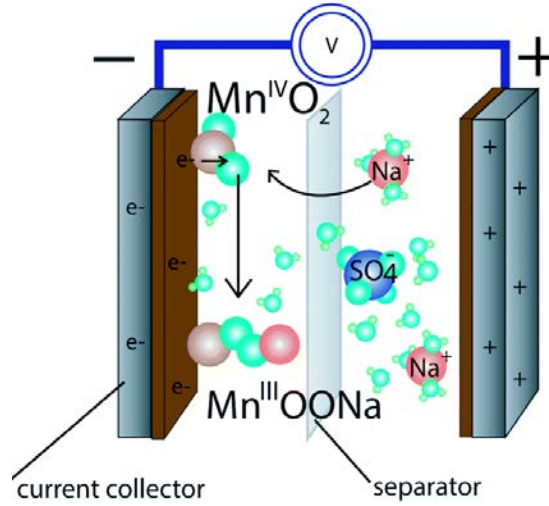
Elektrik enerjisi, bir elektrolit çözeltisi ile bir iletken elektrot yüzeyi arasında bir Helmholtz çift katmandaki elektrostatik yüklerin ayrılmasıyla elde edilir (Şekil 3(a)). Stern tabakası, elektrot yüzeyindeki yük birikiminden dolayı difüzyon tabaka varlığı için tanımlanmıştır (Şekil 3(b)). Çift tabakada yükler arasında birkaç angstrom ($3 - 8 \text{ \AA}$) mesafe vardır ve özünde statiktir (Beguin, 2013 ve Simon, 2008). Çift tabaka türü elektrot aktif malzemelerinin spesifik kapasitans değerleri (F.g^{-1}) psödokapasitif malzemelere göre düşüktür. Toz, fiber, tekstil, grafen ve nanotüpler gibi çeşitli morfolojilerdeki karbon bazlı malzemeler elektriksel çift tabaka davranışı göstermektedir (Chae, 2014). Karbon esaslı malzemelerin avantajları arasında ucuz olması, yüksek yüzey alanına sahip olması ve yüksek iletkenlik ve kontrol edilebilir gözeneklilik yer almaktadır (Beguin, 2013).



Şekil 3. Elektriksel çift tabaka kapasitörde (a) Helmholtz ve (b) Stern modeli. (IHP: iç Helmholtz tabakası, OHP: dış Helmholtz tabakası, d: çift tabaka mesafesi, ϕ_0 : zeta potansiyeli) (Beguin, 2013).

2.2.2 Psödokapasitörler

Çift tabaka kapasitörlerin kapasitans değeri düşüktür. Gözenekli karbon bazlı elektrotlar için bu değer 10 - 50 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ civarındadır. Öte yandan psödokapasitif elektrotlar (redoks aktif) bundan 10 ila 100 kat daha fazla kapasitansa sahiptir. Bu tür elektrotlar Şekil 4' te görüldüğü gibi hem elektrostatik olarak hem de tersinir faradaik redoks reaksiyonları ile yükleri tutmaktadır (Simon, 2008). Psödokapasitif malzemeler iki gruba ayrılmaktadır, bunlar iletken polimerler ve geçiş metal oksitleridir.



Şekil 4. Psödokapasitörlerin şematik gösterimi (Jost, 2014). Manganez oksit (MnO_2) elektrot malzemesi olarak, sodyum sulfatta (Na_2SO_4) elektrolit olarak gösterilmiştir.

Yaygın kullanılan psödokapasitif malzemelere örnekler:

- i. Metal oksitler ve hidroksitler (manganez oksit (MnO_2) (Kang, 2010), nikel oksit (NiO) (Hwang, 2011), molibdenum oksit (MoO_x) (Aravinda, 2013), çinko oksit (ZnO) (Zhang, 2009), kobalt oksit (Co_3O_4), kalay oksit (SnO_2) (Wang, 2012), demir oksit (Fe_3O_4) (Zhao, 2009), vanadyum oksit (V_2O_5) (Chen, 2011), titanyum oksit (TiO_2) (Wang, 2007), tungsten oksit (WO_3) (Ren 2010), ve iridyum oksit (IrO_2) (Chen, 2011)).
- ii. İletken polimerler (polipirol (Clemente, 1998), politiyofen (Laforgue, 1999), polianilin (Ryu, 2002) ve bunların türevleri (Arbizzani, 2001)).

2.3 Süperkapasitörlerin Türleri

Süperkapasitörler elektrot aktif malzemelerine göre kategorize edilmektedir. Süperkapasitörlerin yapımında elektrot aktif malzemesi olarak karbon temelli malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır (Conway, 1999). Süperkapasitör yapımında bu üç malzeme ayrı ayrı kullanıldığı gibi bir arada da kullanılarak hibrit süperkapasitörler yapılabilmektedir. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması da elektrot aktif malzemesi ile belirlenmektedir.

2.3.1 Karbon Bazlı Süperkapasitörler

Karbon bazlı elektrot aktif malzemeleri ticari süperkapasitörlerde halihazırda kullanılmaktadır. Karbonun birçok allotropu bulunmaktadır. Elmas haricinde birçok allotropun avantajı hafiflik, bol bulunma, kolay process edilebilme, ucuzluk, iletkenlik, geniş proses sıcaklığı ve kararlılığıdır. Tüm bu avantajlar sayesinde karbon bazlı süperkapasitörler ticarileşmiştir (Wang, 2012). Aktif karbon, karbon aerojel, karbon kumaş ve grafen için yüzey alanı değerleri 1000 ile 2000 m²/g değerleri arasında yer almaktadır. Çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerle karbon bazlı malzemelerin yüzey alanları da artırılabilir (Frackowiak, 2001).

Karbon bazlı malzemelerin spesifik kapasitans değeri yüzey alanı ve gözeneklilik ile ilintilidir. Ayrıca, iletkenlik ve gözeneklerin ulaşılabilir olması da elektrotların kapasitans değeri ile yakından ilintilidir. Yüzey işlevselleştirme işlemleri ile de karbon bazlı malzemelerin yük depolama özellikleri iyileştirilebilmektedir. Yüzeyleştirilen fonksiyonel gruplar elektrot yüzeylerini suyu sever hale getirip elektrolit iyonlarının emilimini artırıp iyon transferini iyileştirip ve mikrogözeneklerin ıslanabilmesini sağlamaktadır. İşlevselleştirilmiş karbon bazlı malzemelerde yaklaşık %5-10 arasında psödokapasitif bazlı bir kapasitans artışı da görülmektedir (Pan, 2007).

Yüzey alanı, gözenek boyutu şekli ve dağılımı, elektriksel iletkenlik miktarı gibi özellikler karbon bazlı elektrotların elektrokimyasal performansını belirlemektedir. Conway, karbon bazlı malzemelerin süperkapasitörlerde kullanılabilmesi için 3 ana özellik tanımlamıştır (Conway, 1997). Bunlar:

(1) yüksek yüzey alanı, (> 1000 m²/g),

(2) yüksek iletkenlik,

(3) elektrolit iyonları için yüksek erişilebilirlik.

2.3.2 Karbon Bazlı Süperkapasitörler

Metal oksitler, süperkapasitörler için önemli bir malzeme grubudur. Yüzeylerinde tersinir redoks reaksiyonları gerçekleşmektedir. Ruthenyum oksit (RuO_2) süperkapasitörler için ilk çalışılan metal oksittir. Bunun sebebi iletken doğası ve yüksek yük depolama performansdır (Conway, 1991 ve Park, 2003). Öte yandan, ruthenyum' un az bulunabilir olması ve dolayısıyla fiyatı RuO_2 ' nin süperkapasitörlerde kullanımını kısıtlamıştır. Daha önceden belirtildiği gibi alternatif metal oksit çalışmaları bu doğrultuda hız kazanmıştır. Metal oksitlerin temel dezavantajı düşük döngü performansı ve iletkenlikleridir.

Metal oksit esaslı süperkapasitör elektrotlar için genel koşullar şunlardır (Wang, 2012):

(1) Yüksek yüzey alanı. Yüzey alanının artması metal merkezlerin çoklu redoks reaksiyonlarına imkan vermesini ve spesifik kapasitansın artmasına sebep olmaktadır.

(2) Metal oksitlerdeki hidratlar. Tersinir faradaik reaksiyonlar iyon değişimine ihtiyaç duymaktadır.

(3) Metal oksitlerin kristallik derecesi. Psödokapasitif etki malzemenin kristalliği ile ilintilidir. Amorf metal oksitler, iyi kristalleşmiş eşdeğerlerinden daha az difüzyon sınırlamasına sahiptir.

(4) $\text{MO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ parçacık boyutu. Difüzyon mesafasını kısaltmak ve iyonik iletkenliği sağlamak için küçük metal oksit parçacıkları gereklidir.

(5) Elektrolit çözeltisinin özellikleri.

Metal oksit süperkapasitör elektrotları genellikle iletken polimerlere kıyasla daha karardır ve karbon bazlı malzemelere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Metal oksitlerin iletken katkı malzemeleri (örn. KNTler, karbon siyahı, grafen ve metalik nanoparçacıklar) ile nanokompozit yapıda üretilmesi elektrokimyasal özelliklerini artırmakta ve spesifik kapasitansı yükseltmektedir.

2.3.3 İletken Polimer Bazlı Süperkapasitörler

Yakın geçmişte keşfedilen iletken polimerler, organik güneş gözeleri ve organik ışık yayan diyotlar (LED) başta olmak üzere birçok optoelektronik cihazda yaygın olarak kullanılmaya başlanmış ve süperkapasitör uygulamaları için yeni bir araştırma alanı oluşturmuştur.

İletken polimerler de yüksek performanslı süperkapasitörler için umut verici malzemeler arasındadır. Yüklü durumda yüksek iletkenlik özelliklerine sahiptir ve hızlı şarj-deşarj özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikler, azaltılmış eşdeğer seri direnci (ESR) ve artırılmış enerji ve güç yoğunluklu süperkapasitörlerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır. İletken polimerlerin ayrıca, üstün depolama kapasitesi, büyük potansiyel çalışma penceresi, düşük maliyet ve kimyasal olarak ayarlanabilir redoks özellikleri bulunmaktadır (Simon, 2008).

İletken polimerlerdeki psödokapasitans, tersinir redoks reaksiyonlarına bağlıdır. Oksitlenme reaksiyonları sırasında elektrolit iyonları polimer omurgasına taşınır ve indirgeme reaksiyonları esnasında elektrolite salınır. Polimerdeki tersinir redoks reaksiyonları yalnızca polimer yüzeyleri üzerinde değil, tüm polimer boyunca gerçekleşir. Bu reaksiyonlar oldukça geri dönüşümlüdür ve şarj-deşarj işlemleri sırasında herhangi bir faz değişimine neden olmamaktadır (Beguin, 2013).

İletken polimerlerin iyon yerleştirmesine bağlı olarak farklı yükleri (negatif veya pozitif) olabilir. Oksitlenen polimerler pozitif yüklüdür ve p-tipi olarak; indirgenmiş polimerler negatif yüklüdür ve n-tipi olarak anılmaktadır (Wang, 2012).

Daha önce de bahsedildiği gibi birçok polimer şimdiye kadar süperkapasitör elektrodunda kullanılmıştır. Polipirol ve polianilin p-tipi polimerlerdir ve katot olarak kullanılmaktadırlar. Politiyofen ve türevleri ise hem p- hem de n-tipi olabilmektedir.

İletken polimerlerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için iletken veya kapasitif malzemeler ile nanokompozit yapıda kullanılmaktadır. İletken polimerler ile üretilen nanokompozitlerde en yaygın kullanılan karbon bazlı malzemeler (Chen, 2003 ve Lin, 2003 ve Hu, 2004), KNT' ler (Peng, 2008 ve Sivakkumar, 2007) ve metal oksitlerdir (Mallouki, 2007 ve Song, 2007 ve Sivakkumar, 2007). Karbon bazlı malzemeler ile üretilen nanokompozitler özellikle önemlidir; çünkü bu sayede hem yüzey alanı hem de iletkenlik artırılmaktadır. KNT bazlı nanokompozit süperkapasitörlerin döngü ömründe artış gözlemlenmiştir (Sivakkumar, 2007). KNT-iletken polimer nanokompozitlerin ayrıca azaltılmış yük transfer direnci, geliştirilmiş ıslanabilirlik ve elektrolit erişimi, iletken polimerin artmış kullanımı ve gelişmiş mekanik özellikler gibi birçok avantajı vardır. Ayrıca, KNT' ler nanokompozit formunda çift tabaka kapasitansa da yardımcı olmaktadır (Peng, 2008 ve Wilson, 2010).

2.3.4 Mikrokapasitörler

Teknoloji trendinin küçük boyutlu ve taşınabilir elektronik aygıtlara yönelmesi ile beraber mikrogüç kaynakları ve küçük boyutlu enerji depolama aygıtlarına olan ihtiyaç da artmıştır.

Mikroelektromekaniksel sistemler, giyilebilir kişisel elektronikler, mobil çevre sensörleri ve vücuda yerleştirilebilir biosensörler bunlara birkaç örnek olabilir. Mevcut teknoloji için bataryalar mevcut olmakla beraber bu küçük ölçekli bataryalar büyük ölçekli olanlar gibi kısa kullanım ömrü ve düşük güç yoğunluğuna sahiptir. Düşük güç yoğunluğu özellikle kısa zamanda yüksek akım isteyen küçük boyutlu elektronik aygıtlar için problem yaratmaktadır. Süperkapasitörlerin yük doldurma ve boşaltma sürelerinin saniyeler içerisinde olması ve binlerce kez tekrar kullanılabilmesi bu elektronik aygıtlarda kullanılmalarının önünü açmaktadır. Fakat bilinen süperkapasitör cihazları söz konusu mikroelektronik cihazlar için büyük kalmaktadır. Bu amaçla üretilen mikro boyutlu süperkapasitörler (mikrokapasitörler) ile bilinen bataryalar yerine kullanımı amaçlanmaktadır. Burada mikro boyuttan kasıt kullanılan aktif malzemenin ya da aygıtın içerisindeki elektrotların en az iki boyutunun mikrometre ebatlarında olması anlamına gelmektedir fakat hazırlanan mikrokapasitör aygıtının taban alanı toplamda santimetre boyutlarında olabilir (Beidaghi, 2014).

Mikrokapasitörler için çeşitli tasarımlar bulunmaktadır. Bunlar aygıt mimarisiyle ilgili olabileceği gibi aynı şekilde üretim yöntemine de bağlı olarak değişmektedir. Özellikle ince film şeklinde olan mikrokapasitörler uygun üretim maliyeti sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Ancak kalınlığın artmasıyla doğrudan performans artışı gözlenmediği gibi elektron ve iyon transferi de zorlaşmaktadır. Bu nedenle cihazları kalınlaştırmak yerine birden fazla mikrokapasitörün istiflenmesi yaklaşımı kullanılmaktadır. İnce film mikrokapasitörlerde elektrotlar rahatlıkla küçültülebilir ve elektrotlar arasındaki uzaklık kontrollü azaltılabilir. Bu yaklaşımlarla iyon transferi de kolaylaştırılabilir (Beidaghi, 2014). İnce film kapasitörlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazıları saçtırma (Lim, 2001), kimyasal buhar biriktirme (Honda, 2007), katman katman biriktirme (Lee, 2009) inkjet baskı (Le, 2011) ve elektrokimyasal biriktirmedir (Sheng, 2012).

2.4 Elektrolitler

Elektrolit süperkapasitörlerin önemli bileşenlerindedir. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri, gözeneklerin elektrokimyasal olarak erişilebilir olmasına ve gözenek boyutu ile elektrolit iyonlarının boyutlarının uyumlu olmasına bağlıdır. Elektrolitin iletkenliği ve elektrot-elektrolit uyumluluğu, yük taşımanın iyileştirilmesi ve kapasitansın artırılması doğrultusunda önemlidir. Elektrolit çözeltisinin çalışma potansiyel penceresindeki ve çalışma sıcaklığındaki kimyasal kararlılığı süperkapasitörlerin servis ömrünü belirler. Elektrolit çözeltisinin temel

özellikleri düşük yanıcılık, düşük uçuculuk, yüksek ayrışma direnci ve düşük korozyon potansiyelidir. Elektrolit çözeltileri sulu, organik, iyonik sıvılar ve polimer esaslı katı elektrolitler olabilir.

Optimize edilmiş süperkapasitörlerde elektrolit seçimi elektrolit iyon boyutu ve elektrot gözenek boyutuna göre yapılmaktadır. Dolayısıyla, hem direnç düşük olmalıdır; hem de cihazların kendi kendini deşarjı engellenmektedir.

2.4.1 Su Bazlı Elektrolitler

Su bazlı elektrolitler ucuz ve kolay bulunabilir olduğu için tercih edilmektedir. Su bazlı elektrolitler oda sıcaklığında kullanılabilir ve eldivenli kutu gibi pahalı gereçler gerektirmemektedir. Yüksek iletkenlikleri, düşük tehlike seviyesi ve yüksek iyon mobilitesi sulu elektrolitlerin genel özelliğidir. Elektrolitik çözeltilerde kullanılmak üzere birçok inorganik tuz bulunmaktadır ancak seçilen tuz elektrot aktif maddeleri için güvenli olmalı ve elektrotlara zarar vermemelidir. Genellikle, sülfürik asit (H_2SO_4) gibi asidik, potasyum hidroksit (KOH) gibi bazik ve lityum sülfat (Li_2SO_4) gibi nötr tuzlar elektrolit olarak kullanılmaktadır. Sıvı elektrolit çözeltilerinin çalışma voltaj penceresi 1V civarındadır ve bu değer çözelti pH' ı ile değişmektedir. Dolayısıyla, elektroliti ayırtmadan çalışılacak bir voltaj penceresi seçimi önemlidir.

2.4.2 Organik Elektrolitler

Ticari süperkapasitörlerin birçoğunda geniş voltaj penceresi sunduğu için organik elektrolit kullanılmaktadır. Dietil karbonat, tetrahidrofuran, propilen karbonat, asetonitril ve γ -bütrolacton en yaygın kullanılan organik çözücülerdir. Bunlar genellikle lityum tuzları ile kullanılmaktadır. Tercih edilen lityum tuzları lityum perklorat ($LiClO_4$), dördü amonyum bileşikleri (tetraetilamonyum tetrafuloroborat ($N(Et)_4BF_4$)), alkil aamonyum tuzlarıdır (triethyl(metil) tetrafuluoroborat ($NMe(Et)_3BF_4$)). Organik elektrolit çözeltileri sulu elektrolitlere göre daha pahalıdır; ancak sulu elektrolitlere göre daha büyük çalışma penceresi (tipik olarak 2.7 V) ve geniş çalışma sıcaklık aralığı sağlamaktadır. Süperkapasitörlerde organik elektrolit kullanılması ile, çalışma penceresi genişlediği için, enerji yoğunluğu artacaktır. Güç yoğunluğu ise düşecektir çünkü organik elektrolitlerin iyonik iletkenliği su bazlı elektrolitlere kıyasla düşüktür.

2.4.3 İyonik Sıvı Elektrolitler

İyonik sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenliği yüksektir, geniş çalışma pencereleri vardır, denge buhar basınçları düşüktür ve termal kararlılıkları yüksektir. İyonik sıvının kompozisyonu çalışma voltaj penceresini belirlemektedir ve elektrolitin iletkenliği sıcaklık ile artmaktadır. Dolayısıyla iyonik sıvı elektrolitler genellikle oda sıcaklığındaki uygulamalarda tercih edilmez. Ancak yüksek sıcaklıklarda iyonik sıvılar su bazlı ve organik elektrolitlere göre yüksek performans göstermektedir. Organik elektrolitlerdeki gibi yüksek çalışma voltaj penceresi iyonik sıvı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırmaktadır (Simon, 2008).

2.4.4 Jel veya Katı Polimer Elektrolitler

Katı hal polimer elektrolitleri, bir asit, baz veya tuz ile iyon hareketliliğine izin veren bir polimer matrisinin bir kombinasyondur. Polivinil alkol, poli (metilmetakrilat) ve selüloz asetat, katı hal elektrolitleri için en yaygın kullanılan polimer matrislerdir. Katı elektrolitler, sulu ve organik elektrolitlerden daha düşük iletkenliğe sahiptir. Ancak, katı elektrolitler sıvı elektrolitlerden daha iyi yapısal bütünlük sağlamaktadır. Katı elektrolitler ayrıca elektrotlar arası ayraç kullanımını da ortadan kaldırır.

2.5 Karbon Nanotüpler

Iijima'nın çok duvarlı KNT' leri keşfinden sonra (Iijima, 1991), bu malzemeler dikkat çekici özellikleri nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel araştırmalar için çok önemli hale gelmiştir (Baughman, 2002 ve Popov, 2004). En yaygın kullanılan üretim teknikleri arasında lazer ablasyonu, ark boşalımı ve kimyasal buhar biriktirme gelmektedir (Meyyappan, 2003). Üretimlerinde en yaygın kullanılan yöntem kimyasal buhar biriktirme yöntemidir (Kumar et al.,2010). Bu yöntemde yüksek sıcaklıkta hidrokarbon gazı metal katalizör üzerinde parçalanarak KNT üretimi yapılmaktadır. Bu yöntem silisyum, alüminyum, bakır ve kuvars gibi farklı altlıklar üzerinde KNT üretimine olanak vermektedir. KNT mimarisi (uzunluk, yoğunluk, dizilim vb.) KNT'lerin kullanım amacı için gerekli özelliklerin kontrolünde büyük önem taşımaktadır ve CVD yönteminde kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. CVD yöntemi ile KNT üretimi iki basamaklıdır. İlk basamak, nanoboyuttaki metal katalizör parçacıklarının altlık yüzeyine kaplanmasıdır. Katalizör boyutları, KNT çapını belirleyeceği için önemlidir (Teo et al., 2003). KNT üretiminde ikinci basamak ise katalizör parçacıkları üzerinde KNT'lerin

üretimidir. KNT'lerin birçok özelliği (uzunluk, yoğunluk vb.) üretim parametreleri ile kontrol edilmektedir (Meyyappan, 2009).

KNT'lerin elektriksel/termal iletkenliği ve mekanik özellikleri olağanüstüdür. Tek duvarlı bir KNT için Young Modülü ve çekme mukavemeti sırasıyla 640 GPa ve 37 GPa olarak rapor edilmiştir. Yine tek duvarlı KNT'lerin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında 106 S/m olarak; dik hizalı çok duvarlı KNT'lerinki ise 5000 S/m olarak belirtilmiştir. Tek ve çok duvarlı KNT'lerin oda sıcaklığında termal iletkenliği sırasıyla 6600 ve 3000 W/m.K' dir (Baughman, 2002 ve Popov, 2004).

Tek duvarlı KNT'lerin spesifik yüzey alanı, 1 ve 7 nm çaplı tüpler için 1315 and 400 m²/g olarak rapor edilmiştir (Bose, 2012). KNT'lerin kullanım alanları arasında, alan emisyonlu ekranlar, yüksek mukavemetli kompozitler, hidrojen depolama cihazları, enerji depolama ve enerji dönüşüm cihazları, nanometre boyutlu yarıiletken cihazlar, diyotlar, radyasyon kaynakları, bağlantılar, alan etkili transistörler, sensörler yer almaktadır (Bose, 2012).

2.6 Karbon Nanotüp Tabanlı Süperkapasitörler

KNT'ler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak son derece umut vericidir. Yüksek spesifik yüzey alanı ve mükemmel iletkenliği ile KNT'lerin elektrotlarda kullanımı ile süperkapasitörlerden yüksek elektrokimyasal performans elde edilmektedir. Tek boyutlu yapıları ve yüksek yüzey alanı/hacim oranları KNT'lere eşsiz özellikler kazandırmaktadır. Dolayısıyla, nanotüplerin süperkapasitörlerde kullanılması ile cihazlar daha yüksek performans göstermektedir (daha yüksek güç, daha hızlı tepki ve daha uzun kullanım ömrü) (An et al, 2001). KNT'ler, metallere yakın iletkenlikleri, fonksiyonelleştirilebilen yüzeyleri, kimyasal ve mekanik dayanıklılık, üretim imkanlarının geliştirilmesi ve üstün elektrokimyasal depolama özellikleri nedeniyle kompozit yapıda metal oksitler ve iletken polimerler için çok iyi iletken ve destek malzemesidir. KNT'lerin bu eşsiz özellikleri sayesinde süperkapasitör araştırmaları artan bir hızla devam etmektedir (Ryoo et al., 1999; Frackowiak et al., 2001; Barbieri et al., 2005; Raymundo-Pinero et al., 2005; Hiralal et al., 2011).

KNT'lerin kullanımı ile süperkapasitörlerden elde edilen spesifik kapasitans değerleri 20 ve 300 F g⁻¹ arasında değişmektedir (Beguin, 2013)). Niu ve arkadaşları ilk olarak çok duvarlı KNT'ler için sülfirik asit çözeltisi kullanarak 113 F g⁻¹ lik bir spesifik kapasitans rapor etmiştir (Niu, 1997). Sonrasında Ma ve arkadaşları yine sülfirik asit kullanarak 15-25 F g⁻¹ gibi düşük spesifik kapasitansa ulaşmıştır (Ma, 1999). Tek duvarlı KNT'lerin kullanıldığı bucky kağıdı ile

6M potasyum hidroksit ve sodyum klorür çözeltilerinde, sırasıyla, 40 ve 20 - 40 F g⁻¹ lik spesifik kapasitans elde edilmiştir (Barisci, 2003). Shiraishi ve arkadaşları ise tek duvarlı KNT' ler ile benzer sonuçları bu sefer 1 M lityum perklorat/propilen karbonat elektroliti ile elde etmiştir (Shirashi, 2002). Öte yandan, 280 F g⁻¹ lik bir spesifik kapasitansta yine tek duvarlı KNT' ler ile asetonitril içerisindeki 0.1 M tetrabutilamonyum heksafluorofosfat elektroliti ile rapor edilmiştir (Liu, 1999).

CNT'lerin işlevselleştirilebilir yüzeyleri metal oksitler ve iletken polimerler ile nanokompozit oluşumuna izin vermektedir. Bu sayede, daha önce de belirtildiği gibi nanokompozit yapıda psödokapasitans artacak ve yük transfer direnci azalacaktır. Yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi ve kompozit oluşturulması, KNT'lerin elektrokimyasal enerji depolama kapasitesinin artmasına sebep olmaktadır (Barbieri, 2005). Teoride yüksek depolama kapasitesine sahip olmalarına rağmen metal oksitler, pratikte zayıf iletkenlikleri nedeniyle sınırlı uygulama olanağı bulmaktadır. Elektrolit iyonlarının yoğun morfolojiye sahip metal oksit katmanları arasına derinlemesine nüfuz etmekte zorlanması, direncin artmasına ve de teorik kapasitenin tamamının kullanılamamasına neden olmaktadır. KNT'ler, zayıf iletkenliğe sahip ucuz geçiş grubu metal oksitleri için benzersiz bir destek malzemesidir. Örneğin potasyum permanganat ya da diğer öncül kimyasal tuzlardan sentezlenen mangan (IV) oksit, KNT'ler ile birlikte kullanıldığında elektrokimyasal enerji depolama kapasitesinde artış göstermektedir (Eliad, 2002 ve Mastragostino, 2002 ve Wu, 2002).

Metal oksitlerin ve iletken polimerlerin sahip oldukları avantajlar ve dezavantajlar, onların nanokompozit şeklinde bir arada kullanılarak özelliklerinin geliştirilmesine yol açabilir. Metal oksit, iletken polimer ve KNT'ler, ikili nanokompozit şeklinde yaygın olarak üretilmektedir (Zhang, 2008 ve Hyder, 2011 ve Ge, 2011). İkili nanokompozit yapı tek malzemeli yapılara göre süperkapasitörlerde daha iyi sonuçlar elde edilmesini sağlamakla birlikte bir takım problemler hala devam etmektedir. Örneğin, KNT'lerin yüzeyinin MnO₂ ile kaplanmasıyla elde edilen nanokompozit yapılar, yük depolama kapasitesinde artışa neden olmakla birlikte yoğun metal oksit morfolojisi iyonların difüzyonunu zorlaştırmakta ve direnci artırmaktadır (Wang, 2011 ve Zhang, 2008). Diğer taraftan, üçlü nanokompozit yapılar (KNT - metal oksit - iletken polimer) sinerjik etki yaratarak yük depolama kapasitesini artıracak, mekanik özelliklerde gelişme sağlayacak ve yeni elektrot mimarilerinin önünü açacaktır (Sharma, 2009 ve Hou, 2010). İletken polimerlerin, metal oksitler ve KNT'lerle birlikte süperkapasitör uygulamaları için üçlü nanokompozit yapıda kullanılması projenin hedeflerinden ilki olmuştur.

KNT temelli elektrot malzemesinin metal oksit ve iletken polimerler ile zenginleştirilmesi, elektrot gözeneklerine uygun boyutlarda iyon çapına sahip organik elektrolitler ile kullanılması, elektrokimyasal enerji depolama kapasitesini artıracak, hızlı yük doldurma boşaltma özelliğini geliştirecek ve kullanım ömrünü uzatacaktır.

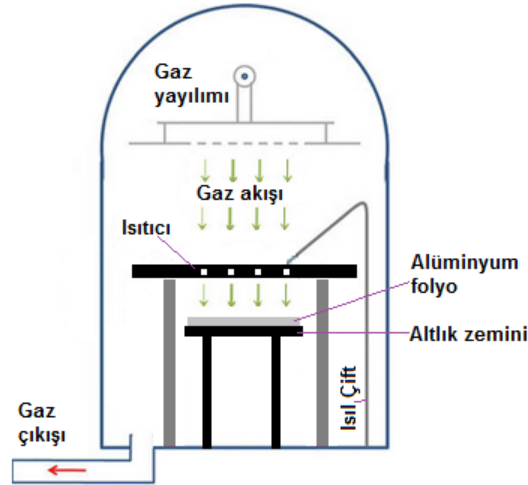
Geleneksel süperkazitörler, iki-boyutlu elektrot-elektrolit arayüzeyine sahiptir. Üretilen KNT ince filmlerin lazer ile desenlenmesi sonrasında aralarına elektrolit doldurulmaktadır. Bu durumda KNT'ler sayesinde zaten oldukça yüksek olan yüzey alanı, daha da artırılmaktadır. Bunun yanısıra mikrobayutlarda seri ve paralel bağlı süperkazitör cihazlarının da üretimine olanak verilmektedir (Jiang, 2009).

Günümüzde birçok portatif elektronik cihaz (cep telefonu, saat, mp3 çalar vb.) enerji ünitesi hariç prototip olarak tamamen şeffaf üretilebilmektedir. Projedeki bir diğer hedeflerden biri şeffaf süperkazitörlerin üretilmesi olmuştur. Şeffaf süperkazitörlerin üretimi üzerine yapılan çalışmalarda kullanılan metal oksitlerin yeterince iletken olmaması nedeniyle akım toplayıcı altlığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum doğal olarak şeffaflığın azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca kırılma doğası nedeniyle metal oksitler, üretim işlemleri sırasında zorluk çıkarmakta ve cihaz kullanım ömrünün kısalmasına sebep olmaktadır (Hecht, 2011). İletken polimer esaslı şeffaf süperkazitör elektrotları ise metal oksitlere göre daha başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak, sınırlı kullanım ömrü, renkli olma ve kullanım sırasındaki polimerin hacminde meydana gelen değişimler, cihaz performansını olumsuz yönde etkilemektedir (Hecht, 2011). Tüm bu noktalar ışığında, KNT'lerin sahip olduğu mekanik ve elektrokimyasal özellikler, şeffaf ince film KNT süperkazitör cihazlarının üretimine olanak sağlamaktadır. Süperkazitör elektrotu olarak KNT ince filmler iletken doğaları nedeniyle akım toplayıcı altlıklara ihtiyaç duymadan çalışabilmektedir. Bu nedenle yoğunluk kontrollü olarak hazırlanan KNT ince filmler sadece şeffaf değil, aynı zamanda esnek altlıklar üzerinde de çalışabilmektedir. PDMS (polydimethylsiloxane) ve PET (polyethylene terephthalate) gibi şeffaf ve esnek altlık malzemeleri, hem şeffaf hem de esnek süperkazitör cihazlarının üretimine olanak vermektedir (Gruner, 2006).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Metal Folyolar Üzerinde KNT' lerin Üretilmesi

Süperkapasitör elektrotu olarak geliştirilmek üzere iletken altlıklar üzerinde dik hizalı KNT' ler üretilmiştir. KNT oluşumunu mümkün kılmak için alüminyum folyo üzerine çeşitli yöntemlerle ince film şeklinde katalizör kaplanmaktadır. Daha sonra sözkonusu altlıklar üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile KNT' ler üretilmektedir. KNT üretiminde kullanılan kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi Şekil 5' te verilmiştir. Bu sistemde vakum altında gerçekleştirilen üretimde sisteme duş başlığı ile homojen olarak yayılarak gönderilen gazlar delikli grafit ısıtıcı yardımıyla kırılıp; hemen altta duran katalizör kaplı altlık üzerine gönderilmektedir. Altlık üzerindeki katalizörle tepkimeye giren gazlar KNT' lerin üretimine olanak vermektedir. İnce film şeklinde atılan katalizörün üretim öncesi ısıtma süresince nanoboyutlu parçacıklara ayrılması, iyi dağılması ve homojen olması gerekmektedir.



Şekil 5. KNT üretiminde kullanılan kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik görünümü.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) sisteminde kullanılan parametreler aşağıda sıralanmıştır.

Hidrojen (H_2) akış hızı: Bu iki indirgeyici gaz, katalizör olarak kullanılan metal nanoparçacıkların üzerinde oluşan oksit tabakasının kırılması, katalizörlerin KNT üretimine hazır hale gelmesi için kullanılmaktadır. Ayrıca, üretimde yan ürün olarak oluşabilecek amorf karbonun da sistemden uzaklaştırılmasına yardımcı olmaktadır.

Asetilen (C_2H_2) akış hızı: KNT'lerin üretiminde karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Sıcaklık: Folyo üzerindeki katalizör ince filmi tavlama ve KNT üretimi sırasında gazların kırılması için kullanılmaktadır.

Basınç: Üretim sistemi içerisine gönderilen gazların kısmi basınçlarını ve sistemde kalma sürelerini belirlemektedir.

Tavlama süresi: Katalizöre uygulanmaktadır. Katalizör dağılımını belirlemektedir.

Üretim süresi: KNT'lerin uzunluklarını belirlemektedir.

Bu doğrultuda alüminyum folyo üzerine katalizör kaplamak için iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu amaçla laboratuvarımızdaki termal buharlaştırıcı kullanılmaktadır. 2.5 cm x 1 cm alana sahip altlıklar üzerinde dik hizalı KNT'ler üretilmiş ve sonrasında elektrot hazırlama çalışmalarına devam edilmiştir. Altlık olarak mutfak alüminyum folyosu ve %99.99 saflıkta alüminyum folyo (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Üretilen elektrot örneklerinin alanının sabit tutulmasındaki amaç kapasite ölçümü karşılaştırması yapabilmektir. Buharlaştırma işlemi 10^{-6} mbar basınçta %99.99 saflıktaki metal külçeler kullanılarak yapılmaktadır. Alüminyum oksit (Al_2O_3) yüksek yüzey alanına sahip bir malzemedir. Yüksek yüzey alanı sayesinde üzerindeki demir parçacıkların iyi dağılımını sağlamaktadır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle yapılan denemeler sonucunda 20 nm alüminyum ve 2.6 nm demir kalınlıklarının güzel sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan katalizörler de $500^{\circ}C$ ' de 1 saat tavlama yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu katalizörlerle kimyasal buhar biriktirme cihazında gaz oranları, sıcaklık, basınç, tavlama ve büyütme üzerinde parametrik çalışmalar yapılmıştır.

İkinci yöntem ultrasonik spreyle kaplama yöntemidir. Bu yöntemde demir (III) klorür heksahidrat ve etanol ile hazırlanan çözelti atomize edilerek ısıtıcı üzerinde bulunan mutfak veya saf alüminyum folyo üzerine püskürtülmektedir. Püskürtmeli kaplama kolay, hızlı ve ekonomik olduğu için tercih edilmiştir. Isıtıcı etanolün buharlaşması demirin folyo üzerine kaplanmasında rol oynamaktadır. Isıtıcının yerleştirildiği düzenek sağa, sola, öne ve arkaya hareket ettirilerek kaplama homojen hale getirilmektedir. Püskürtülen çözelti miktarı, püskürtme hızı, ısıtıcının derecesi, spreyle başlığı ve ısıtıcı arasındaki mesafe irdelenen parametrelerdir. Çözeltideki etanolün folyo üzerine düşmeden buharlaşması demirin ince filmde daha çok nanoboyutlarda parçacık şeklinde kalmasını sağlamaktadır. Çözelti püskürtme hızının artması spreyle çözeltinin birikmeden atılmasını sağlayarak daha iyi sonuçlar vermiştir. Kaplanan demir nanoparçacıklar daha sonra yüksek sıcaklıkta tavlama yapılarak kristalleşme artırılmış ve daha düzgün KNT oluşumu gözlemlenmiştir. Denemeler sonunda ultrasonik spreyle kaplama yöntemiyle 5×10^{-3} M demir (III) klorür heksahidrat ve etanol çözeltisi 8 cm x 6 cm boyutlarındaki folyolara kaplanmıştır. Optimum spreyle hacmi 5 ml, spreyle ve altlık mesafesi 5.25 cm, ısıtıcı sıcaklığı $155^{\circ}C$

°C ve püskürtme hızı 60 ml/h olarak belirlenmiş ve hazırlanan bu katalizörler 500°C' de 1 saat tavlansmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle yapılan denemeler sonucunda 20 nm alüminyum ve 2.6 nm demir kalınlıklarının güzel sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan katalizörler de 500°C' de 1 saat tavlansmıştır. Daha sonra hazırlanan bu katalizörlerle kimyasal buhar biriktirme cihazında gaz oranları, sıcaklık, basınç, tavlama ve büyütme üzerinde parametrik çalışmalar yapılmıştır.

Üretilen katalizör kaplı altlıklar daha sonra kimyasal buhar biriktirme cihazındaki örnek tutucuya yerleştirilip, sistem vakuma alınmaktadır. Çember basıncı 8 mbar olarak sabitlenip, çember içerisine işlem başından itibaren 300 sccm hidrojen gönderilerek ve sıcaklık 200°C/ dakika hızla yükseltilerek katalizör ince film tavlansmaktadır. Sıcaklık 600°C' ye ulaştığında 2 dakika bu sıcaklık sabit tutularak ince filmin KNT oluşumuna uygun hale gelmesi (demirin nanoparçacıklara dönüşmesi) sağlanmaktadır. Bu işlem tamamlandığında ortama karbon kaynak gazı olan asetilen 20 sccm akış hızı ile gönderilerek KNT üretimi başlatılmaktadır. Tepkimeleri hızlandırmak için sıcaklık 25 °C/ dakika hızla artırılarak 620°C' ye yükseltilmektedir. Bu sıcaklık önceden yapılan parametrik çalışmalarda alüminyum folyolara zarar vermeyen en yüksek sıcaklık olarak belirlenmiştir. Son olarak sıcaklık istenilen değere ulaştığında 5 dakika daha asetilen ve hidrojen sisteme gönderilerek üretim sürdürülmekte ve sonrasında gazlar kesilerek sistem soğutulmaktadır.

3.2 KNT İnce Filmlerin Üretilmesi

Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) ince filmler PDMS ve polietilen tereftalat (PET) altlıklar üzerine vakum filtrasyon yöntemleriyle kaplanmaktadır. Bu aşamada ticari olarak temin edilen TDKNT' ler kullanılmaktadır (Carbon Solutions Inc., P2 - SWNT). %1' lik yüzey etken madde sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS) çözeltisinde belirli yoğunlukta dağıtılan TDKNT' ler (2 mg/l) vakum filtrasyon yöntemi ile çöktürülmekte ve ince film haline getirilmektedir. İnce film haline getirilen TDKNT' ler yüzey etken madde ve filtre kağıdından arındırmak için aseton ve izopropanol ile yıkanmakta, devamında da derişik nitrik asit içerisinde 3 saat bekletilip azot gazı ile kurutulmaktadır. Yüzeysel direnç ve optik geçirgenlik değerleri filtre edilen TDKNT çözelti hacmi ile kontrol edilmektedir.

Polidimetilsiloksan (PDMS) altlıklar Dow Corning's Sylgard 184 elastomer kit kullanılarak hazırlanmıştır. PDMS altlıkların esneklikleri, hazırlama yöntemi ve PDMS kalınlığı ile kontrol edilmektedir. PDMS altlıklar, cam petri kabında PDMS hamuru ve sertleştirme kürü 10:1

oranında karıştırılıp vakum fırınında 12 saat 80°C sıcaklıkta bekletilerek elde edilmektedir. Esnek ve şeffaf PDMS altlıklar 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir.

3.3 KNT Kağıdın Üretilmesi

KNT kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiştir. Kağıt denilmesinin sebebi kendi kendini tutabilen yapılar (self-standing) elde edilmesidir.

KNT kağıtların hazırlanışı için öncelikle 200 mL 2-isopropanol içerisinde 1 gr SDBS ultrasonik olarak 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Burada 2-isopropanol kullanılmasının nedeni distile suya karşılık kısa süreli tip sonication'da daha iyi homojenite sağlamasıdır. Devamında çözeltiye 0,5 mg/mL olacak şekilde KNT eklenerek 5 dakika daha ultrasonik olarak karıştırılmış ve homojen bir KNT süspansiyonu oluşturulmuştur. Hazırlanan süspansiyondan 20 mL vakum filtrasyon yöntemi ile gözenek büyüklüğü 5 µm olan PTFE filtrelerle süzdürülmüş, isopropanol ve su ile yıkanarak SDBS'den arındırılmış ve cımbız ile filtrelerden ayrılmıştır.

3.4 Malzeme Karakterizasyonu ve Aygıt Ölçümleri İçin Gereken Cihazlar

3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

Üretilen KNT'lerin ve KNT ince filmlerin boy ve çapları FE-SEM (Nova NanoSEM 430) aracılığıyla ölçülmüştür. SEM, kompozit oluşturma işlemlerinin kontrolü için de kullanılmıştır. Numuneler ikiye bölünmüş bir parçası üst görünüm için kırık yüzey ise kesit görünüm için kullanılmıştır.

3.4.2 Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM)

Atomik düzeyde yüzey morfolojisini incelemek ve kristalografik veri elde etmek için JEOL 2010 yüksek çözünürlüklü HRTEM kullanılmıştır. TEM' de incelenebilmesi için KNT'ler altlık üzerinden neşter yardımı ile ayrıldıktan sonra isopropanol içerisinde dağıtılıp delikli karbon kaplı 400 gözenekli bakır grite damlatılmıştır.

3.4.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

Üretilen metal oksitlerin kristal yapısı Rigaku Cu K α X-ışını difraktometresi ve Bragg-Brentano odaklama geometrisinde X-ışını kırınımı (XRD) ile tespit edilmiştir.

3.4.4 UV-VIS Spektrometresi

KNT ince filmlerin optik geçirgenliği UV-VIS aralığında VARIAN CARY 100 BIO UV-Visible Spektrometresi ile ölçülmüştür.

3.4.5 Direnç Ölçümleri

Keithley 2400 güç kaynağı aracılığıyla voltaj uygulanan numunelerin akım voltaj eğrileri Labview kullanılarak yazılan bir program aracılığıyla elde edilmiştir. KNT ince filmlerin iletkenliği bu yöntem ile belirlenmiştir.

3.4.6 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Üretilen metal oksitlerin stoikiometrisinin tespiti için Al monokromatik anot kullanılarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi (PHI 5000 XPS) 'nde genel ve kısmi taramalar yapılmıştır.

3.4.7 Raman Spektroskopisi

Üretilen KNT'lerin ve KNT ince filmlerin kristalizasyon derecesi, saflığı ve kusur miktarı Renishaw inVia Raman spektroskopisi (532 nm lazer dalga boyu) ile belirlenmiştir.

3.4.8 FTIR Spektroskopisi

Üretilen kompozit yapılarıdaki metal oksitlerin ve iletken polimerlerin KNT' lere bağlanmasının belirlenmesinde Bruker IFS 66/S model Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi kullanılmıştır. FTIR ölçümleri ATR ataçmanı ile alınmıştır.

3.5 Süperkapasitörlerin Üretimi

Hem alüminyum folyo üzerine üretilen dik hizali KNT' leri hem de KNT ince filmleri elektrot olarak kullanılan süperkapasitörler üretilmiştir. Buradaki KNT' lerin üzerine hem çeşitli metal oksitler (mangan oksit, titanyum oksit, tungsten oksit, kobalt oksit) hem de iletken polimerler (PANI, PEDOT: PSS, Poly(4-(dithieno [3,2-b:2' ,3' -d]thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[d][1,2,3] triazole), damlatma, spin kaplama ve elektrokaplama yöntemleri ile eklenerek ikili ve üçlü nanokompozitler üretilmiştir. Üretilen ikili ve üçlü nanokompozitler de

süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmıştır. Üretimin detayları bulgular ve tartışma bölümünde verilmiştir.

3.6 Süperkapasitörlerin Karakterizasyonu

Elektrokimyasal test hücresi konfigürasyonu, elektrot aktif malzemelerinin elektrokimyasal performansını tam olarak elde etmek için çok önemlidir. Test yapılandırması, elde edilen sonuçları önemli ölçüde etkiler.

3.6.1 Üç Elektrotlu Ölçümler

Üç elektrotlu (veya tek elektrotlu, yarım hücre) konfigürasyon, bir referans elektrotu, bir çalışma elektrodu, bir karşı elektrot ve bir elektrolit çözeltisi içerir. Üç elektrotlu konfigürasyonda, sadece çalışma elektrodu, analiz edilecek elektrot aktif maddesini içerir. Karşı elektrot (platin (Pt) folyo veya grafit çubuk), çalışma elektroduna göre yük polarizasyonunu telafi etmek için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, karşı elektrot çalışma elektroduna eşit veya daha büyük bir yüzey alanına sahip olmalıdır. Üç elektrot yapılandırmasında bir referans elektrot da kullanılır ve çalışma elektroduna göre potansiyel farkını ölçer. Normal hidrojen elektrodu (NHE), gümüş / gümüş klorür elektrotu (Ag / AgCl), tersinir hidrojen elektrodu (RHE) ve doymuş kalomel elektrodu (SCE) en yaygın kullanılan standart referans elektrotlarıdır.

İki elektrotlu konfigürasyona kıyasla üç elektrotlu konfigürasyonun avantajları şu şekilde sıralanabilir. Öncelikle, referans elektrot üç elektrotlu konfigürasyonda kullanılır ve uygulanan potansiyeli izler. İkincisi, üç elektrotlu konfigürasyon, daha ayrıntılı sonuçlar verir ve çalışma elektrodundaki elektrot aktif maddelerinin karakterizasyonu için yüksek hassasiyete sahiptir. Son olarak, küçük boyutlu veya az miktarda elektrot aktif maddelerini test etmek mümkündür (Stoller, 2010).

3.6.2 İki Elektrotlu Ölçümler

İki elektrotlu konfigürasyon, tam süperkapasitör cihazlarının (elektrotlar, elektrolit, ayırıcı, akım toplayıcılar vb.) test edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu konfigürasyonda, her iki elektrot (pozitif ve negatif) elektrot aktif maddelere sahiptir ve elde edilen elektrokimyasal sonuçlar, her iki elektrodun bir kombinasyondur. İki elektrotlu konfigürasyon, gerçek bir cihaz için en gerçekçi senaryondur. Öte yandan bu konfigürasyon, asimetric elektrotları ve nanokompozit elektrotları karakterize etmekte yetersiz kalabilir. Çünkü iki elektrotlu yapıda

psödokapasitif malzemenin redoks pikleri bastırıldığı için redoks aktivitesini belirlemek neredeyse imkansız olmaktadır.

3.6.3 Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümleri

Dönüşümlü voltametri (CV), en çok kullanılan elektrokimyasal tekniktir ve bu potentiodynamik teknik, nitel ve niceliksel veriler toplamak için kullanılır. CV ölçümleri, elektrot yüzeyinde ve elektrolit çözeltisinde gerçekleşen reaksiyonların elektrokimyasal reaksiyon kinetiği, tersinirliği ve reaksiyon mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. CV ölçümleri bir potansiyel veya gerilim penceresi kullanılarak yapılır ve bu pencerede elektrot potansiyeli taranır ve akım kaydedilir.

CV ölçümü, üretilen süperkapsitör veya elektrotlar hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Süperkapsitörler için ideal bir CV grafiği şekli dikdörtgendir ve bazı durumlarda bu dikdörtgen şekil idealden sapar. Örneğin, dirençli bir süperkapsitörde CV grafiği paralelkenar şeklindedir. Psödokapasitif malzemeler için de CV grafiğinde redoks pikleri görünmektedir.

Tarama oranına bağlı olarak, elektrotların elektrokimyasal özellikleri izlenebilir ve spesifik kapasitans (C_{sp}) değerleri hesaplanabilir. İki elektrodlu konfigürasyon CV eğrileri içinde kalan alanın entegrasyonu aşağıdaki formüle göre spesifik kapasitansı belirlemektedir:

$$C_{sp} = \frac{2}{m(V_2 - V_1)} \int_{t=0(V_1)}^{t(V_2)} i(V) dt$$

Burada, i (A) ölçülen akımı, m (g) elektrotların toplam kütlelerini, V_1 ve V_2 voltaj penceresindeki başlangıç ve son gerilim değerlerini göstermektedir. İdeal bir süperkapsitör için C_{sp} 'nin bitin tarama hızları için aynı olması gerekmektedir. Ancak, gerçekte C_{sp} değeri yüksek tarama hızlarında yavaş reaksiyon kinetiği nedeniyle azalır.

3.6.4 Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD) Ölçümleri

Galvanostatik şarj deşarj (GCD) veya kronopotansiyometre, süperkapsitörlerin çalışmalarında kullanılan en güvenilir tekniktir. Bu teknikte, potansiyel veya voltaj penceresinin tamamında sabit akım uygulanıp elde edilen sonuçlar zamana göre kaydedilmektedir. Bu yöntem süperkapsitör cihazlarının direnç, kapasitans ve çevrim ömrü hakkında bilgi verir.

C_{sp} değeri GCD grafiklerinden de 2 ayrı yöntem ile elde edilebilmektedir. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde GCD grafiği üçgen gibidir (sabit eğim) ve C_{sp} aşağıdaki formüle göre belirlenmektedir:

$$C_{sp} = \frac{I}{m \frac{\Delta V}{\Delta t}}$$

Burada C_{sp} ($F g^{-1}$) spesifik kapasitansı, ΔV (V) potansiyel penceresini, m (g) elektrotların toplam kütlelerini, I (A) uygulanan deşarj akımını ve Δt (s) de ölçülen deşarj zamanını göstermektedir.

Batarya tipi ya da psödokapasitif malzemelerde ise sabit deşarj eğimi bulunmamaktadır. Dolayısıyla, bu tür malzemelerde C_{sp} ' nin deşarj eğiminden belirlenmesi mümkün değildir. Bu durumda, deşarj eğrisi altındaki alanın integrali süperkapasitörlerin deşarj enerjisini verir ve buradan C_{sp} değerleri doğru bir şekilde hesaplanabilir. GCD eğrileri kullanılarak deşarj enerjisi (E), hücre kapasitansı (C_{cell}) ve üretilen cihazların C_{sp} değeri aşağıdaki formüllere göre belirlenmektedir:

$$E = I \int_{t(V_{max})}^{t(V_{min})} V(t) dt \quad C_{cell} = \frac{2E}{V_{max}^2} \quad C_{sp} = 4C_{cell}$$

Burada, I (A) uygulanan deşarj akımını, V (V) voltaj penceresini, m (g) iki elektrottaki kütle ve t (s) deşarj zamanını göstermektedir. C_{cell} eşdeğer iki elektrodun seri bağlanmış halidir ve iki elektrodun toplam kütlelerini içermektedir. Dolayısıyla, hesaplanan C_{sp} değeri C_{cell} değerinin 4 katıdır (Stoller, 2010).

Üretilen süperkapasitörlerin enerji (E_d) ve güç yoğunluğu (P_d) aşağıdaki formüllere göre belirlenmektedir:

$$E_d = \frac{E}{m * 3.6} \quad P_d = \frac{3600 * E_d}{t}$$

Burada, E deşarj enerjisini, t galvanostatic deşarj zamanını ve m elektrotların toplam kütlelerini göstermektedir.

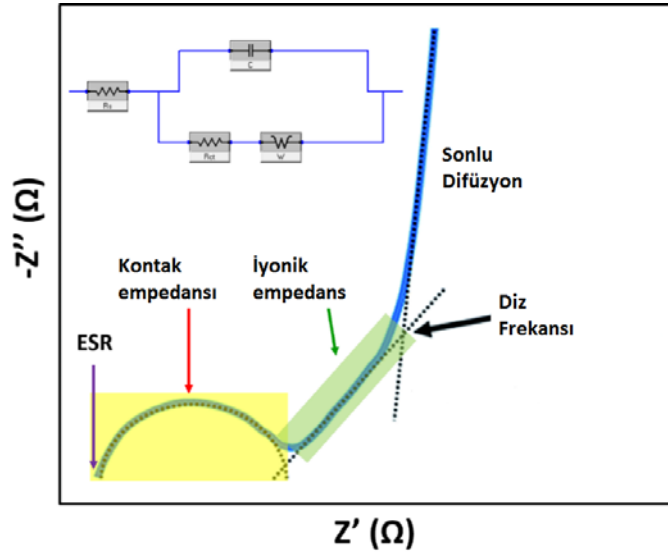
3.6.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) CV ve GCD tekniklerinden önemli ölçüde farklıdır. Çünkü, CV ve GCD doğru akım ve gerilimi kullanırken, EIS frekansın bir fonksiyonu

olan alternatif akım ve gerilimi kullanır. Empedans (Z) salınım frekansının ($\omega = 2\pi f$) bir fonksiyonu olarak açıklanabilir:

$$Z(\omega) = Z_0 (\cos(\varphi) + j\sin(\varphi))$$

Verilen formülde, küçük faz açılarında ($0 < \varphi < -45^\circ$) cihazların elektriksel direnci; büyük faz açılarında ($-45^\circ < \varphi < -90^\circ$) ise kapasitif özellikleri baskın gelmektedir. Süperkapasitör cihazının fiziksel bir şekilde modeli olması ve eşdeğer devre modeline oturtulması gerekmektedir (Beguin, 2013). EIS ölçümleri süperkapasitörleri bütün bileşenleri ile açıklamak için en iyi tekniktir. Nyquist grafiği, empedansın gerçekte (Z') ve sanal ($-Z''$) bileşenlerini karşılaştırarak EIS sonuçlarını göstermek için kullanılır (Şekil 6).



Şekil 6. Tipik Nyquist grafiği ve spesifik direnç ve kapasitif bölgeleri.

EIS sonuçlarına uyması için tasarlanan eşdeğer devre modeli Şekil 6' da verilmiştir (Maiti, 2015). En iyi devre modeli, verilere uyan en basit modeldir. Yüksek frekans bölgesinde, gerçekteki kesişim (Z'), elektrolit, elektrot ve akım toplayıcı direncinin bir sonucu olarak süperkapasitörün iç direncini (R_s) gösterir. Yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen bir yarı daire, elektrotlardaki temas ve yük transfer direncinden (R_{ct}) kaynaklanmaktadır.

Nyquist grafiğinde orta frekans bölgesinde -45° açıyla dik bir çizgi bulunmaktadır. Bu, arayüzdeki iyonik difüzyondan kaynaklanan Warburg direnci (W) olarak bilinir. Bazı Nyquist grafiklerinde, süperkapasitörlerde iyonik empedans ve yığın taşıma sınırları ile açıklanan açık "diz" frekansı da bulunmaktadır. Diz frekansı, kapasitif davranışın hakim olduğu en yüksek frekansı belirtir. Öte yandan, düşük frekans bölgesinde keskin eğimi olan dikey çizgi de

süperkapasitörlerin kapasitif davranışını göstermektedir. Keskin eğimden (90°) sapmalar süperkapasitörlerin gözenekli elektrotlarının bir sonucu olabilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Alüminyum Folyo Üzerinde Üretilen Karbon Nanotüplerle Geliştirilen Süperkapasitörler

4.1.1 CVD Yöntemi ile KNT Üretimi

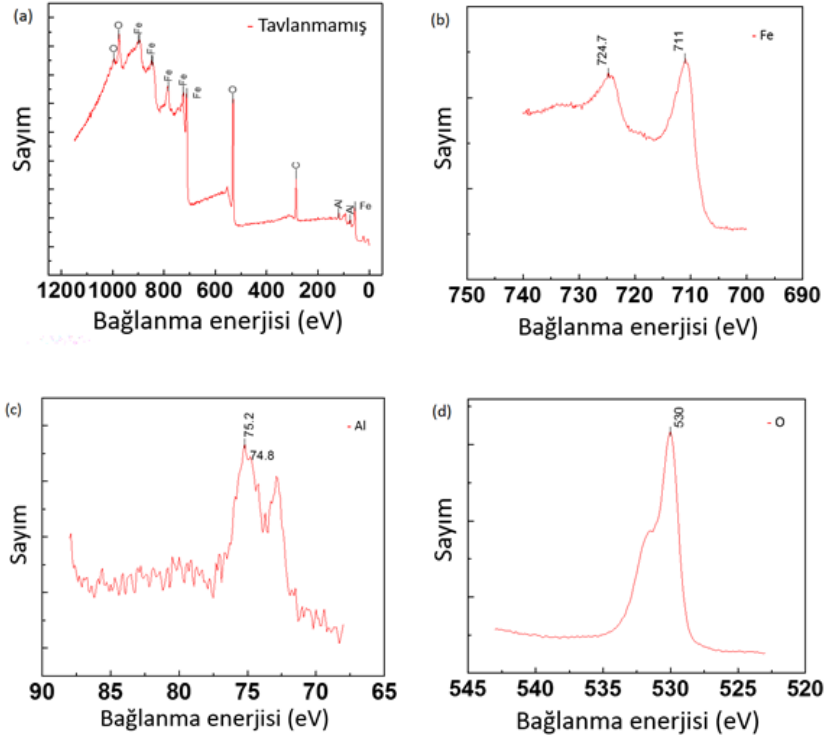
2.5 cm x 1 cm alana sahip alüminyum folyolar üzerinde dik hizalı KNT' ler üretilmiştir. Bu alanın 2 cm x 1 cm' lik bölgesinde KNT üretilmiş, kalan alan üzerine katalizör kaplama sırasında maskeleyerek boş kalan alan kapasitans ölçümleri için kontak olarak kullanılmıştır. Altlık olarak mutfak alüminyum folyosu ve %99.99 saflıkta alüminyum folyo kullanılmıştır. Üretilen elektot örneklerinin alanının sabit tutulmasındaki amaç kapasite ölçümü karşılaştırması yapabilmektir. KNT üretiminin ilk basamağı olan altlık üzerine katalizör kaplama çalışmaları için iki değişik yöntem izlenmiştir. Birinci yöntem ultrasonik sprey kaplama yöntemidir. Bu yöntemde demir (III) klorür heksahidrat ve etanol ile hazırlanan çözelti atomize edilerek ısıtıcı üzerinde bulunan mutfak veya saf alüminyum folyo üzerine püskürtülmektedir. Püskürtmeli kaplama kolay, hızlı ve ekonomik olduğu için tercih edilmiştir. Isıtıcı etanolün buharlaşması demirin folyo üzerine kaplanmasında rol oynamaktadır. Isıtıcının yerleştirildiği düzenek sağa, sola, öne ve arkaya hareket ettirilerek kaplama homojen hale getirilmektedir. Püskürtülen çözelti miktarı, püskürtme hızı, ısıtıcının derecesi, sprey başlığı ve ısıtıcı arasındaki mesafe irdelenen parametrelerdir. Çözeltideki etanolün folyo üzerine düşmeden buharlaşması demirin ince filmde daha çok nanoboyutlarda parçacık şeklinde kalmasını sağlamaktadır. Çözelti püskürtme hızının artması spreyde çözeltinin birikmeden atılmasını sağlayarak daha iyi sonuçlar vermiştir. Püskürtülen çözelti miktarı azaltılarak daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kaplanan demir nanoparçacıklar daha sonra yüksek sıcaklıkta tavlansak kristalleşme artırılmış ve daha düzgün KNT oluşumu gözlenmiştir.

İrdelenen ikinci katalizör kaplama yöntemi ise fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu amaçla laboratuvarımızdaki termal buharlaştırıcı kullanılmaktadır. Buharlaştırma işlemi 10^{-6} mbar basınçta %99.99 saflıktaki metal külçeler kullanılarak yapılmaktadır. Alüminyum oksit (Al_2O_3) yüksek yüzey alanına sahip bir malzemedir. Yüksek yüzey alanı sayesinde üzerindeki demir parçacıkların iyi dağılımını sağlamaktadır. Alüminyum folyo üzerinde Al_2O_3 eldesi için öncelikle 13,3 nm alüminyum tabakası folyo üzerine kaplanmıştır. Kaplanan bu ince filmin oksitlenmesi için folyo en az bir gün açık havada bekletilmiştir. Sağlanan oksit tabakası bir sonraki adımda kaplanacak olan demirin tavlama sırasında topaklanmasını ve folyo içine difüzyonunu engelleyici bir unsurdur. En az bir gün bekletilen folyolar daha sonra 1,7 nm demir

kaplanabilmesi için tekrar fiziksel buhar biriktirme yöntemine tabii tutulmuştur. En son olarak da demir kaplanmış bu folyolar 500°C' de 1 saat tavlammıştır. Böylece numuneler kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile KNT üretimine hazır hale getirilmiştir.

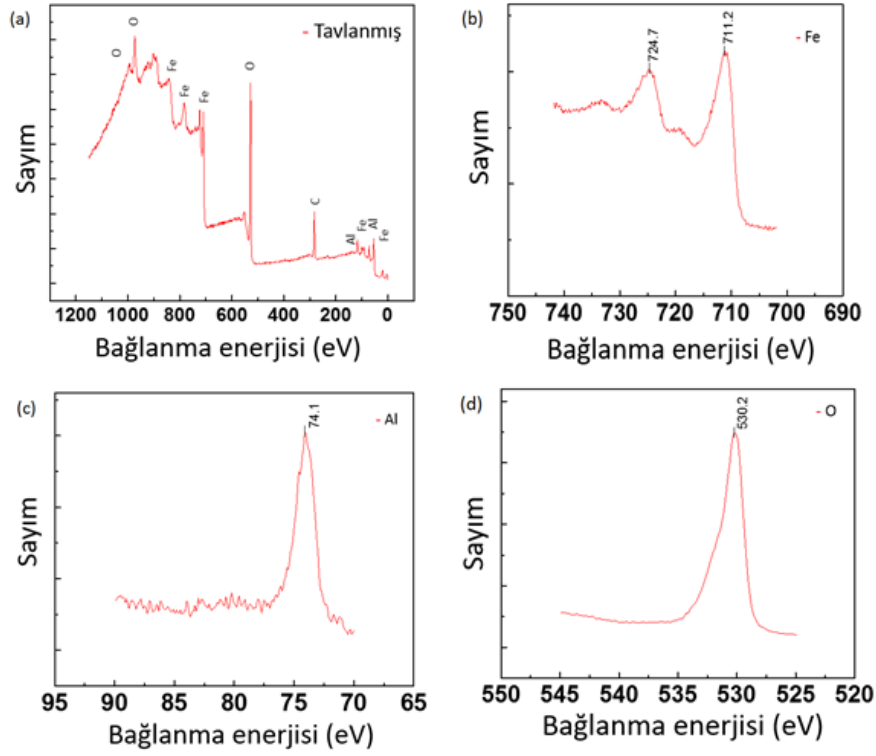
Tavlama işleminin etkisini araştırmak amacıyla katalizör kaplı folyolara XPS analizi yapılmıştır. Analizler için 2 numune hazırlanmıştır. Numunelerden biri 500°C' de 1 saat tavlammış, diğeri tavlammamıştır. Numunelere hem genel hem de kısmi XPS taraması yapılmıştır.

Şekil 7' de tavlammamış numuneye ait XPS sonuçları görölmektedir. Şekil 7 (a)' da genel taramaya ait grafiğe yer verilmiştir. Beklendiği gibi grafik üzerinde alüminyum, demir ve oksijene ait pikler mevcuttur. Bu sonuç tavlama işleminden önce folyoların bariz bir kirliliğe maruz kalmadığını, buharlaştırma sırasında sistem kaynaklı kontaminasyon olmadığını göstermektedir. Şekil 7 (b)' de ise demire ait kısmi tarama grafiği görölmektedir. Demirin XPS analizine ait literatürdeki bilgiler kontrol edildiğinde 724,4 ve 711 eV değerlerinde Fe₂O₃ bileşiminin piklerinin mevcut olduğu tespit edilmiştir (Yamashita, 2008). Mevcut çalışmadaki sonuçlar folyo üzerinde Fe₂O₃ oluşumunu göstermiştir. Şekil 7 (c)' de ise alüminyuma ait XPS sonucu görölmektedir. Literatürde Al₂O₃ ve alüminyum folyo üzerindeki Al₂O₃ için ayrı pik değerleri mevcut olup bunlar sırasıyla 74,5 ve 76,5 eV bağlanma enerjisindedir. [XPS Interpretation of Aluminium, <http://xpssimplified.com/elements/aluminum.php>]. Elde edilen XPS sonucu incelendiğinde numune üzerinde her iki oksidin de oluştuğunu söylemek mümkündür. Ayrıca folyoların bir gün bekletilmesinin de oksitlenme açısından etkili olduğu belirgindir. Ayrıca oksit oluşumunu doğrulamak için XPS analizindeki oksijen aralığı da incelenmiştir. Literatür taramasında oksijenin 527,7 – 530,6 eV aralığında oksit formunda bulunduğu belirlenmiştir (Dupin, 2000). Mevcut numunedeki 530 eV bağlanma enerjisindeki pik de numune üzerinde oksit oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 7. Tavlammamış folyoya ait XPS sonuçları. (a) Genel tarama, (b) kısmi demir, (c) alüminyum ve (d) oksijen taraması.

Tavlammamış numuneye ait XPS sonuçları ise Şekil 8' de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde tavlammamış numune ile benzerlik olduğu gözlemlenmiştir. Tavlama işleminden sonra da beklenen elementlerin dışında herhangi yabancı pike rastlanmamıştır. Bu durum tavlama işleminin folyoda herhangi bir kirliliğe yol açmadığını göstermektedir. Kısmi taramalar incelendiğinde ise tek bariz farkın alüminyum taramasında olduğu tespit edilmektedir. Tavlammadan önce iki ayrı pik oluşumu gözlenirken folyo tavlandıktan sonra 74,1 eV değerinde Al_2O_3 ' e ait tek bir pikin olduğu görülmektedir.

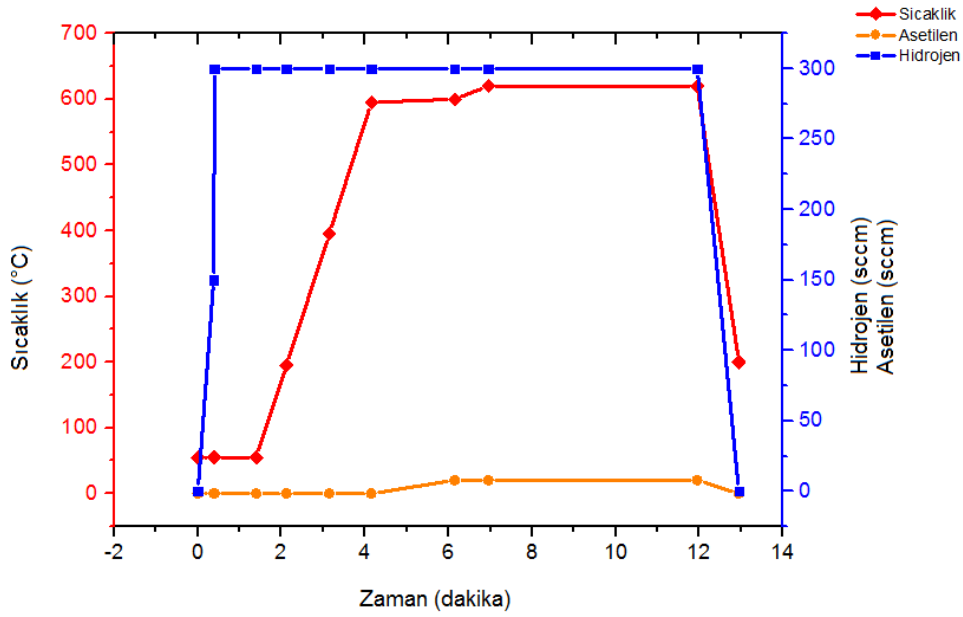


Şekil 8. Tavlanmış folyoya ait XPS sonuçları. (a) Genel tarama, (b) kısmi demir, (c) alüminyum ve (d) oksijen taraması.

Ultrasonik sprej kaplama yöntemiyle 5×10^{-3} M demir (III) klorür heksahidrat ve etanol çözeltisi 8 cm x 6 cm boyutlarındaki folyolara kaplanmıştır. Optimum sprej hacmi 5 ml, sprej ve altlık mesafesi 5.25 cm, ısıtıcı sıcaklığı 155°C ve püskürtme hızı 60 ml/h olarak belirlenmiş ve hazırlanan bu katalizörler 500°C ' de 1 saat tavlansmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle yapılan denemeler sonucunda 20 nm alüminyum ve 2.6 nm demir kalınlıklarının güzel sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan katalizörler de 500°C ' de 1 saat tavlansmıştır. Daha sonra hazırlanan bu katalizörlerle kimyasal buhar biriktirme cihazında gaz oranları, sıcaklık, basınç, tavlama ve büyütme üzerinde parametrik çalışmalar yapılmıştır.

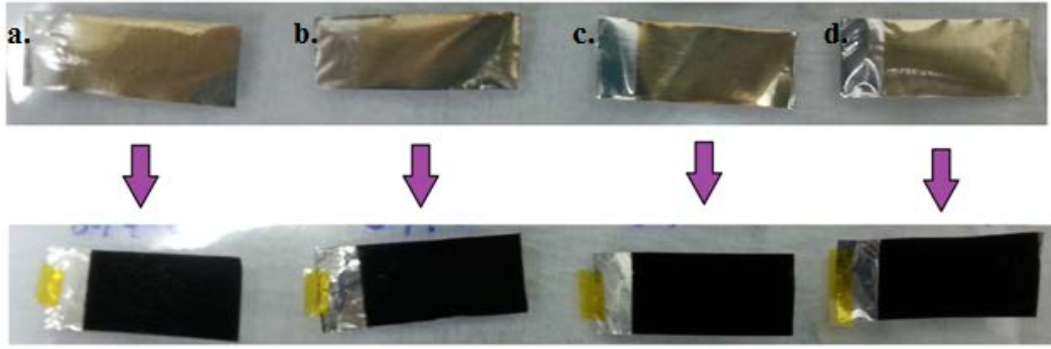
Sonrasında, hazırlanan 4 farklı altlık üzerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle KNT' ler üretilmiştir. Bu 4 farklı altlık üzerinde aynı kimyasal buhar biriktirme parametreleri uygulanmıştır. Elektrotlar kimyasal buhar biriktirme cihazındaki örnek tutucuya yerleştirilmiş, sistem vakuma alınmıştır. Daha sonra çember basıncı 8 mbar olarak sabitlenmiş, çember içerisine işlem başından itibaren 300 sccm hidrojen gönderilerek ve sıcaklık 200°C / dakika hızla yükseltilerek katalizör ince film tavlansmıştır. Sıcaklık 600°C ' ye ulaştığında 2 dakika bu sıcaklık sabit tutularak ince filmin KNT oluşumuna uygun hale gelmesi (demirin nanoparçacıklara dönüşmesi) sağlanmıştır. Bu işlem tamamlandığında ortama karbon kaynak

gazı olan asetilen 20 sccm akış hızı ile gönderilerek KNT üretimi başlatılmıştır. Tepkimeleri hızlandırmak için sıcaklık 25 °C/ dakika hızla artırılarak 620°C' ye yükselmiştir. Bu sıcaklık önceden yapılan parametrik çalışmalarda alüminyum folyolara zarar vermeyen en yüksek sıcaklık olarak belirlenmiştir. Son olarak sıcaklık istenilen değere ulaştığında 5 dakika daha asetilen ve hidrojen sisteme gönderilerek üretim sürdürülmüş ve sonrasında gazlar kesilerek sistem soğutulmuştur. Şekil 9 üretim süreci boyunca meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. Grafiğin sağ tarafı sıcaklığın; sol tarafı ise hidrojen ve asetilen akış hızlarının zamana bağlı değişimini göstermektedir.



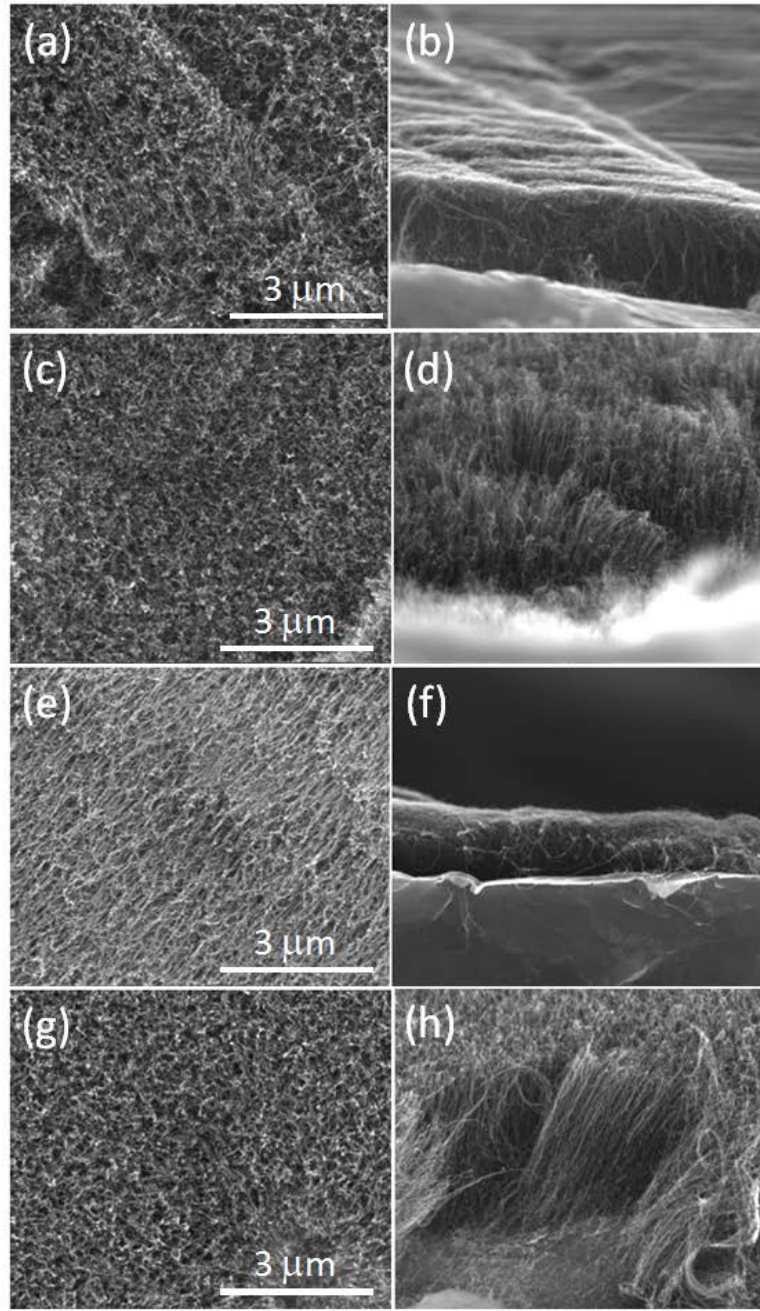
Şekil 9. Kimyasal buhar biriktirme süreci boyunca sıcaklığın ve gaz akış hızlarının zamana bağlı değişim grafiği.

Şekil 10' daki fotoğraflar, altlıkların katalizör kaplı hallerini ve daha sonra üzerlerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle KNT üretilmiş hallerini göstermektedir. Katalizör kaplı folyo renkleri neredeyse aynı görünmelerine rağmen saf folyo ve mutfak folyoları arasında çok küçük ton farklılıkları gözlenebilmektedir. KNT üretimi sonrası folyolar oldukça siyah, homojen sonuçlar vermiştir.



Şekil 10. Alüminyum folyoların katalizör kaplı ve KNT üretilmiş fotoğrafları. (a) Ultrasonik sprej kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo. (b) Ultrasonik sprej yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu. (c) Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo. (d) Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu.

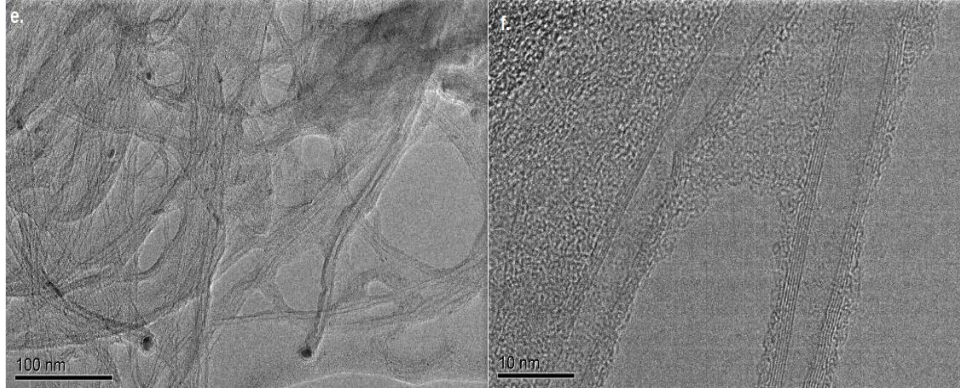
Söz konusu örneklerle ait SEM görüntüleri Şekil 11’ de verilmiştir.



Şekil 11. Ultrasonik sprej kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüsü. Ultrasonik sprej kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunda üretilen KNT'lerin (c) üstten ve (d) kesit SEM görüntüsü. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin (e) üstten ve (f) kesit SEM görüntüsü. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunda üretilen KNT'lerin (g) üstten ve (h) kesit SEM görüntüsü.

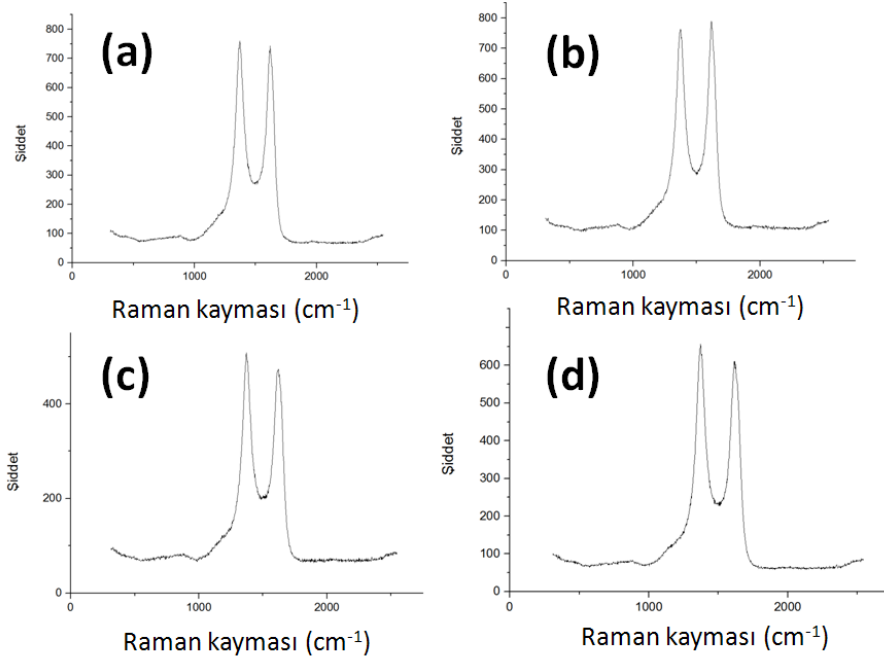
Sprey kaplama ile, fiziksel buhar biriktirme yöntemindeki gibi, kaplanan demir ince film kalınlığı bilinmemektedir. Ancak SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, KNT'lerin her 4 örnek için boyları hemen hemen aynıdır. Saf alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'lerin yoğunluğu; mutfak folyosu üzerinde üretilenlere göre daha yüksek görünmektedir.

KNT'lerin duvar sayısını belirlemek için ultrasonik sprej kaplama yöntemi ile katalizör kaplanmış saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin TEM analizi yapılmıştır. Düşük ve yüksek çözünürlükte alınan TEM görüntüleri, sırasıyla, Şekil 12 (a) ve (b)'de verilmiştir. KNT'lerin uçlarındaki katalizör parçacıkları büyüme mekanizmasının uçtan büyümeli (tip growth) olduğunu göstermektedir. Yüksek çözünürlükteki resimde KNT'lerin 3-4 duvarlı olduğu görülmektedir. Literatürde bu tür KNT'lere birkaç duvarlı (few walled carbon nanotubes) KNT adı verilmektedir. KNT'lerin çapları da 10 nm'den küçüktür.



Şekil 12. Ultrasonik sprej kaplama yöntemi ile katalizör kaplanmış saf alüminyum folyoda üretilen KNT'lerin (a) düşük ve (b) yüksek çözünürlükteki TEM görüntüleri.

Sözkonusu elektrot örneklerine ait Raman spektroskopisi sonuçları Şekil 13'te verilmiştir. Bu grafiklerde 1250 - 1450 cm^{-1} arasındaki spektral bölge kristal kusurları nedeniyle ortaya çıkan D bandı (disorder), 1525 - 1700 cm^{-1} aralığında ise grafitik yapıya karşılık gelen G bandı gözlenmektedir. 150 - 350 cm^{-1} aralığında herhangi bir sinyal görmememiz üretilen nanotüplerin çok duvarlı KNT (ÇDKNT) olduğunun göstergesidir. D/G oranı üretilen KNT'lerin kalitesini vermektedir. Bu oran 1'den ne kadar küçükse numunede o kadar kristal kusuru ve amorf karbonu az; kristal karbon miktarı yüksek KNT'ler olduğunu göstermektedir. Elde ettiğimiz örnekler arasında bu oran sadece ultrasonik sprej kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunda 1'den küçüktür. Tamamen aynı parametrelerle üretilseler de diğer altlıklar üzerinde üretilen KNT'lerde Raman spektrallerinden de anlaşılacağı üzere biraz daha fazla miktarda amorf karbon kalıntısı olduğu düşünülmektedir.

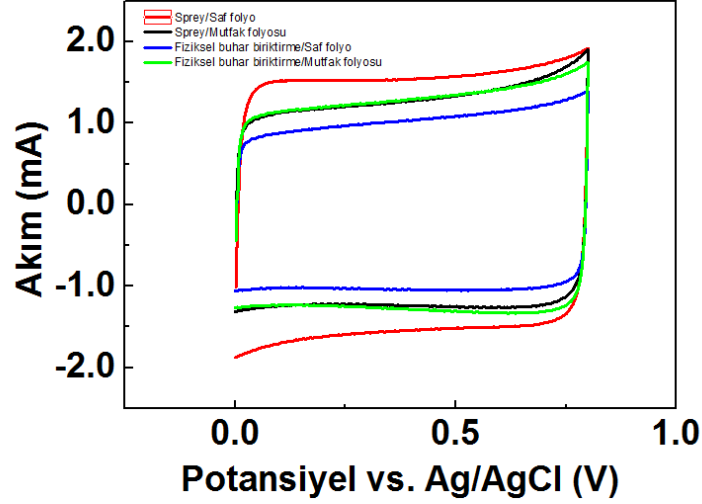


Şekil 13. (a) Ultrasonik sprey kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo, (b) ultrasonik sprey kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu, (c) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo ve (d) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosu üzerinde üretilen KNT'lerin Raman spektralleri.

4.1.2 CVD Yöntemiyle Üretilen Karbon Nanotüplerle Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

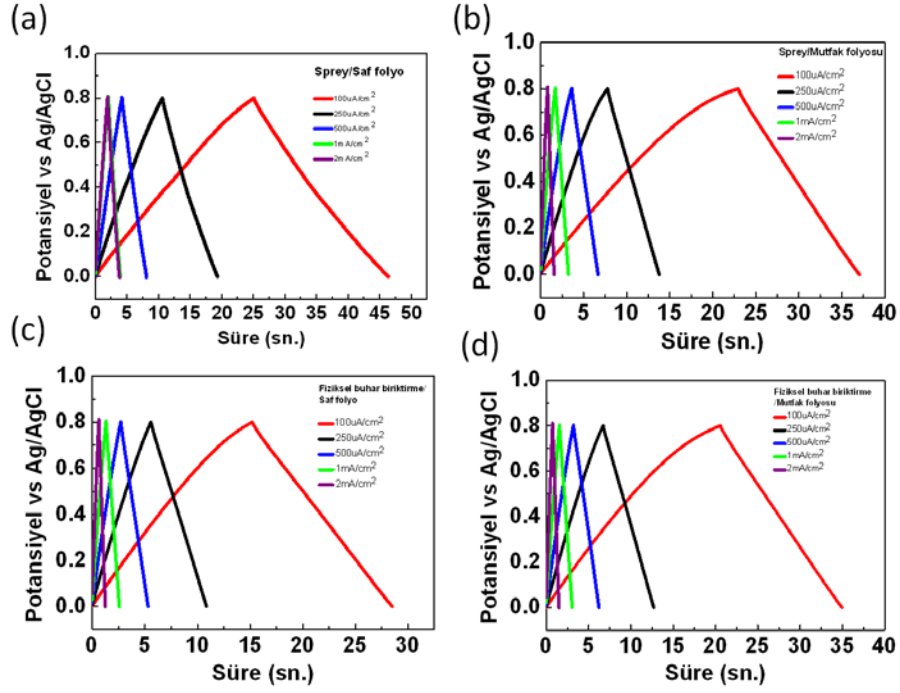
Sonrasında sözkonusu örneklerin elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Öncelikle üç elektrotlu ölçümler yapılmıştır. Örneklerin CV grafikleri Şekil 14' te verilmiştir. Numuneler için 1M sodyum sülfat (Na_2SO_4) elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümler, Ag/AgCl referans elektrot ve platin folyo karşıt elektrot ile 0 - 0.8 V potansiyel aralığında, 800 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri tek elektrot konfigürasyonunda proje ile temin edilen Gamry 3000 galvanostat/potensiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elektrotların davranışları hemen hemen aynıdır. Aynı elektrotlar birden fazla çoğaltılmış ve bu ölçüm her elektrot için tekrarlanmıştır. Kapasitans ölçümleri her defasında yakın çıkmasına karşın kapasitans ölçüm sıralamalarında küçük farklılıklar gözlenmiştir. Bunun sebebinin elektrolit içerisine batırılan folyo miktarının ya da elektrotlar arasındaki mesafelerin folyoların esnek yapısından dolayı her defasında birebir aynı olamaması gibi etkenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, yukarıda belirtildiği gibi

KNT yoğunluğundaki küçük farklılıklar da buna sebep olabilir. Ultrasonik sprej kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan, saf alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT elektrotların en yüksek kapasitansa ($\sim 2.5 \text{ mF/cm}^2$) sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen kapasitans değerleri diğer elektrotlar için, sırasıyla, 2.1, 1.9, 1.68 mF/cm^2 dir.



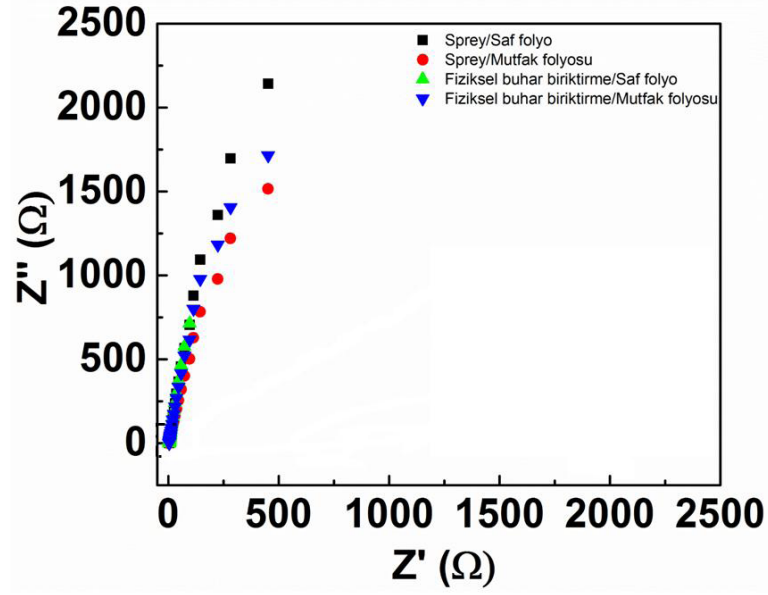
Şekil 14. Farklı elektrotlara ait 800 mV/s tarama hızı ile yapılan CV ölçüm sonuçları.

Sözkonusu elektrotlarının galvanostatik yük doldurma/boşaltma karakteristikleri 100, 250, 500 $\mu\text{A/cm}^2$, 1 ve 2 mA/cm^2 akım yoğunluklarında ölçülmüş ve Şekil 15' de yer almaktadır. Uygulanan farklı akım yoğunlukları ile tipik çift tabakalı süperkapasitör davranışı (üçgen) her 4 numunede de gözlenmiştir. Ölçümlerde iç direnç yok denecek kadar azdır.



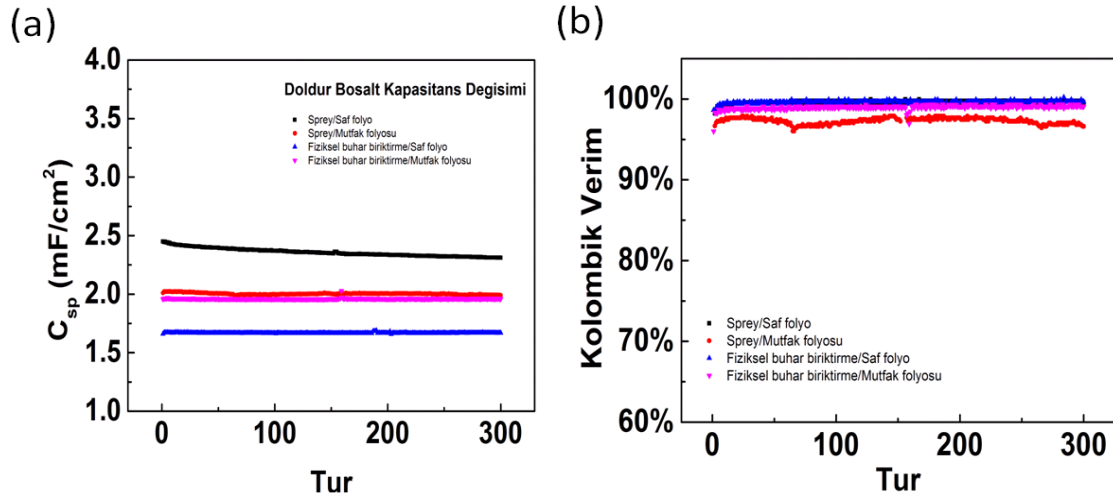
Şekil 15. 100, 250, 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1 ve 2 mA/cm^2 akım yoğunluğunda (a) ultrasonik sprey yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyonun, (b) ultrasonik sprey yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosunun, (c) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyonun ve (d) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle katalizör kaplanan mutfak alüminyum folyosuna ait galvanostik yük doldurma/boşaltma grafikleri.

Bu dört farklı elektrot örneğine empedans ölçümleri de yapılmıştır. Üretilen süperkapasitör cihazlarının 50 kHz-50 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafikleri Şekil 16' da verilmektedir. Empedans ölçümleri Şekil 14 ve 15 ile paralel sonuçlar vermiştir. Düşük frekans bölgesindeki yükselen grafiğin eğimi elektrotların kapasitans özelliğinden kaynaklanmaktadır. En yüksek eğim (dolayısıyla en yüksek kapasitans) ultrasonik sprey kaplama yöntemiyle katalizör kaplanan, saf alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT elektrotlardan elde edilmiştir. Elektrotların iç direnci küçüktür (< 2 ohm). Psödokapasitif etkiler gözlenmemiştir. Tamamiyle karbon kaynaklı çift tabaka kapasitansa sahiptir.



Şekil 16. Üretilen süperkapasitör cihazlarının 50 kHz-50 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafikleri.

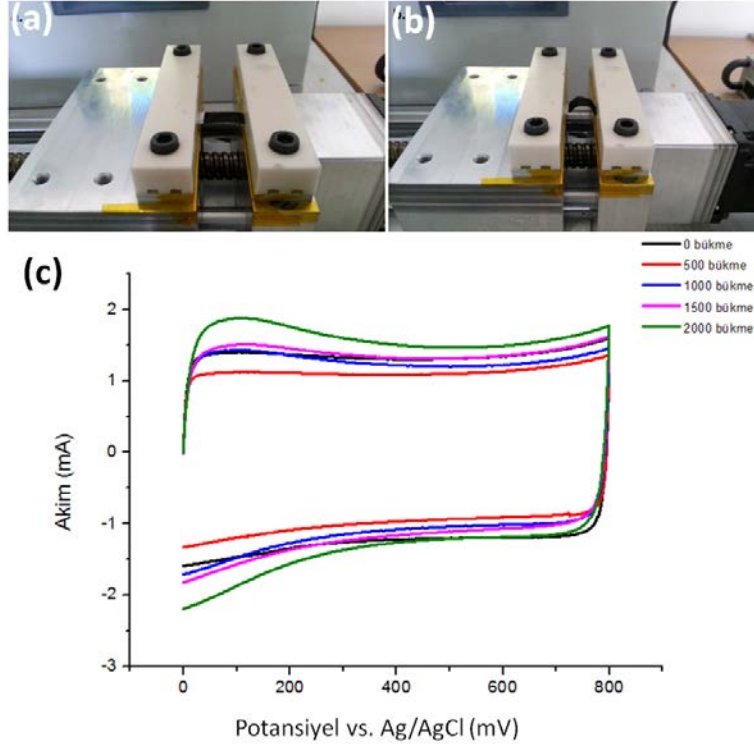
Şekil 17 (a) ve (b), sırasıyla, her 4 elektrota ait doldur boşalt kapasitans değişimi ve kulombik verim grafiklerini göstermektedir. Elektrotlara 2 mA/cm²' de 300 kez doldurma ve boşaltma uygulanmıştır. Görüldüğü üzere, sonuçlarda pek değişim gözlenmemiştir. Kulombik verim de %100' e yakındır. Bu da elektrotların uzun süreli kullanıma olanak verdiklerini göstermektedir.



Şekil 17. (a) Doldurma boşaltma döngüsü tur sayısına bağlı olarak kapasite korunumu ve (b) kulombik verim grafiği.

Alüminyum folyo üzerinde dik hizalı üretilen KNT' lerin bir diğer avantajı da mekanik olarak esnek olma potansiyelleridir. Bu sayede süperkapasitörler de esnek hale getirilebilir. Mekanik performansın belirlenmesi için numuneler defalarca bükülüp elektrokimyasal olarak test

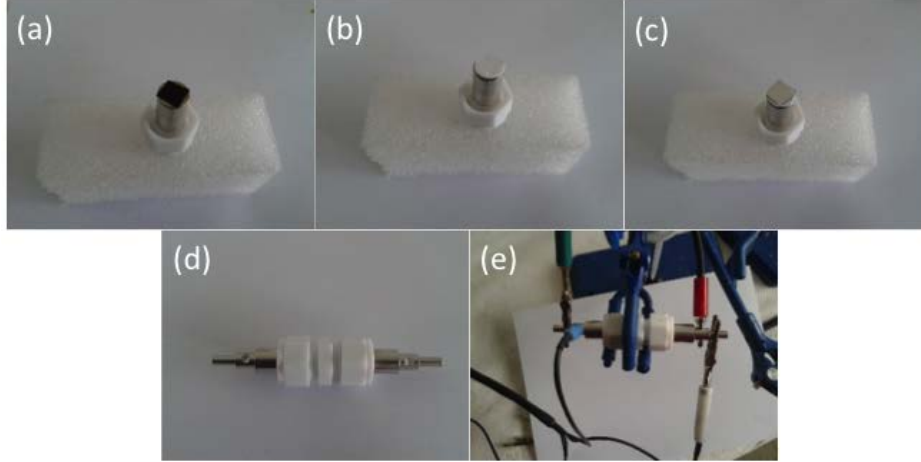
edilmiştir. Bükme için laboratuvarımızda bulunan mekanik sistem kullanılmış (Şekil 18 (a) ve (b)) bükme tekrarı olarak 500, 1000, 1500 ve 2000 tekrar irdelenmiştir. Numuneler 7.5 mm yarıçapına bükülmüştür. Ultrasonik spreycaplama yöntemiyle katalizör kaplanan saf alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'lerle oluşturulan elektrotların bükme tekrarları sonrası CV ölçüm sonuçları Şekil 18 (c)'de verilmiştir. Kapasitans ölçümleri her defasında birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuç esnek elektrotların üretimi için de umut vadetmektedir.



Şekil 18. Mekanik bükme sistemindeki KNT üretilmiş alüminyum folyonun (a) düz halde ve (b) 0.5 cm bükülmüş halde fotoğrafı. (c) Bükme tekrarları sonrasında elektrodun CV ölçüm sonuçları.

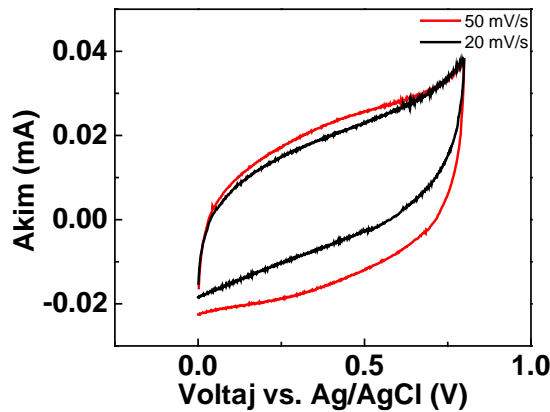
Alüminyum folyo üzerinde üretilen karbon nanotüplerin elektrokimyasal karakterizasyonu daha sonra iki elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için swagelok tipi elektrokimyasal hücre tasarlanıp üretilmiştir. Deneyler sırasında farkettiğimiz bir husus, hem 2 hem de 3 elektrotlu ölçümler sırasında ölçümlerin hassasiyetini elektrotlar arası mesafe ve elektrolit miktarı önemli ölçüde etkilemektedir. Swagelok tipi hücre bu parametrelerin daha kontrollü olmasını sağlamaktadır. Bu hücrenin fotoğrafları Şekil 19' da görülmektedir. Hücrenin dış kısımları teflondan, kontakt kısımları ise paslanmaz çelikten üretilmiştir. Hücrenin içerisine ilk olarak uygun boyutlarda kesilmiş bir folyo elektrot yerleştirilmiştir (Şekil 19 (a)). Daha sonra bunun üzerine cam fiberden yapılmış bir seperatör konulmuş ve üzerlerine yeteri miktarda elektrolit damlatılmıştır (Şekil 19 (b)). Diğer elektrot ise bu iki bileşenin üzerine ters biçimde

konulmuş ve hücre bu hali ile vakum ortamına alınmıştır (Şekil 19 (c)). Vakum ortamında elektrolitin elektrotlara yeteri kadar nüfuz etmesi sağlandıktan sonra hücre kapatılarak ölçümlere geçilmiştir (Şekil 19 (d) ve (e)).



Şekil 19. (a) Hücre içerisine yerleştirilmiş birinci elektrodun, (b) elektrotlar arasına konulan seperatörün ve (c) seperatörün üstüne yerleştirilmiş ikinci elektrodun fotoğrafı. (d) Swagelok tipi hücre genel görünümü. (e) Hücrenin ölçüm esnasındaki fotoğrafı.

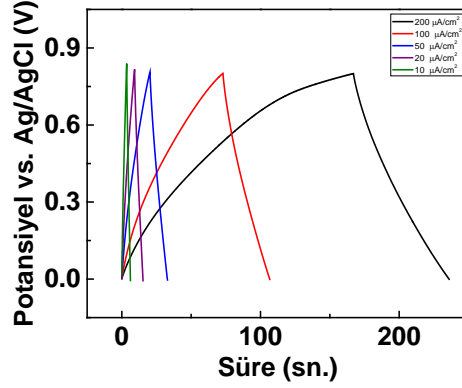
Söz konusu örnekler için CV grafikleri Şekil 20’de verilmiştir. Numuneler için 1M sodyum sülfat (Na_2SO_4) elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümler proje ile temin edilen Gamry 3000 galvanostat/potensiyostat sistemi kullanılarak 0 - 0,8 V potansiyel aralığında, 20 ve 50 mV/s tarama hızında ve yapılmıştır.



Şekil 20. 0 - 0,8 V aralığında 20 ve 50 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri grafiği.

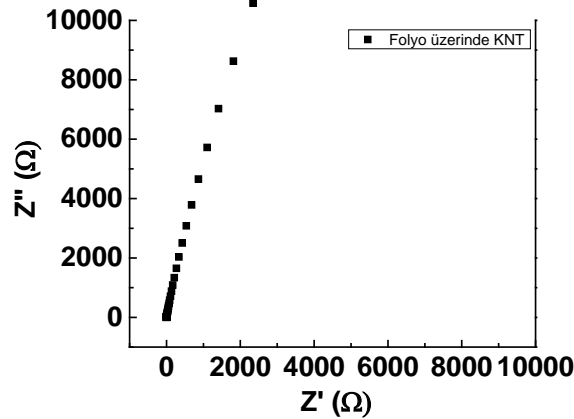
Söz konusu elektrotlarının galvanostatik yük doldurma/boşaltma karakteristikleri 10, 20, 50, 100 ve 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluklarında ölçülmüştür ve sonuçlar Şekil 21’de verilmektedir.

Uygulanan farklı akım yoğunlukları ile tipik çift tabakalı süperkapasitör davranışı (üçgen) mevcut numunede de gözlenmiştir. Ancak doldurma ve boşaltma sürelerinin aynı olmaması ve dolayısıyla kulombik verimin %70 civarında olması hususunun iyileştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 21. 10, 20, 50, 100 ve 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluklarında CVD yöntemi ile üretilmiş KNT kaplı folyoların galvanostik yük doldurma-boşaltma grafikleri.

Üretilen örneğin ayrıca empedans ölçümleri de yapılmıştır. Üretilen süperkapasitör cihazlarının 100 kHz - 100 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafiği Şekil 22’ de yer almaktadır. Düşük frekans bölgesindeki yükselen grafiğin eğimi elektrotların kapasitans özelliğinden kaynaklanmaktadır. Elektrotların iç direnci küçüktür (< 1 ohm). Psödokapasitif etkiler gözlenmemiştir. Tamamiyle karbon kaynaklı çift tabaka kapasitansa sahiptir.



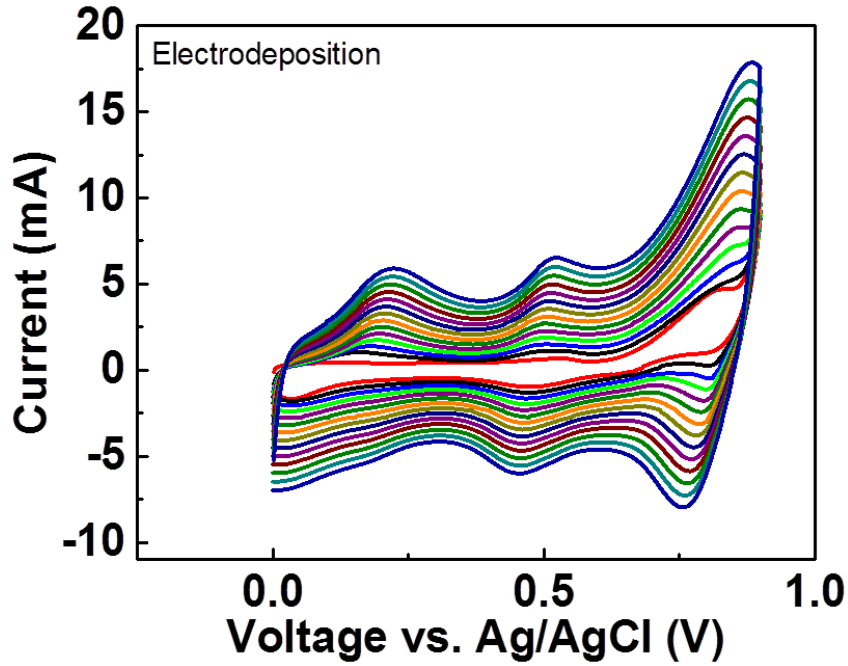
Şekil 22. Üretilen 2 elektrotlu süperkapasitör cihazlarının 100 kHz - 10 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafiği.

Bu aşamada üretilen KNT’li süperkapasitörlerin performansı beklenenden düşük gözlemlenmiştir. Bunun en önemli sebeplerinden biri, KNT’lerin boylarının kısa olmasıdır.

Özellikle elektrotların eşit boylarda kesilememesi ya da hücre kapatılırken oluşabilecek sürtünmeden kaynaklanan KNT kaybı bu düşüslere sebebiyet vermiş olabilir.

4.1.3 CVD Yöntemiyle Üretilen Karbon Nanotüplerle Nanokompozit Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

CVD yöntemi ile üretilen karbon nanotüplerde daha sonra nanokompozit süperkapasitör elektrotları da üretilmiştir. Karbon nanotüp ile kompozit oluşturması amacıyla bir iletken polimer olan polianilin (PANI) seçilmiştir. Polianilinin KNT'ler üzerine elektrokaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Elektrokaplama için galvanostat/potensiyostat cihazı üç elektrot konfigürasyonunda kullanılmıştır. KNT kaplı alüminyum folyo ise arka yüzeyi Kapton bant ile kapatıldıktan sonra çalışma elektrodu konfigürasyonunda kullanılmıştır. Kaplamada kullanılan elektrolit ise 46,5 µl anilinin 0,25 M H₂SO₄ çözeltisine katılıp manyetik karıştırıcı da karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Polianilin kaplanması amacıyla kullanılan numuneler 2,5 cm x 1 cm boyutlarındadır. Bu numunelerin 2 cm x 1 cm' lik bölgesinde KNT büyütülmüştür. Geriye kalan alan ise maskeleme sonucu boş bırakılmış ve bu alan kullanılarak numune cihaza bağlanmıştır. Tüm bağlantılar tamamlandıktan sonra ilk olarak bir direnç ölçümü yapılarak bağlantıların doğruluğu test edilmiştir. Makul bir direnç değerinin okunması ile beraber kaplama işlemi başlatılmıştır. Kaplama işlemi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0-0,9 V voltaj penceresinde ve 50 mV/s tarama hızında elektrokaplama işlemi sürdürülmüştür. Kaplama kalınlığı doğrudan çevrim sayısı ile ilintilidir. Kaplama kalınlığının elektrot performansına etkisini tespit etmek amacıyla 5, 10 ve 15 çevrim (5ç,10ç,15ç) olmak üzere üç ayrı kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her numune için taze elektrolit hazırlanarak kaplama işlemi uygulanmıştır. Şekil 23' te 15 çevrimlik numuneye ait dönüşümlü voltametri grafiği gösterilmektedir. Eğriler üzerinde görülen tepeler anilinin polimerleşerek polianilin şeklinde numune üzerine kaplanırken gerçekleşen yükseltgenme tepkimelerini, çukurlar ise indirgenme tepkimelerini temsil etmektedir.

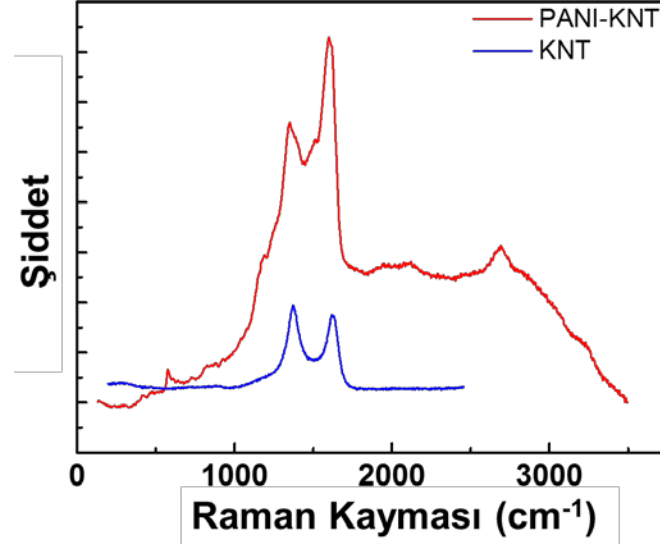


Şekil 23. 15 çevrimlik elektrokaplama a ait dönüşümlü voltametri grafiği.

Kaplamaları tamamlanan numuneler elektrokimyasal karakterizasyonları öncesi yapısal olarak da karakterize edilmiştir. KNT'ler üzerine kaplanan polianilin tabakasının varlığını tespit etmek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve dispersif Raman spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca polianilin tabakasının kalınlığı belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de incelemelerde bulunulmuştur. Şekil 24' te Perkin Elmer 400 cihazında ATR modu kullanılarak elde edilen FTIR spektroskopisine ait analiz sonucu $500-2000\text{ cm}^{-1}$ spektrum bölgesinde gösterilmektedir. Spektroda gözükten piklerden 1542 cm^{-1} (C=C quinoid halkası germe titreşimi), 1498 cm^{-1} (C=C benzenoid halkası germe titreşimi), 1311 cm^{-1} (C-N germe titreşimi), 1155 cm^{-1} (C-H düzlemsel eğme titreşimi), 748 cm^{-1} (düzlem dışı eğme titreşimi), 876 cm^{-1} (para-dağıtılmış aromatik halkalar) ve 1210 cm^{-1} (emeraldin formu) dalga sayısında bulunan pikler PANI' nin karakteristik pikleri olup kaplama işleminin başarı gerçekleştirildiğini ispatlamaktadır (Bachhav, 2015).

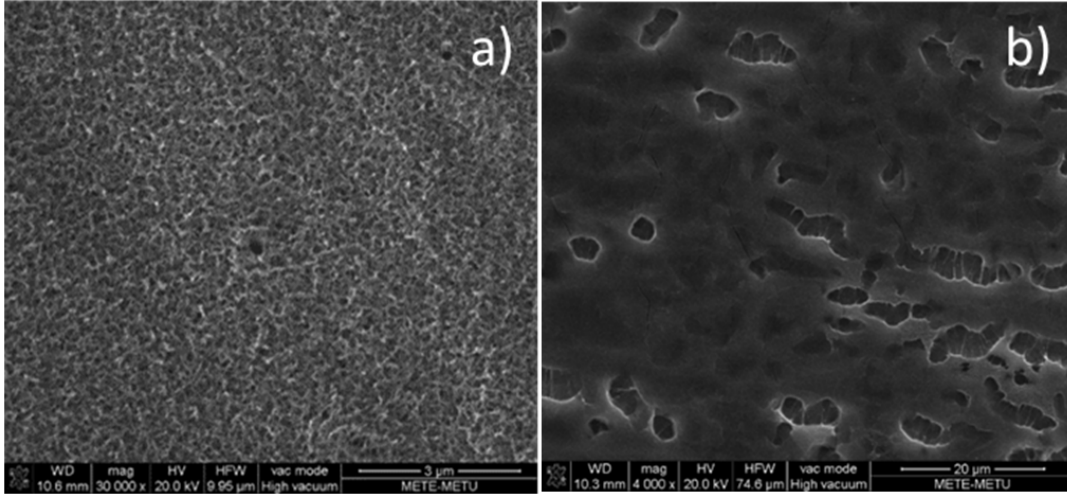
Dispersif Raman spektroskopisi analizi 532 nm lazer kullanılarak Renishaw inVia model cihazda yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 24' te gösterilmektedir. Dispersif Raman spektrometresi PANI ve KNT'ler arasındaki etkileşimi tespit etme noktasında fayda sağlaması açısından tercih edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla KNT kaplı alüminyum folyo tek olarak da analiz edilmiş olup Şekil 24' teki mavi eğri bu analize ait sonuçları göstermektedir. Kırmızı eğri ise PANI-KNT nanokompozitine aittir. Mavi eğri üzerinde görünen piklerin büyük ölçüde kırmızı eğride de seçilebildiği fark edilmiştir. Kırmızı eğri üzerinde KNT'lere özgü D bandına (1372 cm^{-1}) ve G

bandına (1602 cm^{-1}) ait pikler görülmektedir. D bandı yapıda bulunan amorf/düzensiz karbonu temsil ederken G bandı ise C-C bağının germe titreşimini temsil etmektedir. 1190 ve 1512 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise sırasıyla benzenoid yapıdaki C-H eğme titreşimini ve quinoid yapıdaki C=N germe titreşimini temsil etmektedir. 1351 cm^{-1} de tespit edilen pik C-N*+ delokalize polaronik yapının germe titreşimi olup polianilin protonlanmış imin yapısına ait bir karakteristiktir. 1617 cm^{-1} de gözlenen pik ise benzenoid yapının C-C germe titreşimine atfedilebilir (Bachhav, 2015).



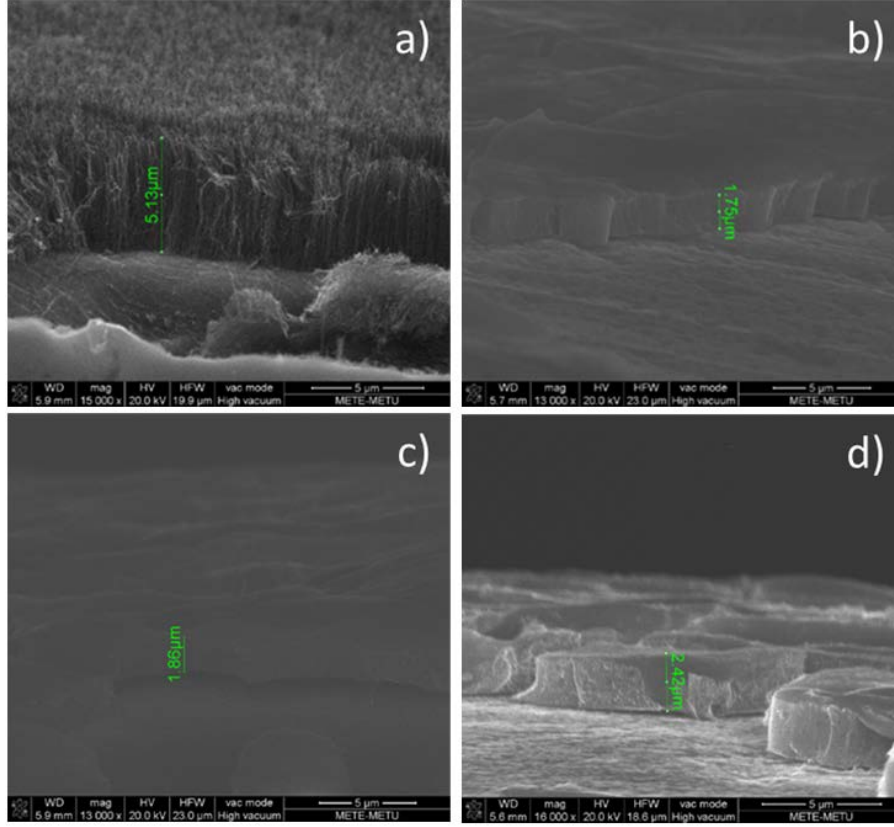
Şekil 24. Üretilen PANI-KNT nanokompozitine ait dispersif Raman spektrası.

KNT üzerine 5, 10 ve 15 çevrimde kaplanan PANI tabakalarının morfolojik yapısının ve kalınlıklarının tespiti için FEI Nova Nano SEM 430 (10 kV) taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 25 (a)' da alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'ler, Şekil 25 (b)' de ise sözkonusu KNT' ler üzerine kaplanmış PANI' nin üstten görünümüne yer verilmiştir. Şekil 25 (a)' dan anlaşılacağı üzere KNT'ler alüminyum folyo üzerinde tamamen homojen biçimde üretilmektedir. KNT'ler arasında gözlemlenen boşluklar sebebiyle KNT tabakasının gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 25 (b)' te PANI tabakasının yer yer kesintiye uğradığı görünmektedir ve KNT tabakasına göre daha heterojen bir yapıdadır. Bu durumda PANI tabakası altındaki KNT'lere elektrolitin daha kolay ulaşması sağlar. Bu sayede daha fazla yüzey alanı yük depolanmasında kullanılabilir.



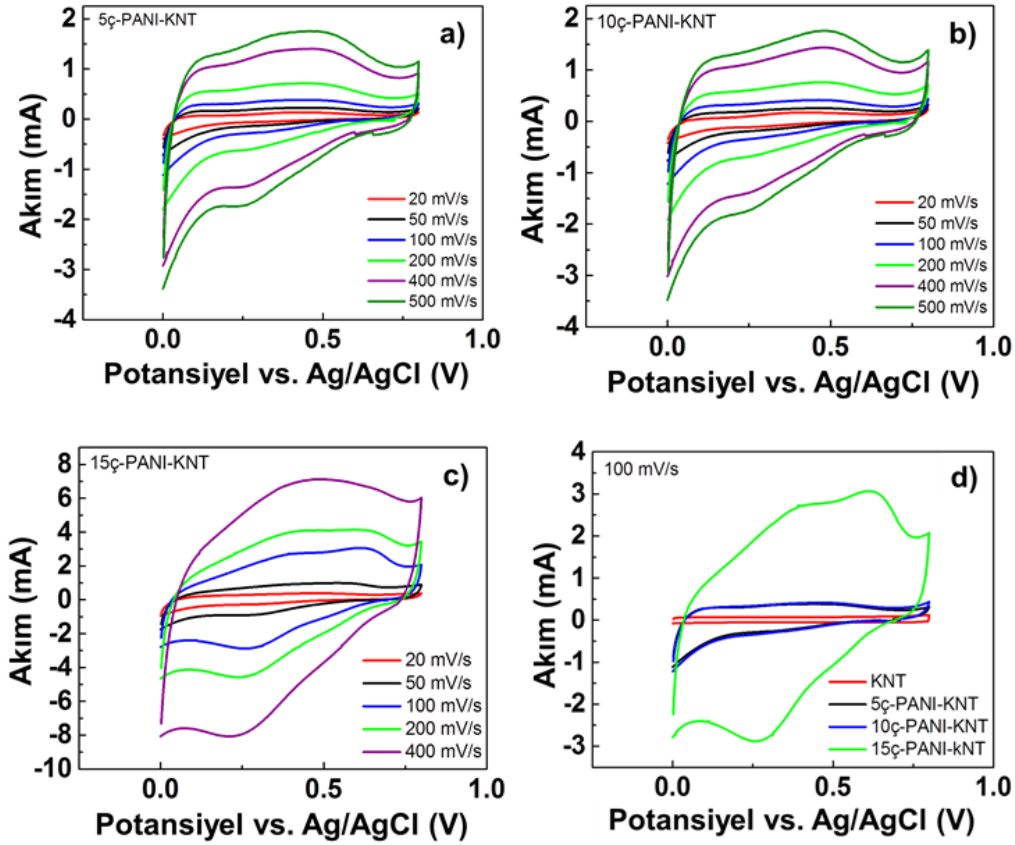
Şekil 25. Alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'lerin (a) ve üzerine PANI kaplanan KNT'lerin (b) üstten SEM görüntüsü.

Şekil 26' da ise üretilen elektrotların kesit SEM görüntülerine yer verilmiştir. Şekil 26 (a)' da PANI kaplanmadan önce folyo üzerinde yalnızca KNT' ler mevcuttur. KNT'lerin boyunun yaklaşık 5 µm olduğu görülmektedir. Şekil 26 (b), (c) ve (d)' de ise sırasıyla 5, 10 ve 15 çevrim sonucu elde edilen PANI tabakalarının kesit SEM görüntüleri verilmiştir. PANI, KNT' ler üzerine heterojen biçimde kaplanmış olduğundan PANI tabakalarının kalınlığı folyo üzerinde yer yer farklılık göstermektedir. PANI tabakasının kalınlığının yaklaşık 1,5 - 3 µm arasında değiştiği ve 5 çevrimden 15 çevrime bariz şekilde arttığı açıktır.



Şekil 26. (a) Alüminyum folyo üzerinde üretilen KNT'lerin ve üzerlerine (b) 5, (c) 10 ve (d) 15 çevrim PANI kaplanan KNT'lerin kesit SEM görüntüleri.

Bir sonraki aşamada üretilen elektrotların elektrokimyasal testlere geçilmiştir. Bu testler Gamry 3000 galvanostat/potensiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler cihaza 3 elektrot konfigürasyonunda bağlanmıştır. Elektrolit olarak öncelikle 1 M Na_2SO_4 çözeltisi hazırlanmış ve ölçümler bu çözelti içerisinde yürütülmüştür. İlk olarak dönüşümlü voltametri testine başvurulmuş 0-0,8 V voltaj penceresinde 20, 50, 100, 200, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 27 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla 5, 10 ve 15 çevrim PANI kaplanmış elektrotların dönüşümlü voltametri sonuçları gösterilmektedir. Şekil 27 (d)'de ise 100 mV/s tarama hızında sadece KNT'lerden oluşan elektrot ile değişen çevrim sayıları ile PANI kaplanan elektrotlar aynı grafik üzerinde değerlendirilmiştir. Grafikler incelendiğinde ilk olarak eğriler üzerindeki pikler dikkat çekmektedir. Bu pikler PANI tabakasına ait indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinden ileri gelmektedir. Düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına gidildikçe bu piklerin belirginliği azalmaktadır. Şekil 27 (d)'de sadece KNT kaplı elektrotta herhangi bir pik olmadığı görülmektedir. Bu durum KNT'lerin indirgenme-yükseltgenme tepkimesi olmaksızın sadece elektrostatik olarak yükleri tutmasından ileri gelmektedir.

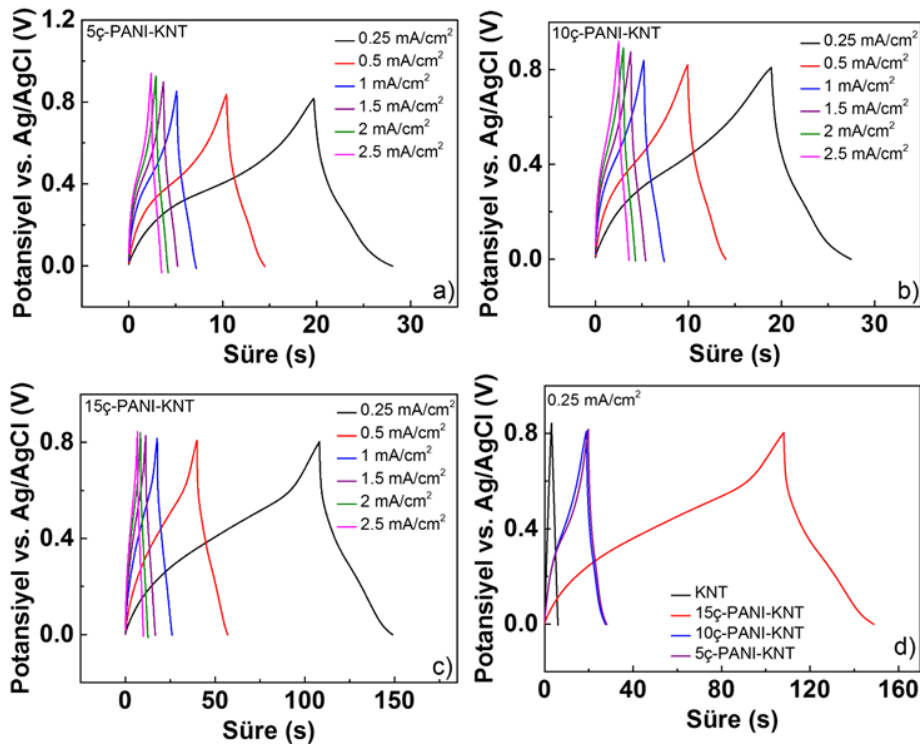


Şekil 27. (a) 5, (b) 10, ve (c) 15 çevrim PANI kaplanan numunelerin dönüşümlü voltametri grafikleri. (d) 100 mV/s tarama hızında sadece KNT ve 3 farklı çevrim sayısında PANI kaplanmış numunelerin dönüşümlü voltametri eğrileri.

Şekil 27 (d)' de sadece KNT kaplı elektrot ile PANI kaplı elektrotların farkı eğrilerin kapladıkları alanlardan anlaşılmaktadır. 5ç ve 10ç PANI kaplı numunelerin dönüşümlü voltametri eğrileri sadece KNT kaplı numuneye göre bariz daha fazla alan kapladığı görülürken asıl büyük farkın ise 15ç PANI kaplı numunede olduğu belirgindir. 5ç ve 10ç arasında çok küçük bir fark varken 15ç diğer iki çevrim sayısına göre 3-4 kat daha iyi performans sergilemektedir. Bu husus PANI' nin psödokapasitif özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Üretilen elektrotların galvanostatik yük doldurma/boşaltma karakteristikleri 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 mA/cm² akım yoğunluğundaki ölçümler ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 28' de sunulmuştur. İlk bakışta grafiklerdeki eğrilerin üçgen biçimindeki şekilleri dikkat çekmekte ve bunun tipik çift tabakalı süperkapasitör davranışı olduğu bilinmektedir. Şekil 28 (a), (b) ve (c)' deki eğriler incelendiğinde artan akım yoğunluğu ile ters orantılı olarak doldur-boşalt sürelerinin de değiştiği açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 28 (d)' de ise sadece KNT kaplı ve 3 farklı çevrim sayısında kaplama yapılmış elektrotlara ait galvanostatik yük doldurma/boşaltma grafiği karşılaştırma amacı ile verilmiştir. 0,25 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan ölçümlerde sadece

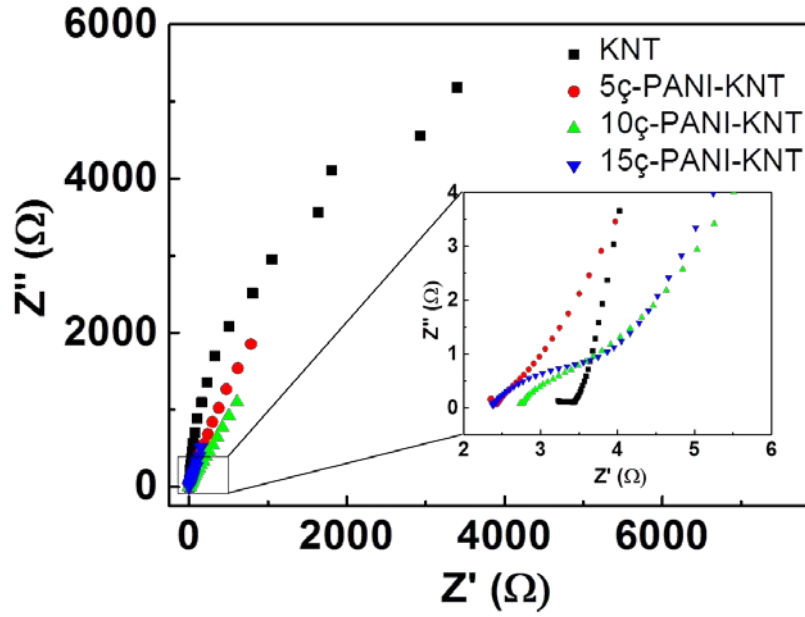
KNT kaplı elektrot ile PANI kaplı numunelerin arasındaki fark görülebilmektedir. Dönüşümlü voltametri testlerinde olduğu gibi 5ç ve 10ç PANI kaplamalar benzer değerler verirken 15ç kaplama bu iki kaplamaya göre daha farklı bir karakteristik göstererek daha uzun doldur/boşalt süreleri ortaya koymuştur. Bunun sebebi 15ç kaplamanın, 5 ve 10ç kaplamaya göre daha etkili olması olabilir. Ayrıca eğrilerde bir miktar asimetri olduğu da görülmektedir. Grafiklerden yüklerin şarj sürelerinin deşarj sürelerine göre daha uzun olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun ise PANI/KNT nanokompozitinin girift yapısına bağlı olduğu düşünülmektedir. Yükleme esasına PANI ve KNT tabakaları arasına giren iyonların deşarj esnasında tam olarak girift yapıdan çıkamayarak deşarj süresinin daha kısa olmasına sebep oldukları düşünülmektedir.



Şekil 28. (a) 5, (b) 10, ve (c) 15 çevrim PANI kaplanan numunelerin galvanostatik yük doldurma/boşaltma grafikleri. (d) 0.25 mA/cm² akım yoğunluğunda sadece KNT ve 3 farklı çevrim sayısında PANI kaplaması yapılmış numunelerin galvanostatik yük doldurma/boşaltma eğrileri.

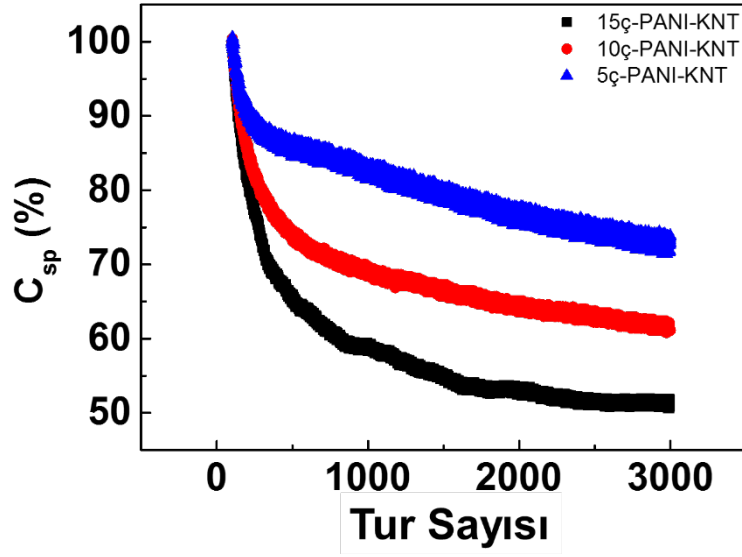
Şekil 28 (d)' de sonuçları görülen 0.25 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen ölçümler esas alınarak yapılan hesaplamalarla 5ç, 10ç ve 15ç PANI kaplı nanokompozit elektrotlar için kapasitans değerleri, sırasıyla, 3.46, 3.63 ve 16.17 mF/cm² olarak hesaplanmıştır. 5ç ve 10ç PANI kaplanmış elektrotlar neredeyse aynı kapasitans değerlerine sahip iken 15ç PANI kaplama bu iki elektrota göre yaklaşık 4 kat daha yüksek bir kapasitansa sahiptir.

Üretilen nanokompozit elektrotların elektrokimyasal empedans karakteristikleri 10 mV AC potansiyel genliğinde, 50 kHz ve 50 mHz aralığında test edilmiştir. Şekil 29’ da Nyquist grafiği yer almaktadır. Sadece KNT kaplı elektrotta bu yarım çember en küçükken, hem KNT hem de PANI kaplı nanokompozitlerde çok geniş ve neredeyse belirsizdir. Nyquist grafiğinde görüldüğü üzere 15ç PANI kaplı nanokompozit sadece KNT kaplı elektrota ve 5ç ve 10ç PANI kaplı nanokompozitlere göre daha düşük dirence sahiptir. Özetle elektrokaplama çevrim sayısı arttıkça nanokompozit süperkapasitör elektrotların direnci düşmektedir.



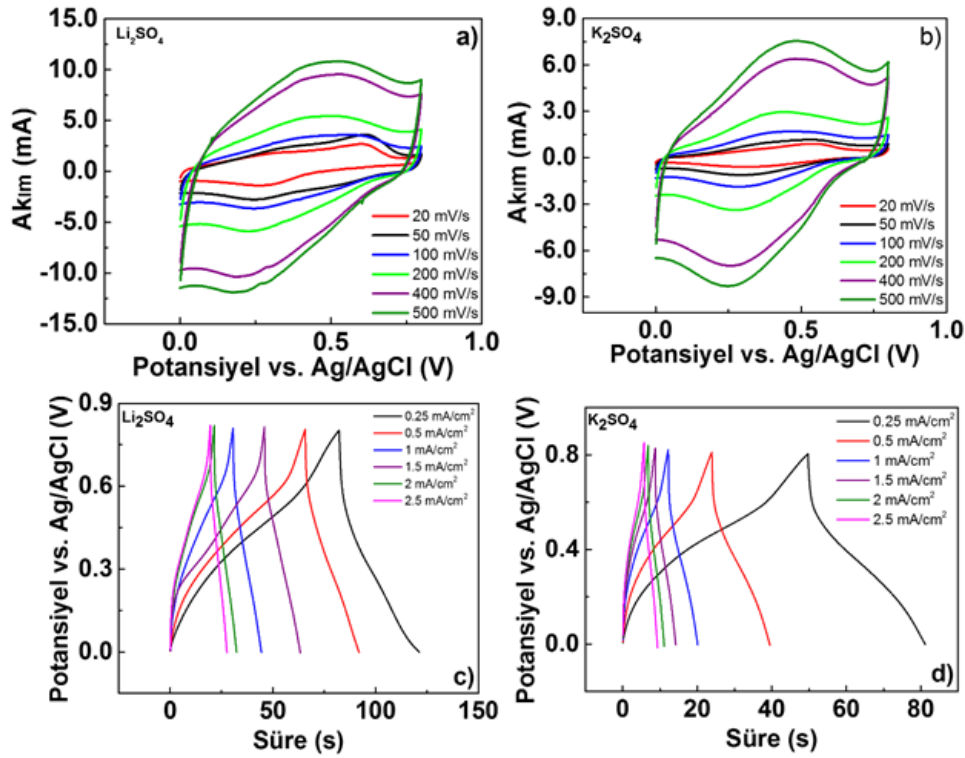
Şekil 29. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları. Sadece KNT kaplı ve 5ç, 10ç, 15ç PANI kaplı nanokompozitlerin Nyquist grafiği.

Kapasite korunumu ya da kullanım ömrü süperkapasitör cihazlarının performanslarının değerlendirilmesinde önemli bir diğer etmendir. Bu sebeple 3 farklı çevrim sayısında PANI kaplanan nanokompozit süperkapasitör elektrotlarına 2.5 mA/cm² akım yoğunluğunda 3000 kez galvanostatik yük doldurma/boşaltma testi yapılmış ve sonuçları Şekil 30’ da verilmiştir. 3000 doldur/boşalt döngüsünün sonunda 5ç, 10ç ve 15ç PANI kaplanmış elektrotlar sırasıyla başlangıçtaki kapasite değerlerinin %73’ü, % 62’si ve %52’sine gerilemişlerdir. Doldur/boşalt testi 3 elektrot konfigürasyonu kullanılarak uygulandığı için elektrotlar ile hava teması kesilememiştir. Şekil 30’ dan anlaşılacağı üzere kaplanan PANI miktarının çevrim sayısı ile beraber artması kapasitedeki düşüş daha belirgin hale getirmiştir. Üretilen süperkapasitör elektrotlarının inert atmosfer altında saklanması ve test edilmesi ile bu değerler geliştirilebileceği öngörülmektedir.



Şekil 30. 5ç, 10ç ve 15ç PANI kaplanmış nanokompozitlere ait doldurma/boşaltma döngüsüne bağlı kapasite korunumu grafiği.

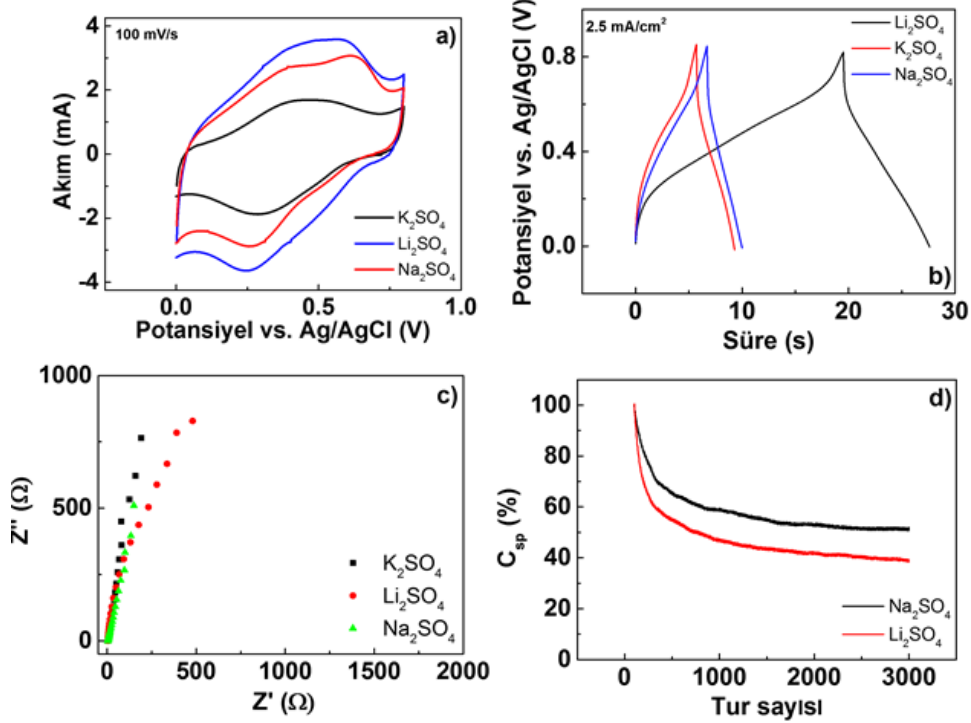
Elde edilen sonuçlar ışında 15ç-PANI-KNT nanokompozit elektrotun diğer iki elektrota göre daha yüksek bir performans sergilediği anlaşılmıştır. Bu sebeple 15ç-PANI-KNT elektrot Na_2SO_4 haricinde yine sülfat temelli Li_2SO_4 ve K_2SO_4 çözeltilerinde de test edilmiş ve farklı elektrolitlerdeki davranışları da tespit edilmek istenmiştir. Yapılan ölçümlerde elektrolit türü hariç diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 31' de Li_2SO_4 ve K_2SO_4 çözeltilerinde yürütülen dönüşümlü voltametri ve galvanostatik yük doldurma/boşaltma testlerinin sonuçları görülmektedir. Her üç elektrolitin de benzer davranışlar gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 31. 15Ç-PANI-KNT nanokompozit elektrotun (a) Li_2SO_4 ve (b) K_2SO_4 elektroliti ile dönüşümlü voltametri grafiği. (c) Li_2SO_4 ve (d) K_2SO_4 elektrolitindeki galvanostatik yük doldurma/boşaltma grafiği.

3 farklı elektrolitin elektrotlar üzerindeki etkisi daha iyi görebilmek için cihaz karakteristikleri birarada çizdirilmiştir. Şekil 32' de 4 farklı yöntem ile söz konusuelektrolitlerle test edilen 15Ç-PANI-KNT elektrolara ait grafikleri görmek mümkündür. Şekil 32 (a)' da verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde Li_2SO_4 elektrolitinin Na_2SO_4 ' ye oranla daha yüksek performans gösterdiği belirgindir. Buna karşılık K_2SO_4 elektrolitinin performansı diğer iki elektrolite göre belirgin şekilde düşüktür. Şekil 32 (b)' de görülen galvanostatik yük doldurma/boşaltma grafiklerinde ise Na_2SO_4 ve K_2SO_4 elektrolitinde yakın sürelerde deşarj olduğu buna karşın Li_2SO_4 elektrolitinde deşarj süresinin uzadığı gözlenmiştir. Bu iki grafik ışında elektrolitteki iyon çapı küçüldükçe elektrotun daha yüksek kapasitans değerlerine sahip olduğu söylenebilir. Ancak Şekil 32 (c)' deki elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları incelendiğinde bu kez Li_2SO_4 elektrolitinin yüksek bir direnç değerine sahip olduğu görülmektedir. Na_2SO_4 ise diğer iki elektrolite göre belirgin bir şekilde daha düşük dirence sahiptir. Benzer şekilde Şekil 32 (d)' den de anlaşılacağı üzere Na_2SO_4 , Li_2SO_4 'e göre daha kararlıdır. Bununla beraber K_2SO_4 elektroliti 3000 tur sayısını tamamlayamadan kararlılığını yitirmiştir. Li_2SO_4 elektrolitinin daha yüksek kapasitans değerine sahip olmasına rağmen kararlılık ve iletkenlik bakımından Na_2SO_4 ten geri kaldığı belirgindir. Ayrıca Na_2SO_4 ile Li_2SO_4 elektrolitinin kapasitans değerleri

bakımından benzer performans sergilediği görülmektedir. Bu sebeple PANI-KNT nanokompozit elektrotu için Na_2SO_4 ' nin daha uygun bir elektrolit olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 32. 15ç-PANI-KNT nanokompozit elektrotların farklı elektrolit çözeltilerindeki (a) dönüşümlü voltametri (b) galvanostatik yük doldurma/boşaltma (c) elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve (d) doldurma/boşaltma döngüsü grafikleri.

4.2 Karbon Nanotüp İnce Filmlerle Geliştirilen Süperkapasitörler

4.2.1 Şeffaf ve Esnek Süperkapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

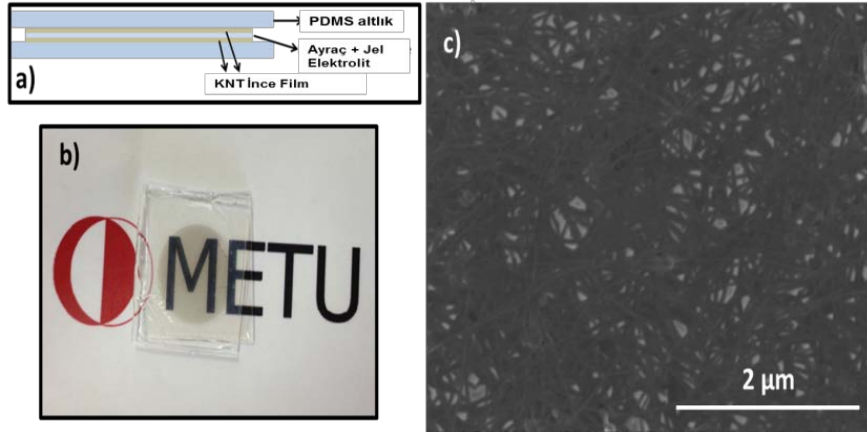
Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) ince filmler PDMS ve polietilen tereftalat (PET) altlıklar üzerine vakum filtrasyon yöntemleriyle kaplanmıştır. Bu aşamada ürettiğimiz KNT' ler yerine ticari olarak temin edilen TDKNT' ler kullanılmaktadır (Carbon Solutions Inc., P2 - SWNT). %1' lik yüzey etken madde sodyum dodesilbensülfonat (SDBS) çözeltisinde belirli yoğunlukta dağıtılan TDKNT' ler (2 mg/l) vakum filtrasyon yöntemi ile çöktürülmekte ve ince film haline getirilmektedir. İnce film haline getirilen TDKNT' ler yüzey etken madde ve filtre kağıdından arındırmak için aseton ve izopropanol ile yıkanmakta, devamında da derişik nitrik asit içerisinde 3 saat bekletilip azot gazı ile kurutulmaktadır. Yüzeysel direnç ve optik geçirgenlik değerleri filtre edilen TDKNT çözelti hacmi ile kontrol edilmektedir.

Şeffaf ve esnek süperkapasitörlerin üretimi sırasında elektrolit çözeltisi olarak tetrabutylamonyumhegzaflorofosfat tuzu (TBAPF₆), polimetilmetakrilat (PMMA), propilen karbonat (PC) ve asetonitril (ACN) bileşimi kullanılmaktadır (kütlece oran 3:7:20:70). Hazırlanan jel elektrolit çözeltisi düşük vizkositeye ve yaklaşık 3 mS/cm iyonik iletkenliğe sahiptir.

PDMS altlık üzerinde hazırlanan TDKNT ince film elektrotlar, jel elektrolit ve hazır olarak temin edilen Celgard 3401 ayraçlar ile birleştirilerek süperkapasitör cihazları oluşturulmaktadır. Harici kontak noktaları için iletken karbon boya kullanılmaktadır.

Üretilen KNT ince filmlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI Nova Nano SEM 430, 10 kV) kullanılarak yapılmıştır. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri iki-elektrot konfigürasyonunda, 0 - 2V potansiyel aralığında yapılmıştır.

Üretilen süperkapasitörlerin şematik gösterimi ve fotoğrafı sırasıyla Şekil 10 (a) ve (b)' de yer almaktadır. Karbon boya dış kontak noktaları hariç süperkapasitör cihazları yüksek şeffaflık göstermektedir. PDMS altlık üzerinde homojen olarak dağılmış TDKNT ince filmlerin SEM görüntüsü Şekil 10 (c)' de verilmiştir.



Şekil 33. (a) Süperkapasitör elektrotlarının şematik gösterimi, (b) süperkapasitör cihaz fotoğrafı ve (c) KNT ince filmlerin SEM görüntüsü.

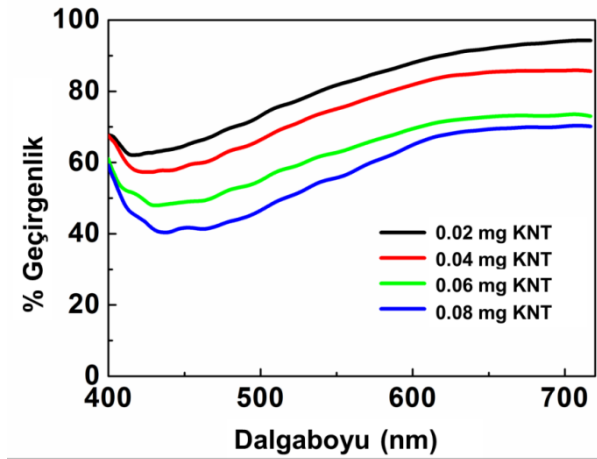
Bu çalışmada, 4 farklı KNT yoğunluğunda şeffaf ve esnek süperkapasitör cihazları hazırlanmış ve kullanılmıştır. TDKNT yoğunluğuna bağlı olarak ince film elektrotların yüzeysel direnci ve optik geçirgenlik değişimleri Tablo 2' de yer almaktadır.

Tablo 2. Süperkapasitör cihazlarının TDKNT yoğunluğuna bağlı yüzeyel direnç ve optik geçirgenlikleri.

KNT kütlesi (mg)	Yüzeyel Direnç (ohm/ □)	% Optik Geçirgenlik
0,02	260	82
0,04	210	75
0,06	155	63
0,08	75	56

Esnek ve şeffaf süperkapasitörlerin üretiminde jel elektrolit kullanımı elektrolit vizkositesinin kontrol edilebilmesi sayesinde süperkapasitör cihazı bükme testleri sürecinde elektrokimyasal performansın korunmasını sağlamıştır. Yaygın olarak kullanılan fosforik asit/polivinil alkol elektrolit yerine jel elektrolit kullanımı bütün süperkapasitör cihazı için yüksek şeffaflık ve daha geniş çalışma voltajı penceresi sağlamaktadır.

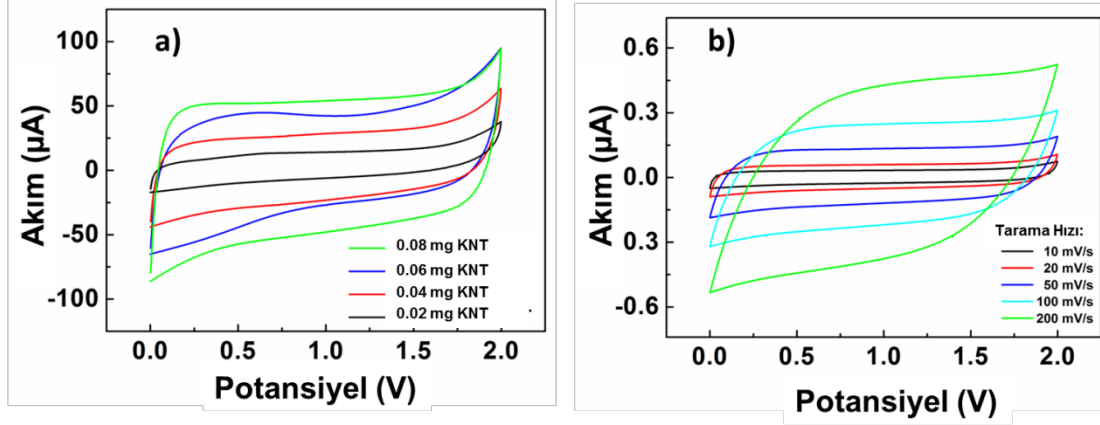
Farklı TDKNT yoğunluklarında hazırlanan süperkapasitör cihazlarının optik geçirgenlik spektrumları Şekil 34' te yer almaktadır. 0,02 mg KNT içeren süperkapasitör cihazı 550 nm dalgaboyunda % 82 optik geçirgenliğe sahiptir. Şekil 34' te görüldüğü üzere TDKNT yoğunluğu arttıkça optik geçirgenlik azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalar ile uyumludur.



Şekil 34. Süperkapasitör cihazlarının TDKNT yoğunluğuna (burada ağırlık olarak verilmiştir) bağlı optik geçirgenlik değişimi grafiği.

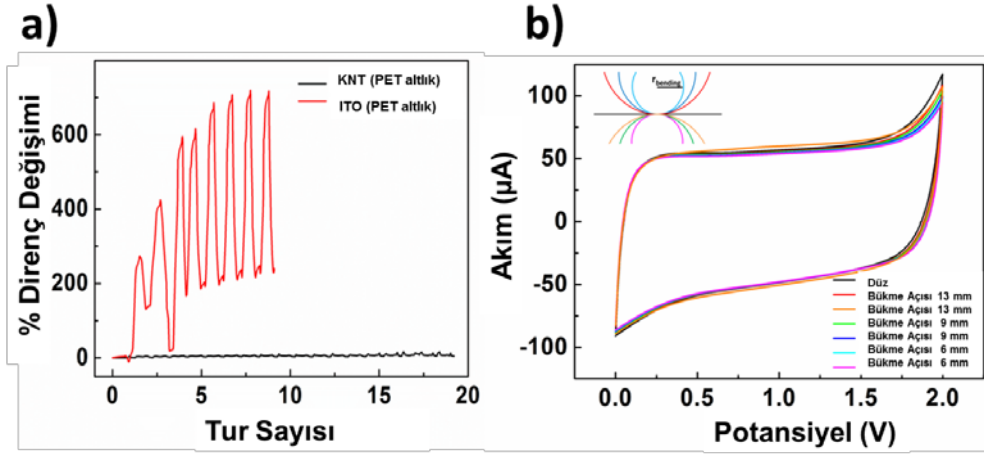
Şeffaf ve esnek süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları Şekil 35 (a)' da yer almaktadır. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde ideal şekil olan dikdörtgene yakın bir şekil elde edilmiştir. Yoğun TDKNT filmler daha iyi iletkenliğe sahip olduğu için daha yüksek kapasitans değerine sahiptir. Farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltametri ölçümleri Şekil 35 (b)' de yer almaktadır. İdeal süperkapasitör şeklinden sapmalar iç dirençten

kaynaklanmaktadır. Dönüşümlü voltametri grafiklerindeki küçük ve geniş tepeler KNT yüzeylerindeki fonksiyonel karboksil ve hidroksil gruplarının sebep olduğu psödokapitanstan kaynaklanmaktadır. Hazırlanan süperkapasitör cihazları 2V' a kadar kararlı bir şekilde çalışmaktadır.



Şekil 35. (a) Farklı TDKNT yoğunluklarındaki süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümü ve (b) 0,08 mg TDKNT içeren süperkapasitör cihazının farklı tarama hızlarındaki CV ölçümü sonuçları.

Üretilen süperkapasitör cihazlarının fonksiyonel ve mekanik entegrasyonu elektrokimyasal özelliklerin ölçümü sırasında bükme testleri uygulanması ile yapılmıştır. KNT ince filmlerin esnekliği, PET altlık üzerindeki TDKNT' lerin bükme testleri sırasındaki direnç değişimleri gözlemlenerek yapılmıştır (Şekil 36 (a)). Ticari olarak satılan PET altlık üzerinde indiyum kalay oksit (ITO) ince filmler referans malzeme olarak kullanılmıştır. TDKNT ince filmler ağısı yapıları ve mekanik kararlılıkları nedeniyle kristal ITO filmlere göre daha yüksek esneklik sağlamıştır. KNT ince filmlerin iletkenliği bükme testlerinde değişmezken, ITO kaplı filmler 10 bükme sonunda yaklaşık 7 katlık bir direnç artışına sebep olup kırılmıştır. Üretilen süperkapasitörlerin farklı bükme yarıçaplarında elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları Şekil 36 (b)' de yer almaktadır. PDMS altlık üzerinde hazırlanan ince film süperkapasitörler esnek olmakla birlikte bükme testleri sırasında elektrokimyasal özelliklerinden ciddi bir kayıp yaşamamıştır. Ölçüm sonuçlarından da anlaşılacağı üzere mekanik bükme jel elektrolit iyonlarının hareketinde ve jel elektrolit KNT elektrot arayüzünde değişikliğe sebep olmamıştır. Farklı yarıçaplarda bükülen ve düz süperkapasitörlerin sonuçları büyük benzerlikler göstermektedir.

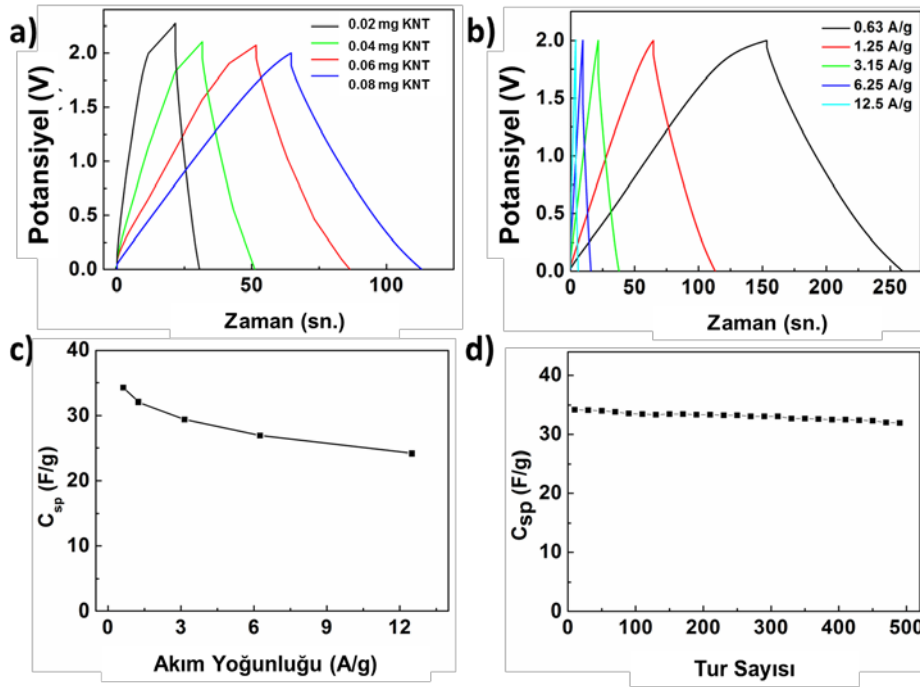


Şekil 36. (a) PET altlık üzerindeki ITO ve TDKNT ince filmlerin gerinim altında direnç değişimi ve (b) CV ölçümleri sırasında farklı yarıçaplarda bükme testi uygulanan süperkapasitörlerin performansı (Tarama Hızı: 20 mV/s, 0,08 mg TDKNT).

TDKNT miktarına bağlı olarak süperkapasitör cihazlarının galvanostatik yük doldurma/boşaltma karakteristikleri 1,25 A/g akım yoğunluğunda ölçülmüştür ve Şekil 37 (a)'da yer almaktadır. TDKNT ince filmlerin gözenekli yapısı nedeniyle jel elektrolit iyonları ince filmin içine difüz etmektedir. KNT miktarındaki artışa bağlı olarak elektriksel yük doldurma/boşaltma süresi artmakta ve bu durum spesifik kapasitans değerinde anlamlı bir artışa sebep olmaktadır. Ölçümler sırasında az miktarda iç direnç gözlemlenmiştir. Elektrot direnci, elektrolit direnci ve elektrot-elektrolit arasındaki temas direncinden kaynaklanan seri direnç toplam iç dirence sebep olmaktadır. Galvanostatik doldurma/boşaltma özellikleri farklı akım yoğunluklarında da ölçülmüş ve Şekil 37 (b)'de yer almaktadır. Üretilen süperkapasitörlerin yük depolama özelliğinin uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğu ve benzer grafik şekillerinin farklı akım yoğunluklarında da elde edildiği görülmektedir.

Süperkapasitör cihazlarının spesifik kapasitans değerleri dönüşümlü voltametri ve galvanostatik yük doldurma boşaltma ölçümlerinden elde edilebilmektedir. Dönüşümlü voltametri grafiklerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri; 0,02 mg KNT içeren cihaz için 25,2 F/g ve 0,08 mg KNT içeren cihaz için 31,9 F/g olarak bulunmuştur. Süperkapasitör cihazlarının spesifik kapasitansları galvanostatik doldurma/boşaltma grafiklerinden de hesaplanmıştır. 0,08 mg KNT içeren süperkapasitör cihazı için 0,63 A/g akım yoğunluğunda hesaplanan spesifik kapasitans değeri 34,2 F/g olarak bulunmuştur. Spesifik kapasitansın akım yoğunluğuna bağlı değişimi Şekil 37 (c)'de yer almaktadır. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans kaybı gözlemlenmiştir. Bu durum yüksek akım yoğunluklarında elektrot aktif malzemesinin performans kaybından kaynaklanan olağan bir durumdur ve

elektrolit iyonlarının kalın ya da daha az iletken film katmanlarındaki hareketinden kaynaklanmaktadır. Süperkapasitör cihazlarının performanslarının belirlenmesinde kapasite korunumu (kullanım ömrü) önemli bir faktördür. Bu nedenle üretilen şeffaf ve esnek süperkapasitör cihazlarına 500 defa doldurma boşaltma testi uygulanmıştır. Şekil 37 (d)' de görüldüğü üzere spesifik kapasitans değerinde önemli bir azalma olmamıştır. Sayısal olarak ifade etmek gerekirse 500 doldurma boşaltma sonunda spesifik kapasitansın % 94' ü korunmuştur.



Şekil 37. (a) 1,25 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik yük doldurma boşaltma değişimi, (b) 0,08 mg TDKNT içeren süperkapasitör cihazının farklı akım yoğunluklarındaki yük doldurma boşaltma profili, (c) akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve (d) kapasite korunum profili.

Elde edilen sonuçlar TDKNT ince film elektrotların susuz jel elektrolit ile süperkapasitör cihazlarında uyumlu ve verimli çalıştığını göstermektedir. Ölçümler sonunda KNT ince film elektrotlarda ve karbon temas noktalarında herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir. Bu durum ürettiğimiz polimer temelli jel elektrolitin şeffaf ve esnek süperkapasitör cihazlarında performans kaybına sebep olmamasından kaynaklanmaktadır.

Üretilen süperkapasitör cihazları için güç yoğunluğu ve enerji yoğunlukları da hesaplanmıştır. 0,08 mg KNT içeren süperkapasitör cihazı için 21,1 kW/kg güç yoğunluğu ve 18,0 kWh/kg enerji yoğunluğu bulunmuştur. Esnek süperkapasitör cihazları elektrolit sızıntısını önlemek için

katı elektrolitlere ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle elde edilen sonuçları sıvı elektrolitli süperkapasitör cihazları ile karşılaştırmak zordur ve elde ettiğimiz sonuçlar literatürde yer alan susuz elektrolit temelli süperkapasitör cihazları ile uyumludur.

Bu çalışmada, TDKNT ince filmler hem akım toplayıcı hem de elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu nedenle spesifik kapasitans artışı daha fazla KNT kullanımını gerektirmektedir ve bu da şeffaflıktan ödün vermekle mümkün olabilmektedir. İlave bir akım toplayıcının kullanılması aynı anda esneklik ve şeffaflık eldesini mümkün kılmayacaktır. Şeffaflığı daha da artırmak için ince film içerisindeki TDKNT topraklanmaları daha fazla dağıtılabılır. Dağılmamış TDKNT' ler ışığı ciddi miktarda emmekte ve ince filmlerin optik geçirgenliğini azaltmaktadır.

4.2.2 MnO₂/TDKNT/İletken Polimer Üçlü Kompozit Süperkapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

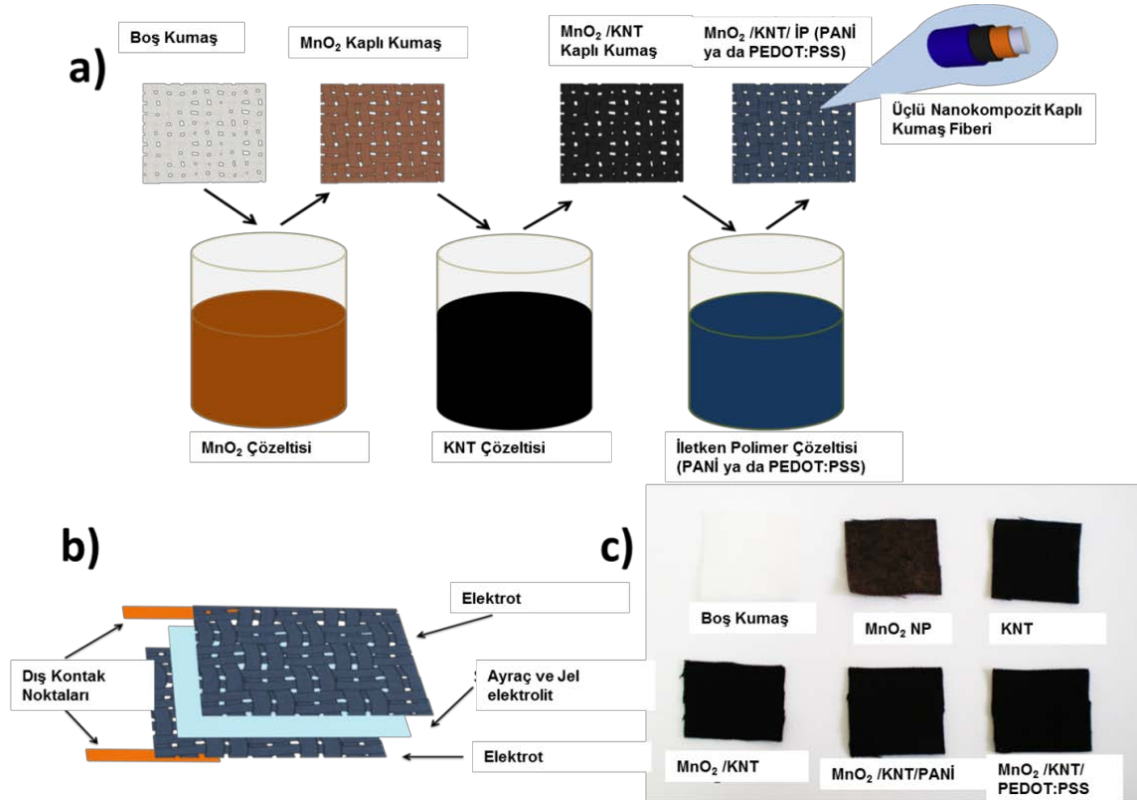
Sözkonusu süperkapasitörler kumaş altlıklar üzerinde üretilmiştir. Süperkapasitör cihazlarının üretiminde aktif malzeme kaplanmış kumaş elektrotlar, jel elektrolit ve hazır olarak temin edilen Celgard 3401 ayrıçlar kullanılmıştır. 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilen ham koton kumaşlar, deiyonize su ile yıkanıp kurutulmuş ve elektrot üretiminde altlık olarak kullanılmıştır.

Altlık olarak kullanılan kumaşlar için daldırmalı ıslak yöntem çok uygundur. Dolayısıyla çalışmamızda mangan oksit (MnO₂) nanoparçacıkları potasyum permanganat (KMnO₄) ve mangan sülfat (MnSO₄) çözeltileri kullanılarak ıslak kimya yöntemi ile üretilmiştir. Sentezlenen MnO₂ nanoparçacıkları deiyonize su ile yıkanmış ve santrifüj edilmiştir. Elde edilen MnO₂ nanoparçacıklar ile MnO₂ mürekkep çözeltisi hazırlanmış ve kumaşların üzerine daldırma/kurutma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplanan kumaşlar fırında 80°C' de kurutulmuş ve bu işlem art arda 3 defa tekrarlanmıştır.

TDKNT' lerin kumaşlara kaplanması işleminde ise öncelikle yüzey etken madde çözeltisi (%1' lik SDBS) hazırlanmakta ve TDKNT' ler bu çözelti içerisinde dağıtılmıştır. MnO₂ kaplı kumaşlar TDKNT mürekkep çözeltisi ile de daldırma/kurutma yöntemi ile kaplanmıştır. Pamuklu kumaşlar mürekkep çözeltisini hızlı bir şekilde emmekte ve TDKNT ile kaplanmaktadır. Sonrasında kumaşlar 80°C' de kurutulmaktadır. Bu işlem gerekli TDKNT yoğunluğuna (ve iletkenliğine) ulaşmak için 5 defa tekrarlanmaktadır.

Hazır olarak temin edilen polietilendioksitiyofen:polisitrensülfonat (PEDOT:PSS) polimeri 1:9 oranında izopropanol ile seyreltilerek kumaşların kaplanmasında kullanılmıştır. İletken polimer polianilin (PANI) ise anilin monomerinden kimyasal oksitleme yöntemi ile üretilmiştir ve üretilen PANI polimeri N-metilpirolidon (NMP) çözücüsünde hazırlanarak kumaş elektrotları kaplamada kullanılmıştır. Süperkapasitör elektrotları mekanik yapışma testi ve yıkama testlerine tabi tutulmuş ve iletkenlik değişimi ölçülmüştür.

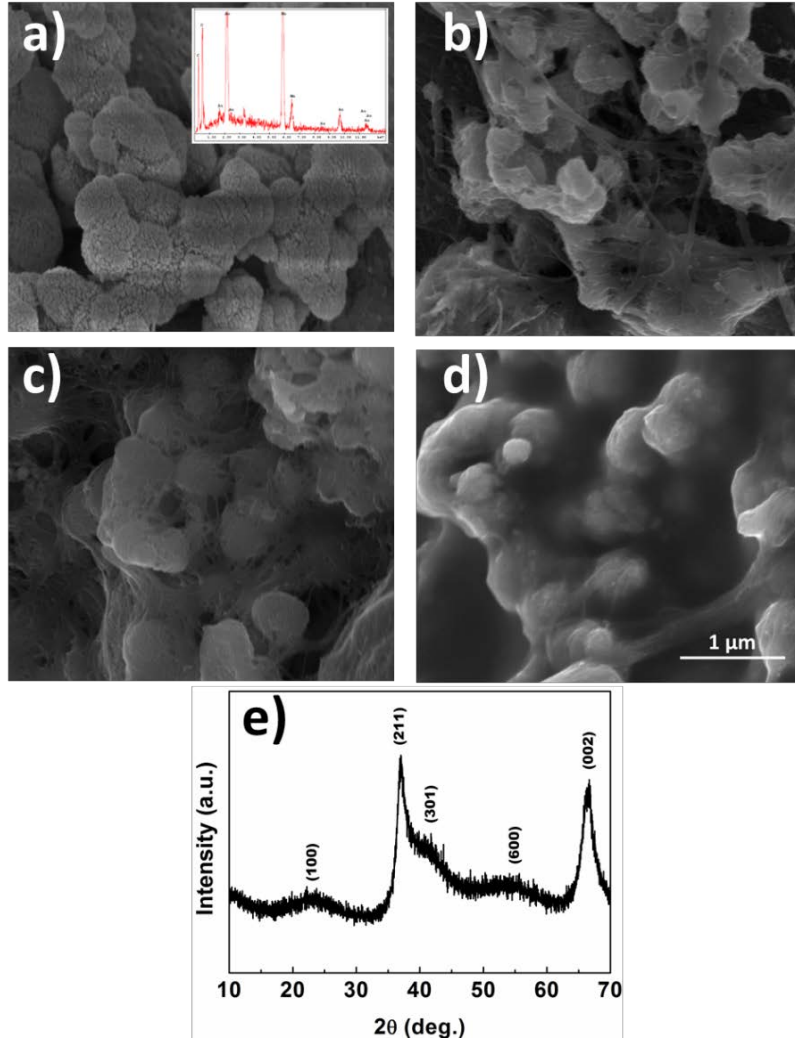
Üçlü nanokompozit süperkapasitör cihazları üretiminde daldırma kurutma yöntemi ile hazırlanan elektrotlar kullanılmıştır ve üretim şeması Şekil 38 (a)' da yer almaktadır. MnO_2 nanoparçacıkları, TDKNT ve iletken polimer katmanlarının kaplanması kumaşlardaki renk değişiminden kolayca görülebilir (Şekil 38 (c)). Aktif malzeme miktarı kullanılan mürekkep çözeltilerinin konsantrasyonu ve daldırma kurutma işlemi tekrar sayısı ile kontrol edilmektedir. Üçlü kompozit aktif malzeme kaplı kumaşlar hem elektrot hem de akım toplayıcı altlık olarak kullanılmaktadır. Pamuklu kumaşların doğal esneklikleri ve yüksek sıvı emme kapasiteleri kullanılan elektrot aktif malzemelerinin mekanik özelliklerini geliştirmektedir.



Şekil 38. (a) Elektrot hazırlama basamaklarının şematik gösterimi, (b) süperkapasitör cihazların şematik gösterimi ve (c) aktif malzeme kaplanmış kumaş elektrotların fotoğrafları.

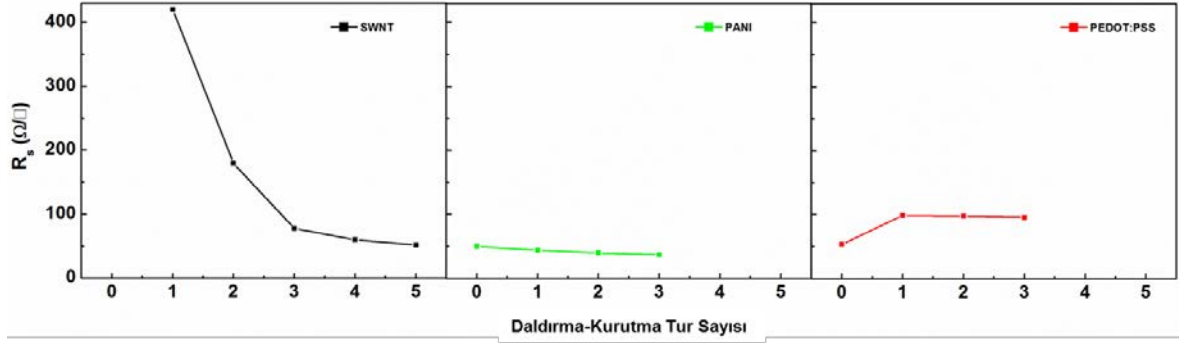
Sadece TDKNT kaplanmış ve MnO₂ üzeri TDKNT kaplanmış kumaş altlıkların yıkama ve yapışma testleri sırasında TDKNT'lerin dağılması yada kopması gibi bir durum gözlenmemiştir. TDKNT kaplı kumaşların iletkenlikleri değişmemiştir. MnO₂/TDKNT/PANI üçlü kompozit elektrotlar yıkama ve yapışma testlerinden başarılı olmuşlardır. Diğer taraftan PEDOT:PSS suda çözünen bir polimer olduğu için yıkama testleri sırasında beklendiği üzere çözülmüştür. Fakat PEDOT:PSS kaplı kumaşlar yapışma testlerinden başarılı olmuş ve direnç değişimi göstermemiştir. Tüm bu testler elektrot aktif malzemelerinin kumaş fiberlerine kuvvetli bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Aktif malzeme kaplanmış kumaşların SEM görüntüleri Şekil 39 (a) - (d)'de verilmiştir. Şekil 39 (a)'da MnO₂ nanoparçacık kaplı kumaş örneğinin SEM görüntüsü yer almaktadır. MnO₂ yoğun bir madde olduğu için MnO₂ nanoparçacık tabakası elektrot iyonlarının erişebilmesi için mümkün olduğu kadar ince bir katman halinde kaplanmıştır. MnO₂ kaplanmış kumaşların EDS spektrumu Şekil 39 (a)'daki içresimde görülmektedir. Spektrumda Mn sinyalleri (MnO₂'den) tespit edilmiştir. TDKNT mürekkep çözeltisi ile ardışık 5 daldırma kurutma işlemi sonrasında kumaş yüzeylerinde homojen bir KNT kaplaması elde edilmiştir ve Şekil 39 (b)'de SEM görüntüleri verilmiştir. Kumaşların TDKNT kaplamasından sonra yüzey direnci 50 Ω/□ den daha düşük ölçülmüştür. İletkenliği asit uygulaması ile artırmak mümkündür, fakat bu işlem kumaş fiberlerinin üzerindeki metal oksitlere zarar verebilir. İletken polimerler, PANI ve PEDOT:PSS, çözücüler ile seyreltilerek (PANI için NMP ve PEDOT:PSS için isopropanol) ayrı ayrı TDKNT kaplı kumaşların üzerine kaplanarak üçlü nanokompozit elektrotlar üretilmiştir. Her iki polimer de homojen bir şekilde MnO₂/TDKNT kaplı kumaşları sarmıştır ve SEM görüntüleri, sırasıyla, Şekil 39 (c) ve (d)'de verilmiştir. MnO₂/TDKNT tabakası üzerinde kalın ve yoğun iletken polimer tabakaları elektrolit iyonlarının MnO₂ ve TDKNT tabakalarına difüz etmelerini engelleyecek ve kapasitans kaybına neden olacaktır. Bu nedenle, iletken polimerler PEDOT:PSS ve PANI elektrot hazırlama işlemi öncesinde mümkün olduğunca seyreltilmiştir. Islak kimya yöntemi ile üretilen MnO₂ nanoparçacıklarının XRD kırınım deseni Şekil 39 (e)'de yer almaktadır. Desende 2θ açısındaki 37.3° ve 66.4° sinyalleri α-MnO₂ (JCPDS card No. 72-1982) kristal yapısına karşılık gelmektedir.



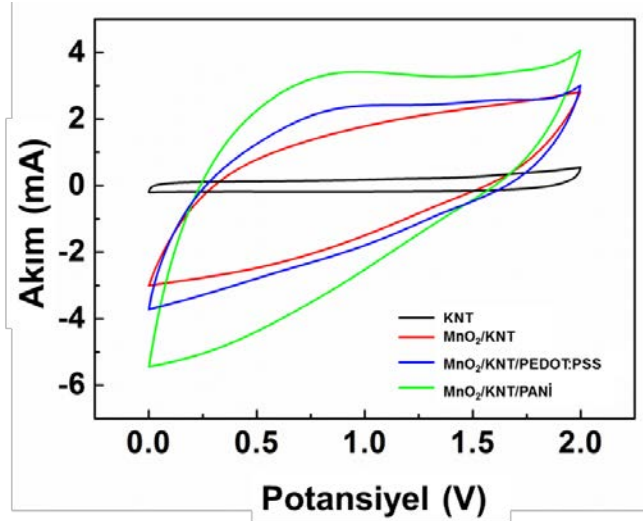
Şekil 39. (a) MnO₂, (b) MnO₂/TKDNT, (c) MnO₂/TKDNT/PANI, (d) MnO₂/TKDNT/PEDOT:PSS kaplı kumaş elektrotların SEM görüntüleri. İçerisim: MnO₂ kaplı kumaş elektrotların EDS spektrumu. (e) MnO₂ için XRD deseni.

Numunelerin FTIR analizi (polimerler için) yapılmaktadır. Şekil 40' da TKDNT ve iletken polimer çözeltilerine daldırma kurutma sayısına bağlı olarak kumaşların yüzey direnci değişimi görülmektedir. Elektrotların iletkenliği TKDNT çözeltilisine daldırma sayısına bağlı olarak artmaktadır. TKDNT kaplanmasını takiben belirtildiği gibi iletken polimer kaplaması uygulanmıştır. TKDNT kaplı elektrotların yüzey direnci PEDOT:PSS kaplı elektrotlardan daha azdır. MnO₂/TKDNT kaplı kumaş elektrotların PEDOT:PSS ile kaplanmasıyla yüzey direncinde küçük bir artış gözlemlenmiştir. Diğer taraftan PANI kaplanmış elektrotlar MnO₂/TKDNT kaplı elektrotlardan daha düşük yüzey direncine sahiptir. Üretilen süperkapasitörlerin yüzey direncinin düşük olması önemlidir çünkü ölçümler sırasında ekstra akım toplayıcı altlık kullanılmamıştır. Üçlü kompozit aktif malzeme hem akım toplayıcı hem de enerji depolama görevi görmektedir.



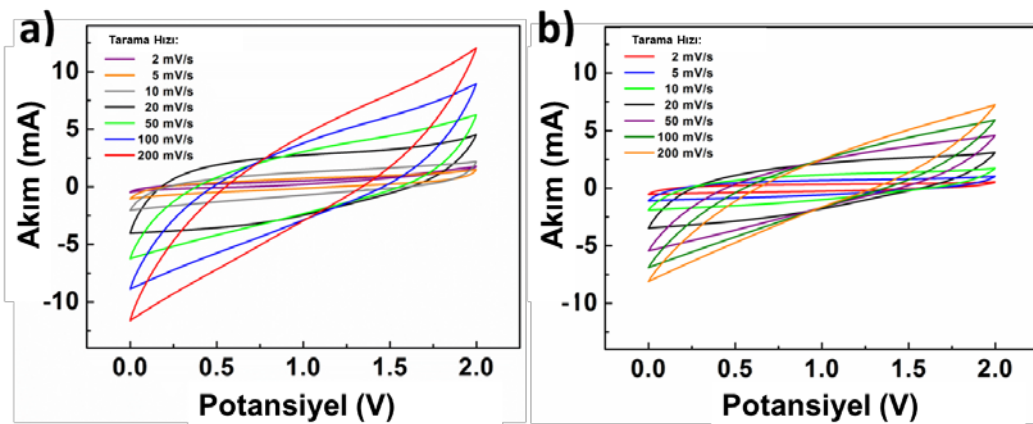
Şekil 40. TDKNT (siyah), PANI (yeşil) ve PEDOT:PSS (kırmızı) çözeltileri ile kaplama sayısına bağlı olarak yüzey direnci değişimi.

Üretilen kumaş temelli üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri Şekil 41’ de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere TDKNT süperkapasitörlerin yük depolama kapasitesi MnO_2 kaplanması ile artmaktadır. İletken polimer tabakasının MnO_2 /TDKNT kaplı elektrotlar üzerine kaplanması ile üçlü nanokompozit elektrot yapısı tamamlanmaktadır. Dönüşümlü voltametri sonuçları gösteriyor ki TDKNT süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı TDKNT yüzeylerindeki MnO_2 nanoparçacıkların ve iletken polimerlerin psödokapasitans katkısı ile ciddi miktarda artırılmıştır. MnO_2 ’nin psödokapasitans özelliği TDKNT’lerin yüksek akım toplama etkinliği ile mümkün olmaktadır. Buna ek olarak, TDKNT tabakası MnO_2 tabakası üzerine kaplandığında dökülmeleri engellemektedir ve mekanik olarak dayanıklı elektrotlara dönüşmektedir. MnO_2 /TDKNT nanokompozit süperkapasitör cihazları hem kapasitans hem de direnç özelliğine sahiptir, diğer taraftan iletken polimer eklenmesi yüzey direncini düşürmekte ve nanokompozitin elektrokimyasal kapasitesini artırmaktadır. MnO_2 /TDKNT elektrotlarını PANI ile kaplama PEDOT:PSS ile kaplamaya göre elektrokimyasal kapasiteyi daha çok artırmaktadır.



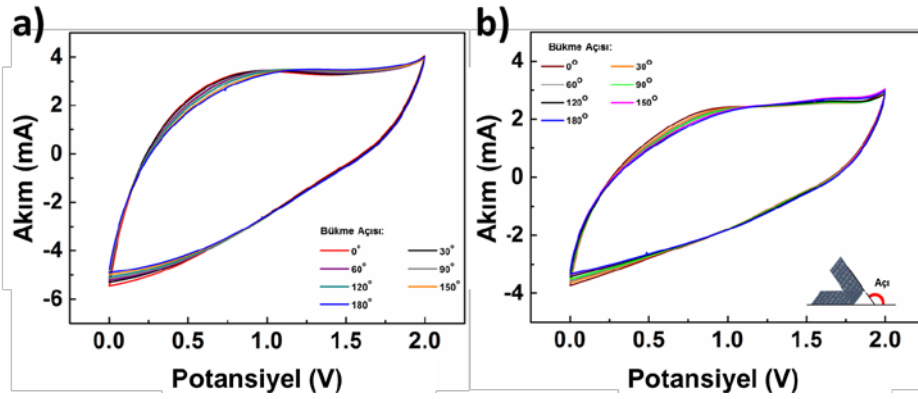
Şekil 41. Kumaş üzerinde üçlü nanokompozit elektrotların dönüşümlü voltametri ölçümleri (Tarama Hızı: 20 mV/s).

PEDOT:PSS yada PANI iletken polimerlerini içeren üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları Şekil 42 (a) ve (b)' de yer almaktadır. Nanokompozit süperkapasitörler yüksek tarama hızlarında da kapasitans özelliği göstermektedir. Yüksek tarama hızlarında ideal kapasitör şeklinden sapmalar cihazın iç direncinden kaynaklanmaktadır. Tarama hızı arttıkça elektrot aktif malzemelerinin kapasitans özelliklerinde azalma görülmesi genel bir durumdur. Bu durum yüksek tarama hızlarında süperkapasitör cihazının elektrokimyasal tepkisinin reaksiyon dinamiğine göre yavaş kalması ve cihazın gerçek kapasitansını gösterememesinden kaynaklanmaktadır. PANI kaplı üçlü nanokompozit süperkapasitör cihazları PEDOT:PSS içeren cihazlara göre daha fazla yük depolamakta ve bu durum cihaz performansını artırmaktadır.



Şekil 42. Üçlü nanokompozit (a) $\text{MnO}_2/\text{TKNT}/\text{PANI}$, (b) $\text{MnO}_2/\text{TKNT}/\text{PEDOT:PSS}$ süperkapasitör cihazlarının farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları.

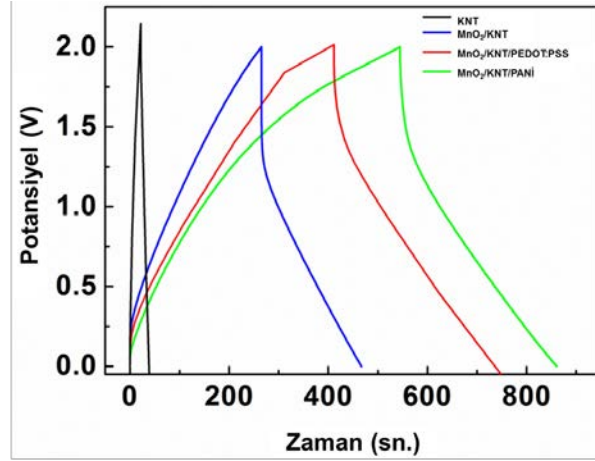
Üretilen kumaş temelli üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin fonksiyonel ve mekanik uyumu bükme testleri ile incelenmiştir. Süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri bükme testleri (bükme açısı: 0° ve 180° arasında) sırasında yapılmış ve sonuçları Şekil 43' te yer almaktadır. Kumaş temelli süperkapasitörler tekrar tekrar bükülerek test edilmiştir. Kumaş altlıklar doğal esnekliklerini korumaktadır ve süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Mekanik bükme hareketinin jel elektrolitin iyon taşımada ciddi bir etkisi olmadığı ve elektrot aktif malzemesi ile jel elektrolit arayüzünde bir sorun oluşturmadığı görülmüştür. Bu durum TDKNT ve iletken polimerin yüksek esneklikleri sayesinde olmuştur. Bükme testleri sırasındaki küçük sapmalar kontak noktalarının ve elektrotların hareket etmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 43. Üçlü nanokompozit (a) $MnO_2/TKNT/PANI$ ve (b) $MnO_2/TKNT/PEDOT:PSS$ süperkapasitör cihazlarının farklı bükme açılarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları (Tarama Hızı: 20 mV/s).

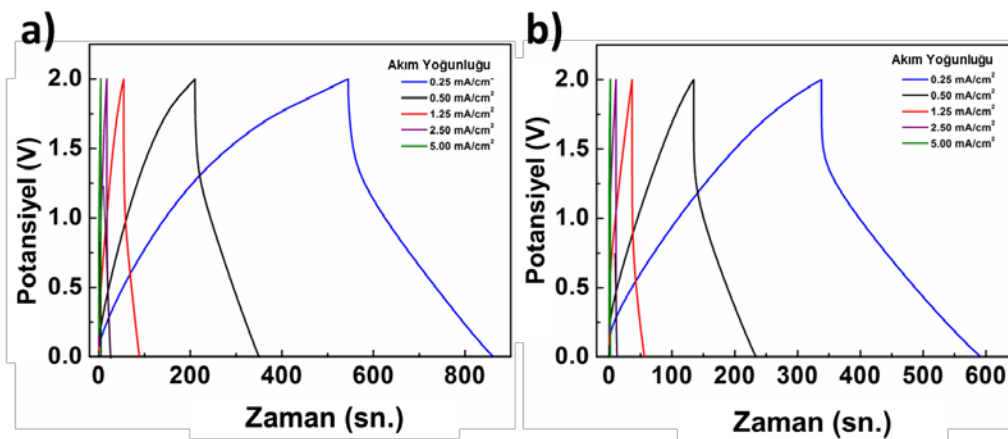
Süperkapasitörlerin galvanostatik yük doldurma boşaltma özellikleri 1 A/g akım yoğunluğunda ölçülmüştür ve sonuçlar Şekil 44' te yer almaktadır. Kumaş temelli TDKNT süperkapasitör cihazları 20 saniyede elektriksel yükünü boşaltmakta ve bu süre MnO_2 eklenmesi ile en az 10 kat artmaktadır. İletken polimerlerin süperkapasitör cihazlarına entegrasyonu ile yük boşaltma süreleri $MnO_2/TKNT/PANI$ süperkapasitör cihazı için 320 saniye ve $MnO_2/TKNT/PEDOT:PSS$ süperkapasitör cihazları için 340 saniye olarak ölçülmüştür. Sadece TDKNT içeren süperkapasitörler düşük iç direnç ve çift tabaka kapasitans nedeniyle simetrik doldurma boşaltma grafiğine sahiptir. Yük doldurma boşaltma kapasitesinde nanokompozit oluşumu ile ciddi bir kapasitans artışı elde edilmiştir. KNT süperkapasitörlerin karakteristik özellikleri MnO_2 ve iletken polimer ile psödokapasitansa dönüştüğü daha önce belirtilmiştir. $MnO_2/TKNT$, $MnO_2/KNT/PEDOT:PSS$ ve $MnO_2/KNT/PANI$ üçlü nanokompozit elektrotlar yüksek psödokapasitans özelliği göstermektedir. Ölçümler sırasında gözlenen iç

direnç, elektrot direnci, elektrolit direnci ve elektrot-elektrolit arayüzündeki direncin toplamından kaynaklanan seri dirençten kaynaklanmaktadır.



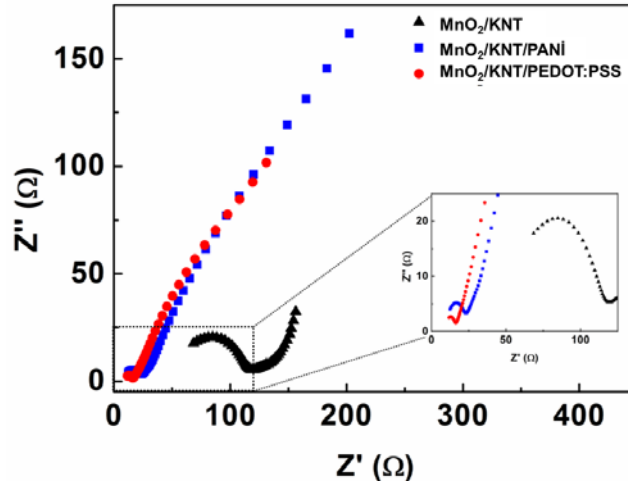
Şekil 44. Üretilen üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin 1 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik yük doldurma boşaltma grafikleri.

Galvanostatik yük doldurma boşaltma karakteristikleri farklı akım yoğunluklarında ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 45' te verilmiştir. Üretilen süperkapasitörlerin yük boşaltma grafikleri uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür ve benzer grafik şekilleri farklı akım yoğunluklarında da elde edilmiştir. Daldırma/kurutma yöntemi ile elektrot aktif malzemesi kaplanan elektrotlar kumaş yüzeylerinde ince tabaka halindedir. Kumaş fiberlerinin jel elektroliti tamamen emmesi ve elektrolit iyonlarının bütün aktif katmanlara erişebilmesi yüksek akım toplanabilmesini sağlamaktadır.



Şekil 45. Üretilen (a) MnO₂/TKNT/PANI, (b) MnO₂/TKNT/PEDOT:PSS üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik yük doldurma boşaltma grafikleri.

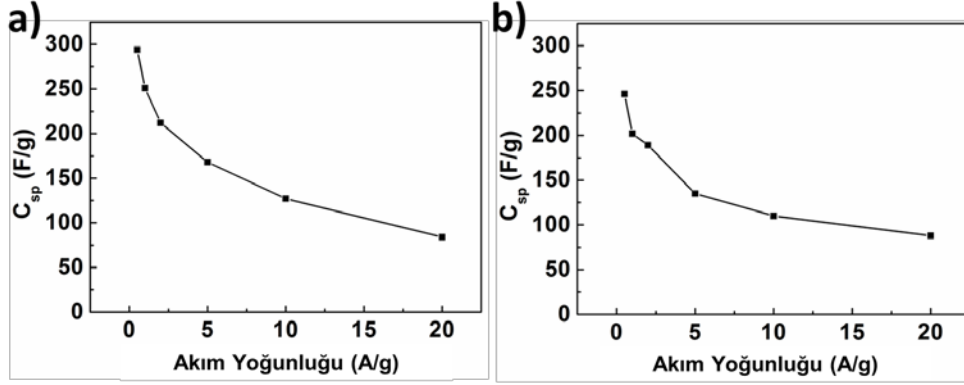
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi kumaş temelli üçlü nanokompozit süperkapasitör cihazlarının elektrokimyasal davranışlarının detaylı açıklanabilmesi için yapılmıştır. Şekil 46' da süperkapasitörlerin Nyquist grafiği 0 V' da ve 50 kHz ile 50 mHz frekans aralığında verilmiştir. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal empedans karakteristikleri 10 mV AC potansiyel genliği uygulanarak yapılmıştır. Tüm süperkapasitör cihazları yüksek frekans bölgesinde yarım empedans halkasına sahiptir. Bu yarım halka elektrot-elektrolit arayüzündeki işlemlerden ötürüdür. Elektrot-elektrolit ara yüzündeki yük değişimi paralel çift tabaka kapasitansına ve yük transfer direncine sebep olmaktadır. Grafiklerin düşük frekans bölgesinde yükselen grafiğin eğimi nanokompozitlerin psödokapasitansından kaynaklanmaktadır. Üçlü nanokompozit cihazları MnO_2 /TDKNT nanokompozit süperkapasitör cihazlarından daha düşük iç dirence ve daha yüksek psödokapasitansa sahiptir. Nyquist grafiğinden açıkça görüldüğü üzere iletken polimerler hem iç direnci düşürecek hem de psödokapasitansı artıracak sinerji ve tamamlayıcı etki yaratmaktadır.



Şekil 46. Üretilen üçlü nanokompozit süperkapasitör cihazlarının 50 kHz - 50 mHz frekans aralığındaki Nyquist grafikleri.

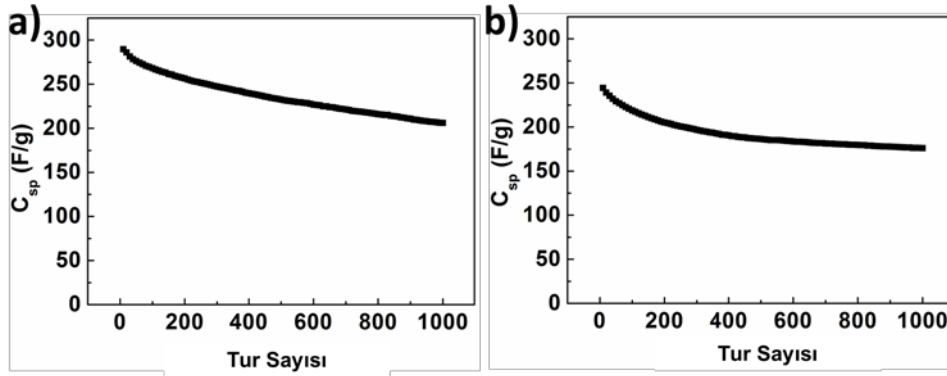
Üretilen süperkapasitör cihazlarının spesifik kapasitansları galvanostatik yük doldurma boşaltma grafiklerinden hesaplanmıştır. Üçlü nanokompozit süperkapasitör cihazlarının spesifik kapasitansları akım yoğunluğuna bağlı olarak Şekil 47' de yer almaktadır. Spesifik kapasitanslar 1 A/g akım yoğunluğunda MnO_2 /TDKNT/PANI için 294 F/g ve MnO_2 /TDKNT/PEDOT:PSS süperkapasitörleri için 246 F/g olarak hesaplanmıştır. TDKNT'lerin spesifik kapasitansı MnO_2 ve iletken polimerlerin homojen bir şekilde kumaş fiberlerinin üzerine kaplaması ve nanokompozit oluşturması ile artırılmıştır. Kumaş temelli üçlü nanokompozit süperkapasitörler TDKNT ve MnO_2 /TDKNT süperkapasitör cihazlara göre daha yüksek kapasitans değerine sahiptir. Akım yoğunluğu 1 A/g'dan 20 A/g' a artırıldığında

MnO₂/TDKNT/PANI için spesifik kapasitans 294 F/g' dan 84 F/g' a düşmektedir. Benzer bir azalış aynı şartlar altında 246 F/g' dan 88 F/g' a MnO₂/TDKNT/PEDOT:PSS süperkapasitör cihazları için elde edilmiştir. Bu azalışın sebebi yüksek akım yoğunluklarında yavaş işlemlerin ölçüm kinetiğinde direnç oluşturması ve elektrolit iyonları ile elektrot aktif malzeme arasında yük transferini engellemesidir.



Şekil 47. Üretilen (a) MnO₂/TDKNT/PANI, (b) MnO₂/TDKNT/PEDOT:PSS üçlü nanokompozit süperkapasitörler için spesifik kapasitansın akım yoğunluğuna bağlı değişimi grafikleri.

Süperkapasitör cihazlarının kapasite korunumu (kullanım ömrü) ölçümleri için üretilen cihazlar 1000 defa doldurulup boşaltılmıştır. Şekil 48' de görüldüğü üzere cihazların kapasite korunum oranları 1000 galvanostatik yük doldurma boşaltma döngüsü sonunda MnO₂/TDKNT/PANI için %72 ve MnO₂/TDKNT/PEDOT:PSS için %74 olarak ölçülmüştür. Performans kaybı, oda şartlarında iletken polimerin zarar görmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 48. Üretilen (a) MnO₂/TDKNT/PANI, (b) MnO₂/TDKNT/PEDOT:PSS üçlü nanokompozit süperkapasitörlerin tur sayısına bağlı olarak doldurma boşaltma döngüsü ve kapasite korunumu grafikleri.

Üretilen MnO_2 /TDKNT/PANI süperkapasitör cihazlarının enerji ve güç yoğunluğu 746,5 W/kg ve 66,4 Wh/kg olarak ölçülmüştür. MnO_2 /TDKNT/PEDOT:PSS süperkapasitör cihazları için ise bu değerler 640,5 W/kg ve 60,2 Wh/kg olarak ölçülmüştür.

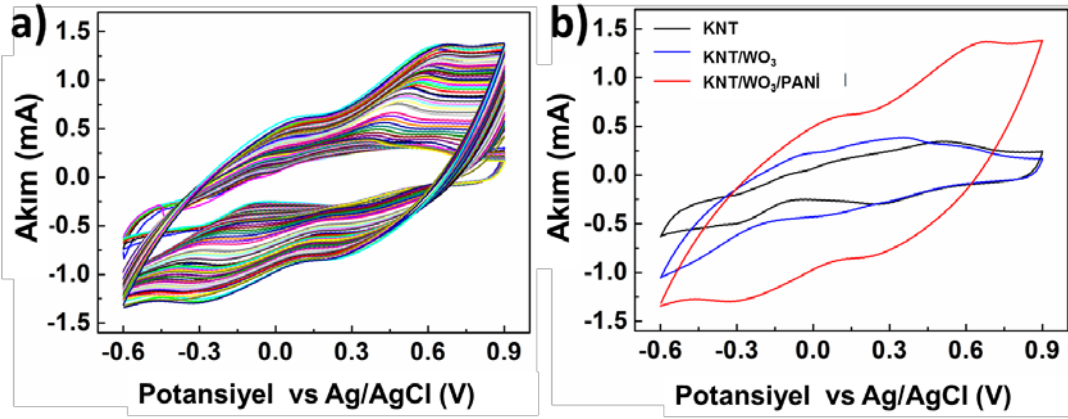
4.2.3 TDKNT/ WO_3 /PANI Üçlü Kompozit Süperkapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

İrdelenen bir diğer üçlü nanokompozit yapısı tungsten oksit (WO_3) içermektedir. Bu amaçla TDKNT ince filmler cam altlıklar üzerine vakum filtrasyon yöntemi ile kaplanarak hazırlanmış ve hazırlanan TDKNT ince film elektrotlar filtre kağıdı ve yüzey etken madde artıklarından arındırılmak için 3 saat derişik nitrik asitte bekletilmiştir.

Elektrokaplama yöntemi ile TDKNT ince film elektrotlar üzerine WO_3 /PANI nanokompoziti kaplanmıştır. İşlem dönüşümlü voltametri ile -0,6 V ve 0,9 V aralığında 50 mV/s tarama hızında 105 tur yapılmıştır. Elektrokaplama için kullanılan çözeltideki sülfürik asit konsantrasyonu 0,25 M, sodyum tungstat dihidrat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) tuzu 15 mM' dir. Elektrokaplama işleminde 5. turda $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ve 55. turda da anilin monomeri eklenmiştir.

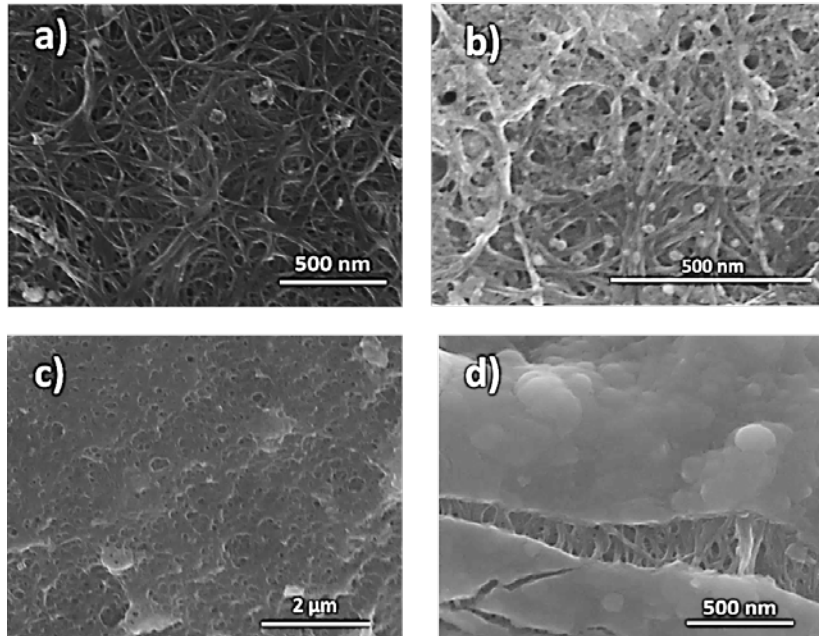
Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot konfigürasyonunda yapılmıştır. Ag/AgCl referans elektrot ve platin tel karşıt elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için elektrolit çözeltisi olarak propilen karbonat (PC) içerisinde 0,1 M lityum perklorat ($LiClO_4$) çözeltisi kullanılmıştır.

Vakum filtrasyon yöntemi ile hazırlanmış TDKNT ince film elektrotların elektrokaplama yöntemi ile WO_3 ve PANI kaplanması sırasında alınan dönüşümlü voltametri ölçümleri Şekil 49' da yer almaktadır. Üçlü nanokompozit film oluşumu indirgenme yükseltgenme piklerindeki değişimden anlaşılmaktadır. Piklerin yüksekliğindeki artış iletken TDKNT ince film yüzeyinde kademeli olarak WO_3 ve PANI kaplanmasını göstermektedir. İnce filmlerin gözenekli yapısı WO_3 ve PANI kaplamalarının TDKNT yüzeylerine erişimini sağlamaktadır.



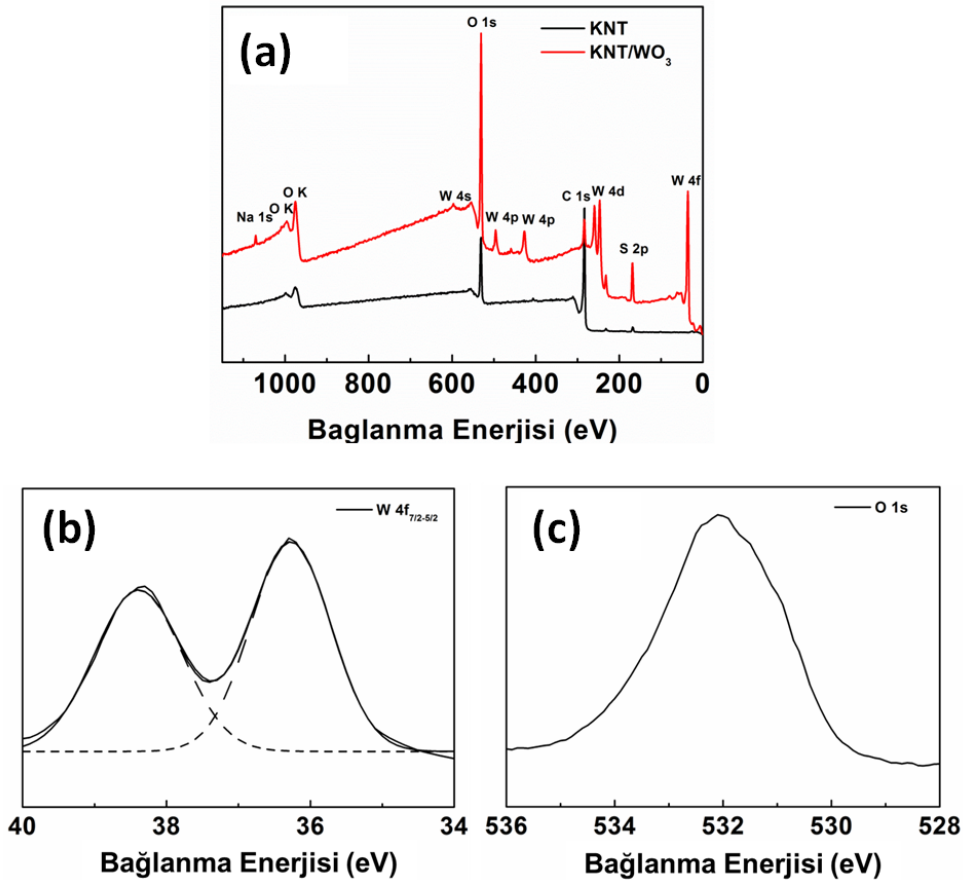
Şekil 49. Dönüşümlü voltametri ile TDKNT ince film üzerine WO_3/PANI elektrokaplama. (a) 1-105 tur, (b) 1 nci, 55 nci ve 105 nci elektrokaplama grafiği (Tarama Hızı: 50 mV/s).

Elektrokaplama sonrası TDKNT, TDKNT/ WO_3 ve TDKNT/ WO_3/PANI ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 50 (a) - (d)' de verilmiştir. Metal oksit tabakasının ince kaplanması elektrolit iyonlarının erişimi için önemlidir. İletken polimer sadece TDKNT/ WO_3 açıklıklarını kaplamamakta aynı zamanda kompozit filmin de üstünü örtmektedir. En üstteki PANI katmanı üçlü nanokompozit filmin iletkenliğini artırmakta ve yorgan gibi örterek metal oksitin dökülmesini engellemektedir.



Şekil 50. Hazırlanan (a) TDKNT, (b) TDKNT/ WO_3 , (c) TDKNT/ WO_3/PANI ve (d) TDKNT/ WO_3/PANI (yüksek büyütmede) elektrotların SEM görüntüleri.

XPS yüzey ölçümleri WO_3 ' ün kimyasal durumunu doğrulamak için yapılmıştır. W (4f) ve O (1s) spectrum bölgeleri yüksek çözünürlükte nitel element analizi için taranmıştır. Bağlanma enerjileri ve yük düzeltmeleri 284.5 eV' daki C (1s) çizgisi referans alınarak yapılmıştır. Elektrokaplama yöntemi sonrasında elde edilen TDKNT/ WO_3 ikili nanokompozitin genel XPS spektrası Şekil 51 (a)' da görülmektedir. Karşılaştırma amaçlı TDKNT' ler için de spektra sunulmuştur. Tablo 3' te W (4f) ve O (1s) için bağlanma enerjileri ve tam genişlik yarım maksimum (FWHM) eşleşme parametreleri yer almaktadır. Genel taramadaki pikler numunedeki C, W, O varlığını doğrulamaktadır. Sodyum (Na) sinyali altlık olarak kullanılan soda-lime silika camdan, sülfür (S) sinyali de TDKNT ince filmlerin üretimi için kullanılan yüzey etken maddeden gelmektedir. Şekil 51 (b) ve (c)' de sırasıyla WO_3 ' in W (4f) ve O (1s) detaylı bölgesel spektrumları görülmektedir. Şekil 51 (b)' ye göre kuvvetli orbital spin eşleşmesi nedeniyle W (4f) sinyali W 4f_{7/2} (36.3 eV) ve W 4f_{5/2} (38.3 eV) olmak üzere iki pike ayrılmaktadır ve bu pikler WO_3 ' teki tungstenin W(VI) yükseltgenme basamağına ait olduğunu ispatlamaktadır. 532.1 eV'daki XPS O (1s) spektrumu da şekil itibari ile WO_3 yapısı ile örtüşmektedir.

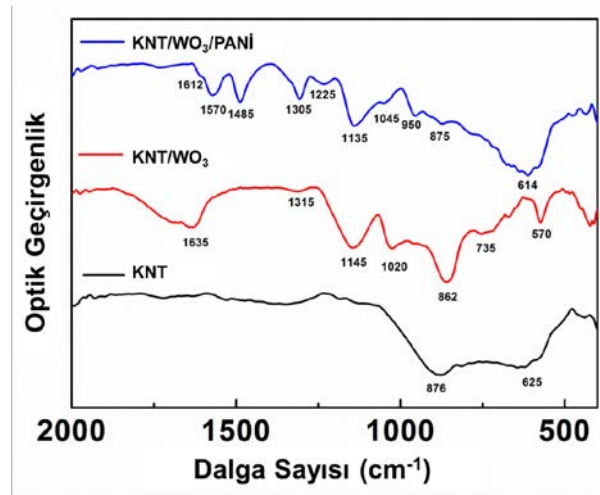


Şekil 51. (a) Genel, (b) W (4f) ve (c) O (1s) yüksek çözünürlükte bölgesel XPS spektrumları.

Tablo 3. WO₃' ün XPS spektrumundan elde edilen değerler.

Bileşik	W 4f _{7/2-5/2} Bağlanma Enerjisi (eV)	W 4f Tam Genişlik Yarım Yükseklik (eV)	O 1s Bağlanma Enerjisi (eV)	O 1s Tam Genişlik Yarım Yükseklik (eV)
WO ₃	36.3-38.3	1.60-.126	532.1	2.66

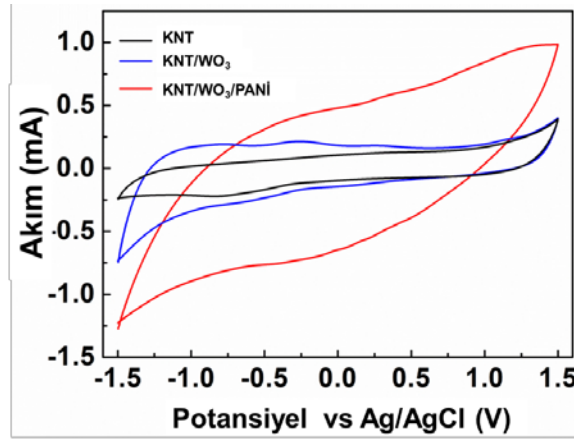
Elektrokaplama yöntemi sonrasında elde edilen TDKNT/WO₃/PANI üçlü nanokompozitlerin kimyasal yapı analizi FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ise Bruker IFS 66/S model spektrometre kullanılarak ATR modunda yapılmıştır. Şekil 52' de TDKNT, TDKNT/WO₃ ve TDKNT/WO₃/PANI ince filmlerin 2000 - 400 cm⁻¹ spektrum bölgesinde FTIR analiz sonuçları görülmektedir. TDKNT ince film spektrumu karşılaştırma amaçlı verilmiştir. TDKNT/WO₃ nanokompozit filmin spektrumundaki absorpsiyon bantları; 570 (W-O germe titreşimi), 735-862 (W-O-W germe titreşimi), 1145 (C-H germe titreşimi) ve 1635 cm⁻¹ (δ(H₂O) düzlemsel bükme titreşimi). TDKNT/WO₃/PANI nanokompozit film FTIR spektrumunda 614 (W-O germe titreşimi), 875 (W-O-W germe titreşimi), 1570 (N=Q=N quinoid halkası germe titreşimi), 1485 (N-B-N benzenoid halkası germe titreşimi), 1305 (C-N germe titreşimi), 1225 (C=N germe titreşimi), 1135 (C-H germe titreşimi), and 1612 cm⁻¹ (δ(H₂O) düzlemsel bükme titreşimi) bantları elde edilmiştir. XPS ve FTIR sonuçları elektrokaplama yöntemiyle TDKNT ince filmlerin üzerinde üçlü nanokompozitlerin başarı ile üretildiğini ispatlar niteliktedir.



Şekil 52. Üretilen TDKNT, TDKNT/WO₃ ve TDKNT/WO₃/PANI ince filmlerin FTIR spektralleri.

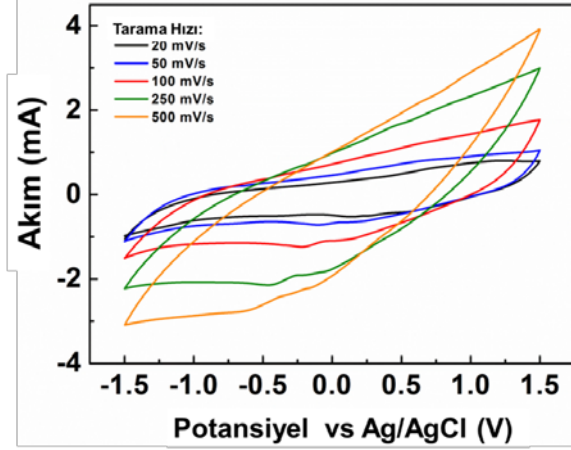
Üretilen süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri -1,5 V ve +1,5 V potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 53' te hazırlanan elektrotların gelişimi dönüşümlü voltametri ölçümleri ile görülmektedir. TDKNT ince filmler, yüksek

iletkenlikleri dolayısıyla ilave akım toplayıcı kullanımını ortadan kaldırmakta ve aynı zamanda elektrot aktif malzemesi olarak görev yapmaktadır. Redoks reaksiyonları nedeniyle TDKNT/ WO_3 nanokompozit ince filmler, sadece TDKNT içeren elektrotlara göre daha fazla yük depolamaktadır. Bu durum TDKNT/ WO_3 nanokompozit elektrotlarda kapasitans karakteristiğinin temel olarak psödokapasitans kaynaklı olduğunu göstermektedir. Negatif potansiyel bölgesinde daha geniş alana sahip olması WO_3 nanoparçacıklarının negatif elektrotlarda kullanılmak için uygun bir elektrot aktif malzemesi olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan PANI pozitif elektrotlarda kullanılmak için daha uygundur. Geniş CV grafiği ve redoks piklerinin bileşimi WO_3 ve PANI arasında verici alıcı (donor-acceptor) çifti oluşması sayesinde. TDKNT/ WO_3 /PANI kompozit film yapısı sinerji yaratarak ve tamamlayıcı etki göstererek bireysel olumsuzlukları ortadan kaldırmaktadır.



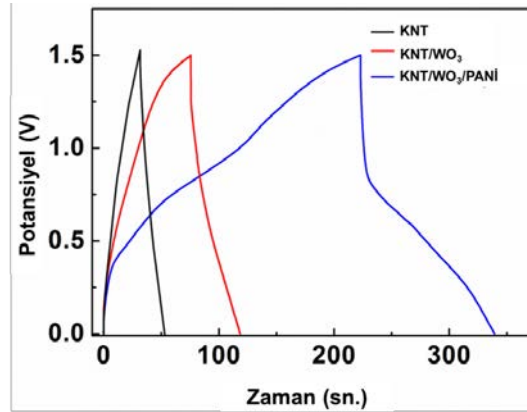
Şekil 53. Üretilen TDKNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının 0,1 M $LiClO_4$ + PC çözeltisindeki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları (Tarama Hızı: 20 mV/s).

Üretilen üçlü nanokompozit elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları Şekil 54' te yer almaktadır. Bu sonuçlar nanokompozit yapının artan tarama hızlarında da yüksek depolama kapasitesi gösterdiğini ortaya koymaktadır.



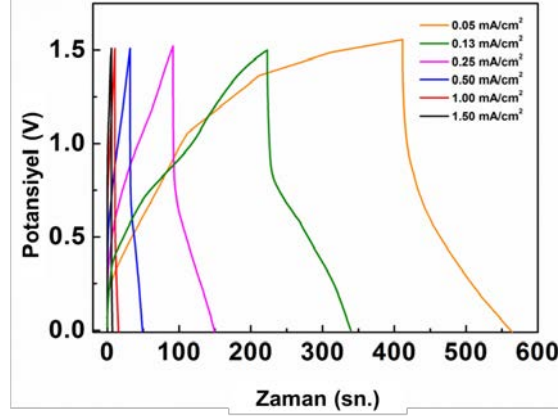
Şekil 54. Üretilen üçlü nanokompozit TDKNT/WO₃/PANI elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları.

Üretilen elektrotların galvanostatik yük doldurma boşaltma karakteristikleri 0,13 mA/cm² akım yoğunluğunda test edilmiştir ve sonuçlar Şekil 55' te yer almaktadır. Nanokompozit yapı oluşumu ile yük depolama kapasitesinde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. TDKNT filmlerin karakteristik yük depolama biçiminin WO₃ ve PANI varlığında psödokapasitansa kaydığı daha önce belirtilmiştir. Ölçümler sırasında gözlemlenen iç direnç düşmesi ise elektrot direnci, elektrolit direnci ve elektrot-elektrolit temas direncinden kaynaklanan eş seri direnç nedeniyledir.



Şekil 55. Üretilen TDKNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının 0,13 mA/cm² akım yoğunluğundaki galvanostatik yük doldurma-boşaltma ölçüm sonuçları.

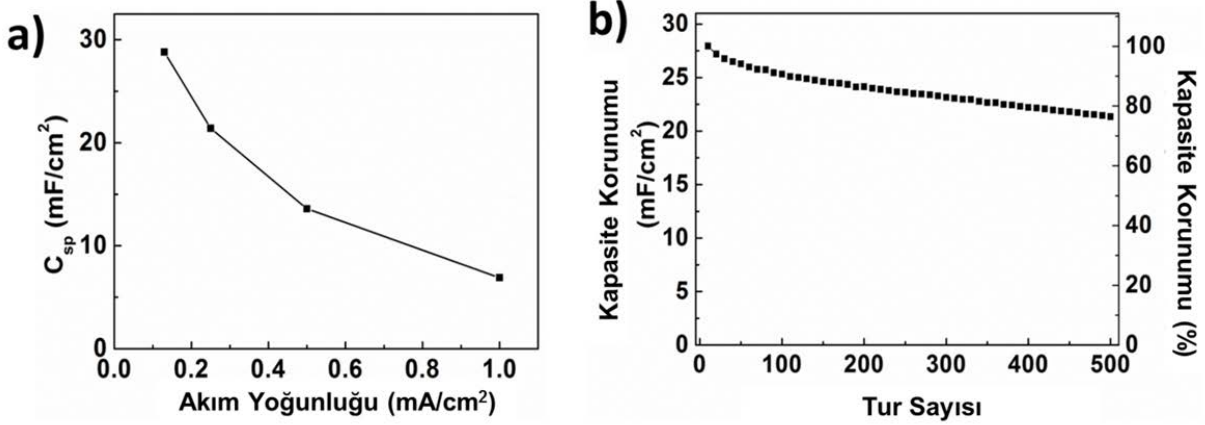
Galvanostatik yük doldurma boşaltma karakteristikleri farklı akım yoğunlukları kullanılarak da test edilmiştir ve sonuçlar Şekil 56' da yer almaktadır. Uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak süperkapasitör yük boşaltma grafiği eğimi değişmektedir. Benzer grafikler farklı akım yoğunluklarında da elde edilmiştir.



Şekil 56. Üretilen üçlü TDKNT/WO₃/PANI nanokompozit elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik yük doldurma-boşaltma ölçümleri sonucu.

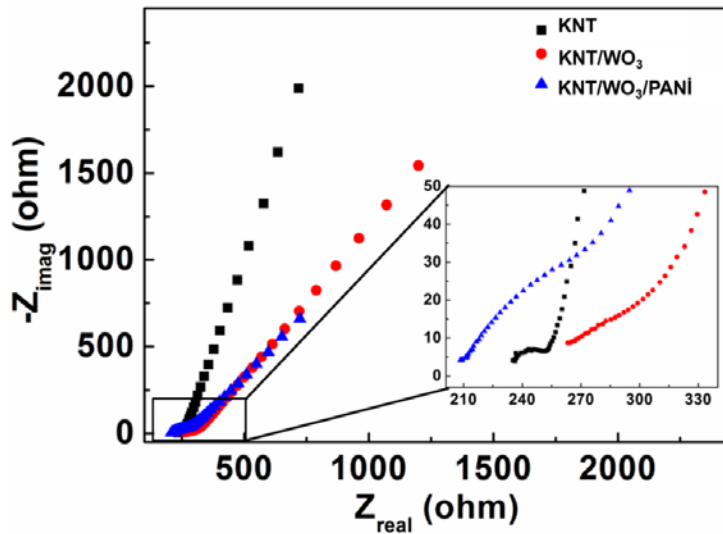
Süperkapasitörlerin spesifik kapasitansları galvanostatik yük doldurma boşaltma grafiklerinden hesaplanmıştır. Bu değer, nanokompozit elektrotlar için 0,13 mA/cm² akım yoğunluğunda 28,4 mF/cm² olarak hesaplanmıştır. TDKNT/WO₃/PANI nanokompozit elektrotlar için elde edilen bu değer literatürdeki benzer çalışmalara göre daha yüksek akım yoğunluğu uygulanmasına rağmen daha iyidir. Şekil 57 (a)' da üçlü nanokompozit elektrotlar için akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerinin azalması olağan bir durumdur ve bu durum yüksek akım yoğunluklarında elektrolit iyonlarının polarizasyonunun göreceli olarak yavaş kalmasından kaynaklanmaktadır. Akım yoğunluğu 0,13 mA/cm² den 1 mA/cm² ye çıkarıldığında spesifik kapasitans değeri 28,4 mF/cm² dan 6,9 mF/cm² ye düşmektedir. Akım yoğunluğu 8 kat artmasına rağmen spesifik kapasitans sadece 4 kat azalmıştır.

TDKNT' lerin spesifik kapasitansı WO₃ ve PANI' nin TDKNT' lerin üzerinde homojen kaplanması ile artırılmıştır. Üçlü nanokompozit filmler, TDKNT filmler ve literatürdeki ikili nanokompozit benzerlerine göre daha yüksek kapasitans değerine sahiptir. Kapasite korunumu (kullanım ömrü) süperkapasitör cihazlarının performanslarının değerlendirilmesinde önemli bir faktördür. Bu nedenle üretilen süperkapasitör cihazlarına 500 kez galvanostatik yük doldurma boşaltma testi uygulanmıştır ve sonuçları Şekil 57 (b)' de yer almaktadır. Sayısal olarak 500 doldurma boşaltma testi sonrasında kapasitenin % 77' si korunmaktadır. Kapasite kaybının temel nedeni PANI polimerinin ortam şartlarında bozunmasıdır. Üretilen süperkapasitör cihazlarının inert atmosfer altında saklanması ve test edilmesi ile bu değerler geliştirilebileceği öngörülmektedir.



Şekil 57. (a) Üretilen üçlü nanokompozit elektrotların akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve (b) kapasite korunumu grafiği.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi süperkapasitör cihazlarının elektrokimyasal özelliklerini test etmek için uygulanmıştır. Elektrokimyasal empedans karakteristikleri 10 mV AC potansiyel genliğinde, 50 kHz ve 50 mHz aralığında test edilmiştir. Şekil 58' de Nyquist grafiği yer almaktadır. Süperkapasitör cihazları yüksek frekans bölgesinde direnç gibi, düşük frekans bölgesinde ise kapasitör gibi davranmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki yarım çember elektrot-elektrolit arayüz etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler çift tabaka kapasitans ve yük transfer direncidir. TDKNT elektrotlarda bu yarım çember en küçükken, nanokompozitlerde çok geniş ve neredeyse belirsizdir. Düşük frekans bölgesinde yükselen düz çizgi ise psödokapasitans kaynaklıdır. Nyquist grafiğinde görüldüğü üzere üçlü nanokompozit yapı KNT ve ikili nanokompozite göre daha düşük dirence sahiptir.



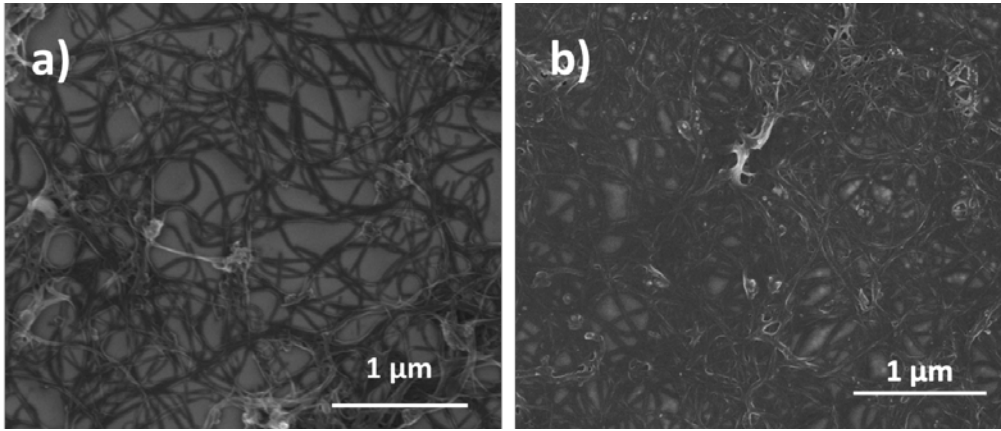
Şekil 58. Üretilen TDKNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının Nyquist grafiği.

4.2.4 Üçlü Nanokompozit İletken Polimer/ Titanyum Oksit/ Karbon Nanotüp İnce Film Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

İletken polimerler (İP) uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak farklı renklere sahip olmaktadır. Bu iletken polimerlerin şeffaf süperkapasitör cihazlarına entegre edilmesi, cihazların hem fiziksel hem de elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlayacak, akıllı cihazların üretimi için de bir örnek teşkil edecektir.

ODTÜ Kimya Bölümünde üretilen iletken polimer (Cevher, 2013) kloroformda 1 mg/ml yoğunluğa sahip olacak şekilde çözüldükten sonra sprey kaplama yöntemi ile daha önceden hazırlanan KNT ince filmlerin üzerine kaplanmıştır. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri üç elektrot konfigürasyonunda Gamry 3000 galvanostat/potensiostat kullanılarak -0,3 ve 1,5 V potansiyel aralığında yapılmıştır.

Üretilen süperkapasitör elektrotlarının SEM görüntüleri Şekil 59' da yer almaktadır. Cam altlık üzerinde homojen olarak dağılmış KNTler ve KNT/İP nanokompozitler, sırasıyla, Şekil 59 (a) ve (b)' de görülmektedir.



Şekil 59. (a) KNT ve (b) KNT/İP ince filmlerin üstten SEM görüntüsü.

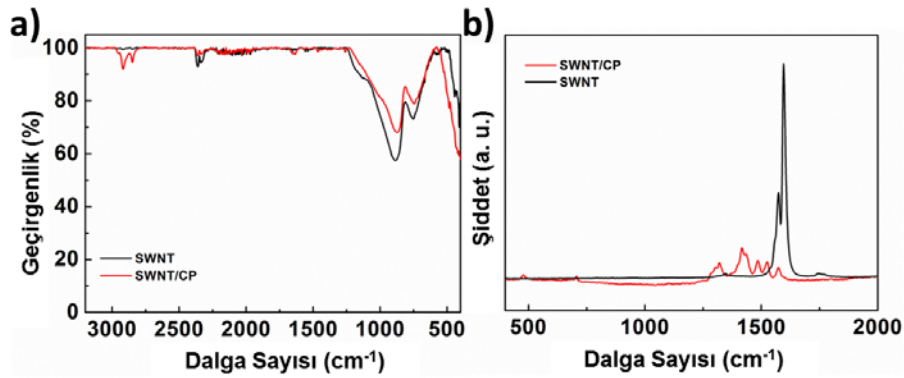
Bu çalışmada, KNT yoğunluğu sabit tutulmuş ve bu sayede üretilen elektrotların KNT yoğunluğuna bağlı olarak düzlemsel direnç ve optik geçirgenlik değişimlerinin en aza indirilmesi sağlanmıştır.

Elektrokromik süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri 0,1 M lityum perklorat (LiClO_4)-propilen karbonat (PC) organik elektrolit çözeltisi kullanılarak test edilmiştir. Kullanılan elektrolit çözeltisi yüksek iyon aktivitesi, geniş voltaj penceresi ve nanokompozit malzemeye zarar vermemesi nedeniyle özel olarak seçilmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin test aşamasında

organik elektrolit kullanımı nanokompozit elektrotların elektrokimyasal performansının korunmasını sağlamıştır. Ayrıca, yaygın olarak kullanılan sulu elektrolit yerine organik elektrolit kullanımı istenmeyen faradaik redoks reaksiyonları önlemekte ve daha geniş operasyonel potansiyel penceresi sağlamaktadır.

Üretilen KNT ve KNT/İP nanokompozit ince filmlerin yapısal analizi için FT-IR spektrometrisi uygulanmış ve 3500-400 cm^{-1} aralığındaki FT-IR spektrumları Şekil 60 (a)' da verilmiştir. KNT/İP nanokompozit spektrumdaki 2917 ve 2848 cm^{-1} bantları iletken polimerin doymuş alkil zincirindeki C-H gerilme hareketlerinden kaynaklanmaktadır. 1640 cm^{-1} bölgesindeki küçük pik benzotriazol gruplarındaki C=N ve C=C bağlarından kaynaklanmaktadır. 1260 cm^{-1} de yer alan pik ise iletken polimerin benzotriazol biriminde yer alan benzen halkasından kaynaklanmaktadır. KNT' lerin yapısında bulunan aromatik halkalar 882 ve 745 cm^{-1} bölgelerinde geniş piklere sebep olmaktadır.

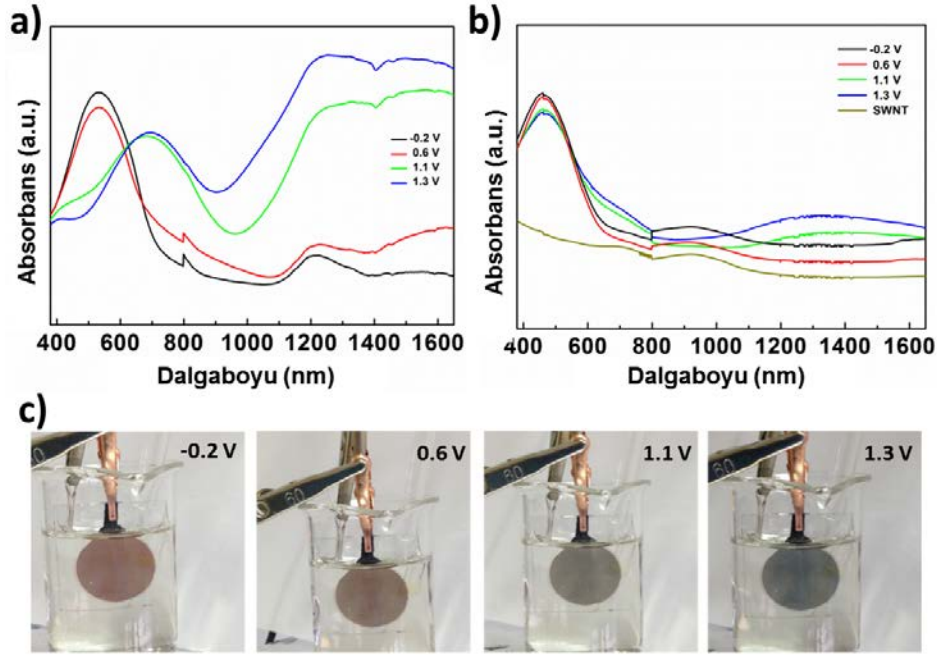
İletken polimerin detaylı yapısal analizi için Raman spektroskopisi uygulanmıştır. Şekil 60 (b)' de üretilen KNT ve KNT/İP nanokompozit ince filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. Fark edilen en büyük değişiklik KNT' lerin G-bantlarının (1575 ve 1595 cm^{-1}) KNT/İP nanokompozit filmlerinde baskılanmış olmasıdır. 1304, 1435 ve 1486 cm^{-1} bantlarında görülen pikler ditienotiofen gruplarındaki C=C bağlarının kolektif salınımından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1418 ve 1525 cm^{-1} bölgelerindeki pikler triazol biriminin titreşmesi ve benzotriazol halkalarının geriniminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 60. KNT ve KNT/İP nanokompozit filmlerin (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.

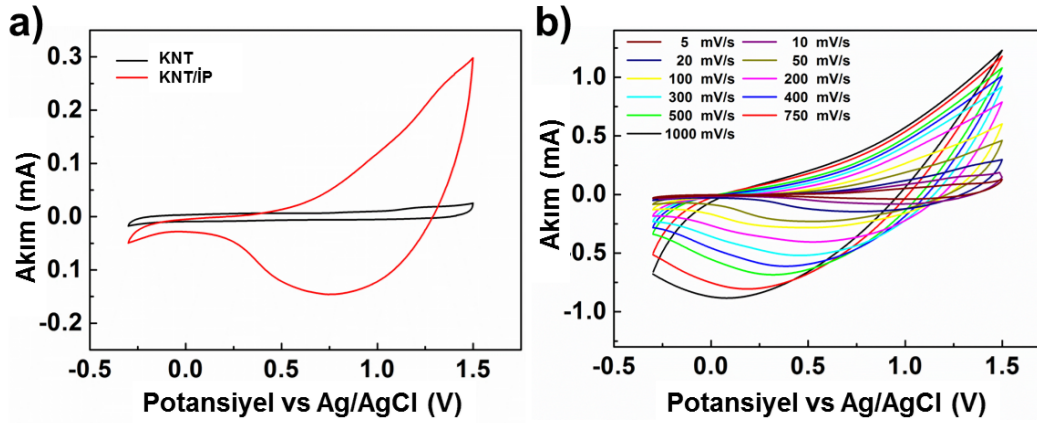
Üretilen KNT/İP nanokompozit elektrotların uygulanan potansiyel değerlerine bağlı optik emilim spektrumları ve fotoğrafları Şekil 61' de yer almaktadır. İP Şekil 61 (a)' da ticari olarak satılan indiyum kalay oksit (ITO) ince filmin üzerine kaplanmış ve farklı potansiyel değerleri

uygulanarak optik özelliklerindeki değişim gözlenmiştir. Şekil 61 (b)' de KNT/İP nanokompozit ince filmlerin farklı potansiyel değerlerindeki optik değişimleri görülmektedir. KNT/İP nanokompozit filmler -0,3 – 0,6 V (kırmızı-mor), 1,1 V (siyah) ve 1,3 V (mavi) potansiyel değerlerinde farklı renklere sahip olmaktadır. KNT ince filmlerin üzerine spreyle kaplama yöntemi ile kaplanan İP' nin optik emilim grafiği Şekil 61 (c)' de görülmektedir.



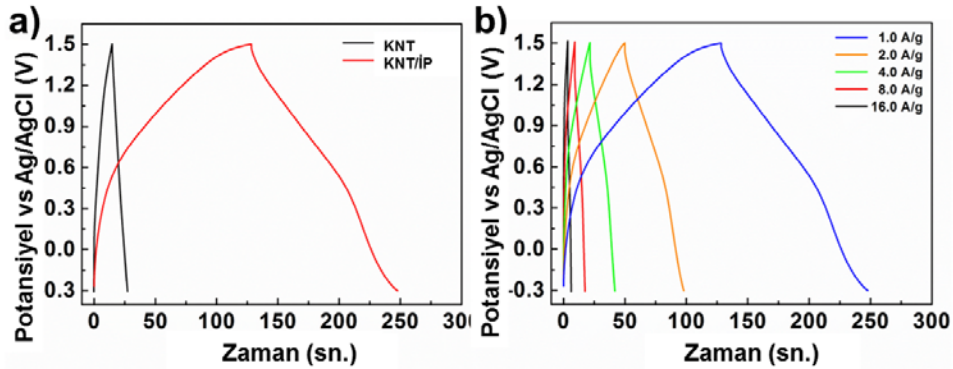
Şekil 61. (a) Ticari ITO ve (b) KNT ince filmlerin üzerinde voltaj bağımlı optik emilim grafiği. (c) KNT/İP nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının voltaj bağımlı renk dönüşümü fotoğrafları.

Elektrokromik süperkapasitör elektrotlarının dönüşümlü voltametri sonuçları Şekil 62 (a)' da yer almaktadır. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde KNT/İP nanokompozit elektrotların KNT elektrotlara göre daha yüksek akım toplama özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu özellik iletken polimerin faradaik redoks reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak KNT/İP nanokompozit elektrotları hem kapasitans özelliği göstermekte hem de farklı renklere sahip olmaktadır. Farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltametri ölçümleri Şekil 62 (b)' de görülmektedir. Düşük tarama hızlarında CV halkası pozitif bölgede daha geniş alana sahip iken yüksek tarama hızlarında bu alan negatif potansiyel bölgesinde gözlenmektedir. Dönüşümlü voltametri grafiklerindeki küçük ve geniş tepeler polimerin redoks reaksiyonlarından ve bunun sebep olduğu psödokapasitanstan kaynaklanmaktadır. Hazırlanan elektrokromik süperkapasitör elektrotları -0,3 ve 1.5 V aralığında istikrarlı bir şekilde çalışmaktadır.



Şekil 62. (a) KNT ve KNT/İP nanokompozit süperkapasitörlerin CV ölçümü ve (b) KNT/İP nanokompozit elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV ölçümü sonuçları.

KNT/İP nanokompozit elektrotlarının galvanostatik yük doldurma/boşaltma karakteristikleri 1 A/g akım yoğunluğunda ölçülmüştür ve sonuçlar Şekil 63 (a)' da yer almaktadır. KNT/İP nanokompozit ince filmlerin gözenekli yapısı nedeniyle elektrolit iyonları ince filmin içine difüz etmektedir. Ölçümler sırasında az miktarda iç direnç gözlenmiştir. Elektrot direnci, elektrolit direnci ve elektrot-elektrolit arasındaki temas direncinden kaynaklanan seri direnç toplam iç dirence sebep olmaktadır. Galvanostatik doldurma/boşaltma özellikleri farklı akım yoğunluklarında da ölçülmüştür ve Şekil 63 (b)' de yer almaktadır. Üretilen elektrokromik süperkapasitör elektrotlarının yük depolama özelliğinin uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğu ve benzer grafik şekillerinin farklı akım yoğunluklarında da elde edildiği görülmektedir.

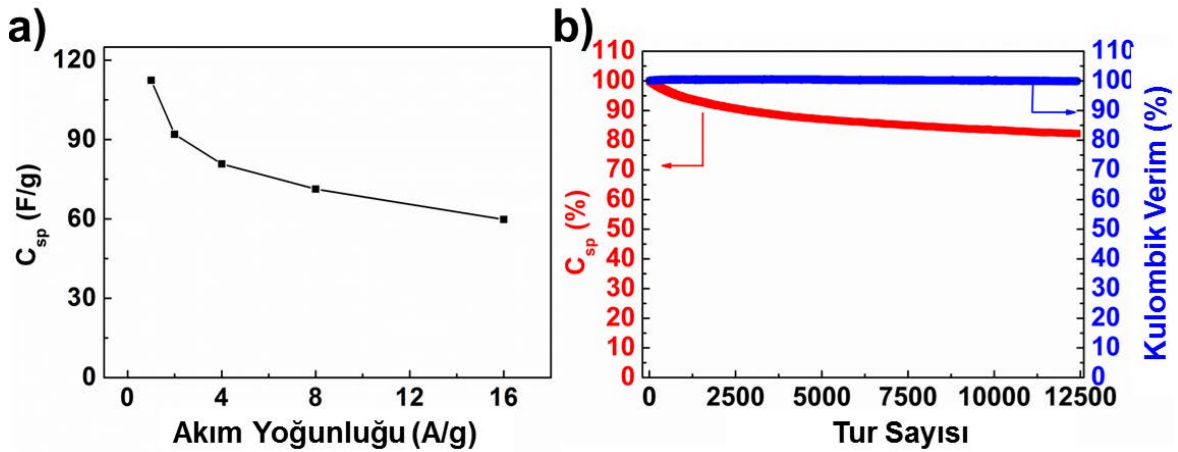


Şekil 63. Süperkapasitör elektrotlarının (a) 1,0 A/g akım yoğunluğunda ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki yük doldurma/boşaltma profili.

Süperkapasitör cihazlarının spesifik kapasitans değerleri galvanostatik yük doldurma boşaltma ölçümlerinden elde edilebilmektedir. Spesifik kapasitansın akım yoğunluğuna bağlı değişimi Şekil 64 (a)' da yer almaktadır. KNT/İP süperkapasitör elektrotlarının 1.0 A/g akım

yoğunluğunda hesaplanan spesifik kapasitans değeri 112.4 F/g olarak bulunmuştur. Bu değer KNT elektrotların spesifik kapasitans değeri (22.5 F/g) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Akım yoğunluğu 1 A/g' dan 16 A/g' a artırıldığında KNT/İP için spesifik kapasitans 112.4 F/g'dan 59.8 F/g'a düşmektedir (Şekil 64 (a)). Bu azalışın sebebi yüksek akım yoğunluklarında yavaş proseslerin ölçüm kineğitinde direnç oluşturması ve elektrolit iyonları ile elektrot aktif malzeme arasında yük transferini engellemesidir.

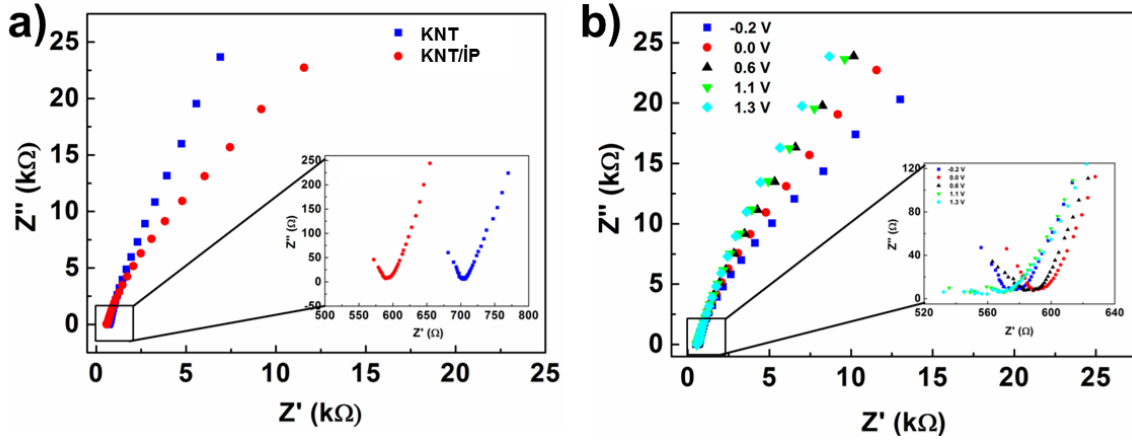
Süperkapasitör cihazlarının performanslarının belirlenmesinde kapasite korunumu önemli bir faktördür. Bu nedenle üretilen elektrokromik süperkapasitör elektrotlarına 12500 defa doldurma boşaltma testi uygulanmıştır. Şekil 64 (b)' de görüldüğü üzere spesifik kapasitans değerinde önemli bir azalma olmamıştır. Sayısal olarak ifade etmek gerekirse, 12500 doldurma boşaltma sonunda spesifik kapasitansın %82' si korunmuştur. Üretilen elektrokromik süperkapasitör cihazlarının kulombik verimlerinin doldurma boşaltma testine bağlı olarak değişimi Şekil 64 (b)' de görülmektedir. 12500 doldurma boşaltma sonucunda kulombik verim hemen hemen korunmuştur.



Şekil 64. (a) Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi ve (b) doldurma boşaltma döngüsü tur sayısına bağlı olarak kapasite korunumu grafiği.

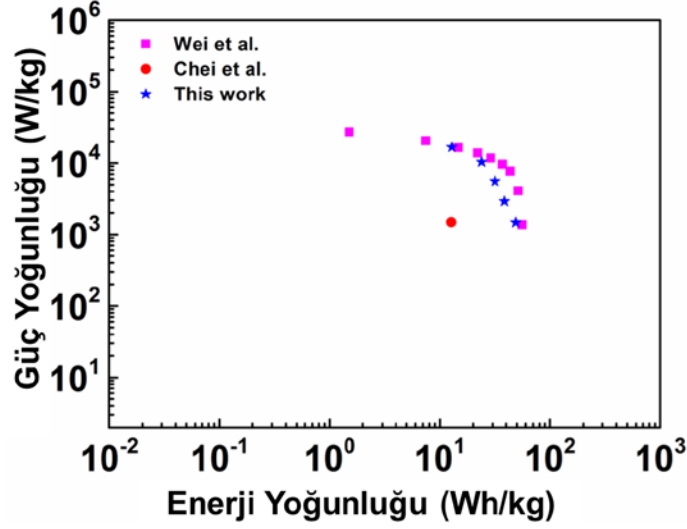
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi elektrokromik süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarının açıklanabilmesi için irdelenmiştir. Şekil 65 (a)' da KNT ve KNT/İP süperkapasitör elektrotlarının Nyquist grafiği 0 V' da ve 50 kHz ile 50 mHz frekans aralığında verilmiştir. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal empedans karakteristikleri 10 mV AC potansiyel genliği uygulanarak yapılmıştır. Düşük frekans bölgesindeki yükselen grafiğin eğimi nanokompozitlerin kapasitans özelliğinden kaynaklanmaktadır. Nanokompozit elektrotlar KNT elektrotlara göre daha düşük iç dirence ve daha yüksek psödokapasitansa sahiptir. Nyquist grafiğinden açıkça görüldüğü üzere iletken polimerler hem iç direnci düşürecek hem

de psödokapasitansı artıracak sinerji ve tamamlayıcı etki yaratmaktadır. Şekil 65 (b)' de KNT/İP nanokompozit elektrotlarına empedans ölçümleri öncesinde 60 saniye süre ile farklı DC potansiyel değerleri uygulanmış ve empedans ölçümüne etkisi incelenmiştir. Bu durum farklı potansiyel değerlerine sahip elektrotların elektriksel yük depolama özelliklerinin de değiştiğini göstermektedir. Başka bir ifade ile KNT/İP elektrokromik süperkapasitör elektrotları artan potansiyel değerine bağlı olarak daha fazla kapasitans değerine sahip olmaktadır.



Şekil 65. Üretilen süperkapasitör cihazlarının 50 kHz-50 mHz frekans aralığındaki (a) sabit ve (b) farklı DC ön potansiyel altında Nyquist grafikleri.

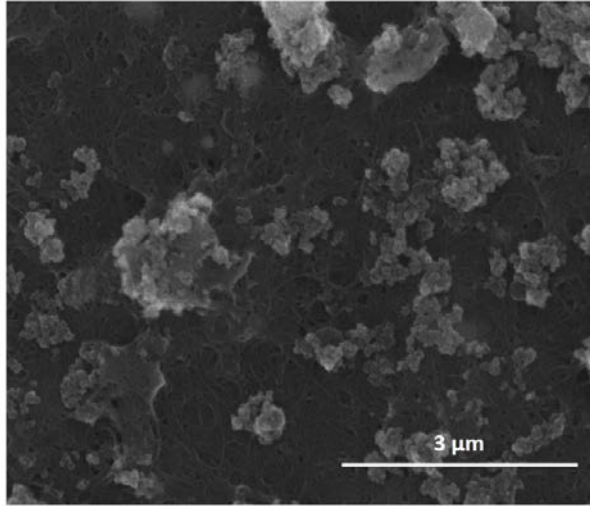
Üretilen süperkapasitör elektrotları için güç ve enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Nanokompozit süperkapasitör elektrotları için 12,9 Wh/kg enerji yoğunluğunda en yüksek güç yoğunluğu 16,6 kW/kg olarak elde edilmiş ve bu değer 48,9 Wh/kg enerji yoğunluğunda 1,5 kW/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler diğer elektrokromik süperkapasitör elektrotları ile karşılaştırılmıştır ve Şekil 66' daki Ragone grafiğinde yer almaktadır. Benzer elektrokromik süperkapasitör çalışmalarına göre üretilen süperkapasitör elektrotları nispeten iyi sonuçlara sahiptir.



Şekil 66. Üretilen süperkapasitör elektrotlarının ve literatürdeki diğer elektrokromik süperkapasitörlerin Ragone grafiği (Wei, 2012 ve Chen, 2014).

Sonrasında, KNT/İP ikili nanokompozit elektrot yapısına titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıklar (Degussa P25) entegre edilerek üçlü nanokompozit yapı elde edilmiştir. Yapıya eklenen TiO₂ nanoparçacıklar, İP' nin elektrokromik özelliklerinin korunmasını sağlamakla beraber elektrokimyasal özelliklerini de geliştirmiştir. Üçlü nanokompozit yapının üretiminde; KNT ince filmler cam altlıklar üzerine vakum filtrasyon yöntemi ile kaplanarak hazırlanmış ve hazırlanan KNT ince film elektrotlar filtre kağıdı ve yüzey etken madde artıklarından arındırılmak için 3 saat derişik nitrik asitte bekletilmiştir. Kloroform içerisinde çözülen İP ile birlikte TiO₂ nanoparçacıkları manyetik karıştırıcı üzerinde 2 saat kuvvetli bir şekilde karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti damlatma veya sprey kaplama yöntemleri ile KNT ince filmlerin üzerine homojen bir şekilde kaplanmıştır. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri üç-elektrot konfigürasyonunda incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler için elektrolit çözeltisi olarak 1 M lityum perklorat (LiClO₄) tuzu, propilen karbonat (PC) solvent içerisinde çözümlenerek hazırlanmıştır.

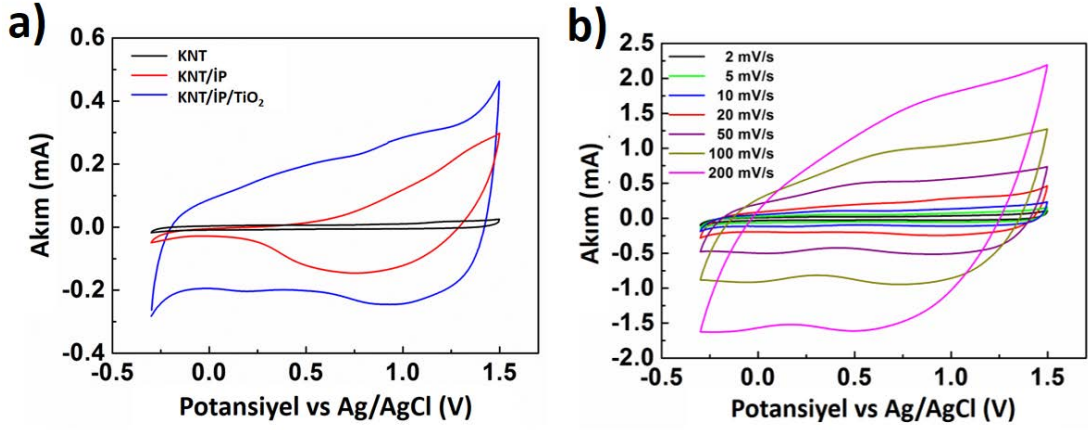
Üretilen KNT/İP/TiO₂ üçlü nanokompozit elektrotlarının SEM görüntüsü Şekil 67' de yer almaktadır. Cam altlık üzerinde yer yer topaklanmalar olsa da nispeten homojen olarak dağılmış TiO₂ nanoparçacıkları görülmektedir.



Şekil 67. Üretilen KNT/İP/TiO₂ üçlü nanokompozit elektrodun üstten SEM görüntüsü.

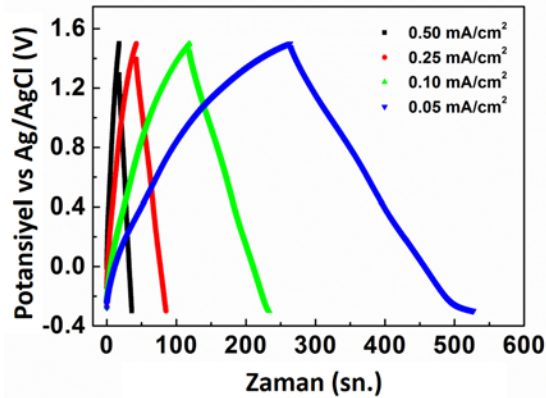
Üretilen süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri -0,3 ve +1,5 V potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 68 (a)' da hazırlanan elektrotların gelişimi dönüşümlü voltametri ölçümleri ile takip edilmiştir. KNT ince filmler, yüksek iletkenlikleri dolayısıyla ilave akım toplayıcı kullanımını ortadan kaldırmakta ve aynı zamanda elektrot aktif malzemesi olarak görev yapmaktadır. Hızlı ve tekrarlanabilir faradaik indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları nedeniyle KNT/İP nanokompozit ince filmler, sadece KNT içeren elektrotlara göre daha fazla yük depolamaktadır. İP ve TiO₂ nanoparçacıkları psödokapasitans özelliğine sahip malzemelerdir. İP ve TiO₂' in yapıya eklenmesi ile oluşan KNT/İP/TiO₂ üçlü nanokompozit elektrotların da kapasitans karakteristiğinin temel olarak psödokapasitans kaynaklı olacağı beklenmektedir. KNT/İP/TiO₂ üçlü nanokompozit yapı; yüksek iletkenliğe sahip KNT ve İP ile psödokapasitans özelliğine sahip İP ve TiO₂' nin sinerji yaratması ve de tamamlayıcı etki göstererek bireysel olumsuzlukları ortadan kaldırmasını sağlamaktadır.

Üretilen üçlü nanokompozit elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları Şekil 68 (b)' de yer almaktadır. Bu sonuçlar nanokompozit yapının artan tarama hızlarında da yüksek depolama kapasitesi gösterdiğini ve yüksek tarama hızlarında da iyon ve elektron aktarımında başarılı olduklarını ortaya koymaktadır.



Şekil 68. (a) Üretilen KNT, ikili ve üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının 1 M LiClO₄ + PC çözeltisindeki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları (Tarama Hızı: 20 mV/s). (b) KNT/IP/TiO₂ nanokompozit elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçları.

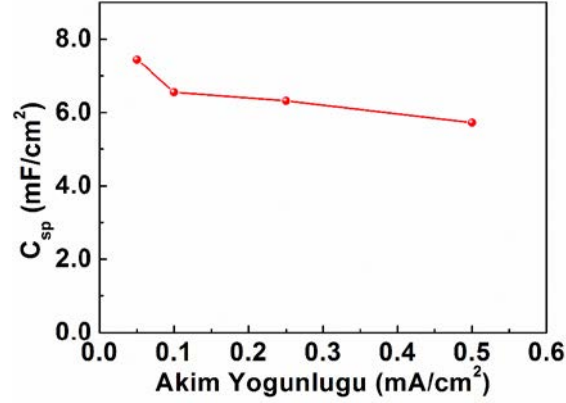
Üretilen üçlü nanokompozit elektrotların galvanostatik yük doldurma-boşaltma karakteristikleri farklı akım yoğunluklarında test edilmiştir ve sonuçlar Şekil 69' te yer almaktadır. Nanokompozit yapı oluşumu ile yük depolama kapasitesinde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak süperkapasitör yük boşaltma grafiği eğimi değişmektedir. Benzer grafikler farklı akım yoğunluklarında da elde edilmiştir. Ölçümler sırasında gözlemlenen iç direnç düşmesi ise elektrot direnci, elektrolit direnci ve elektrot-elektrolit temas direncinden kaynaklanan eş seri direnç nedeniyledir.



Şekil 69. Üretilen üçlü KNT/IP/TiO₂ nanokompozit elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik yük doldurma-boşaltma ölçümü sonucu.

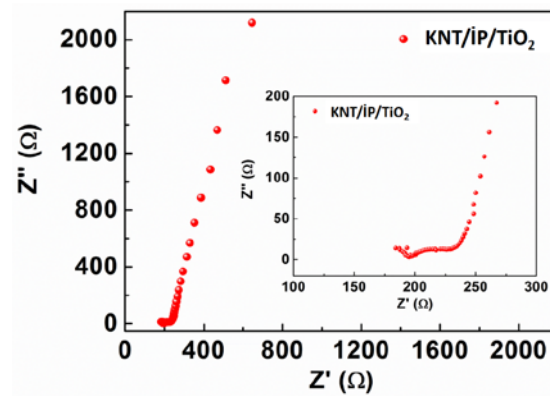
Süperkapasitörlerin spesifik kapasitansları galvanostatik yük doldurma boşaltma grafiklerinden hesaplanmıştır. Bu değer, üçlü nanokompozit elektrotlar için 0,05 mA/cm² akım yoğunluğunda 7,45 mF/cm² olarak hesaplanmıştır. Şekil 70' te üçlü nanokompozit elektrotlar için akım

yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerinin azalması olağan bir durumdur ve bu durum yüksek akım yoğunluklarında elektrolit iyonlarının polarizasyonunun göreceli olarak yavaş kalmasından kaynaklanmaktadır. Akım yoğunluğu $0,05 \text{ mA/cm}^2$ den $0,50 \text{ mA/cm}^2$ ye çıkarıldığında spesifik kapasitans değeri $7,45 \text{ mF/cm}^2$ den $5,73 \text{ mF/cm}^2$ ye düşmektedir. Akım yoğunluğu 10 kat artmasına rağmen spesifik kapasitans sadece % 23 oranında azalmıştır.



Şekil 70. Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi grafiği.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi süperkapasitör cihazlarının elektrokimyasal özelliklerini test etmek için uygulanmıştır. Elektrokimyasal empedans karakteristikleri 5 mV AC potansiyel genliğinde, 100 kHz ve 10 mHz aralığında test edilmiştir. Şekil 71' de Nyquist grafiği yer almaktadır. Süperkapasitör cihazları yüksek frekans bölgesinde direnç gibi, düşük frekans bölgesinde ise kapasitör gibi davranmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki yarım çember elektrot-elektrolit arayüz etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler çift tabaka kapasitans ve yük transfer direncidir. Düşük frekans bölgesinde yükselen düz çizgi ise psödokapasitans kaynaklıdır.



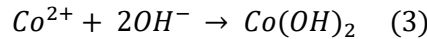
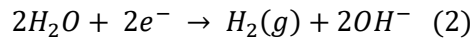
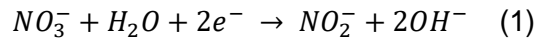
Şekil 71. Üretilen KNT/İP/TiO₂ üçlü nanokompozit süperkapasitör elektrotlarının Nyquist grafiği.

Sonuç olarak, bu çalışmada KNT ince filmler hem akım toplayıcı hem de elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmıştır. İP ve TiO₂ nanoparçacıklar ise temel kapasitif malzemeler olarak kullanılmıştır. İP ayrıca elektrokromik malzeme olarak da kullanılmıştır. KNT/İP/TiO₂ nanokompozit elektrotlar, KNT ve KNT/İP elektrotlara göre daha yüksek spesifik kapasitans değerine sahiptir.

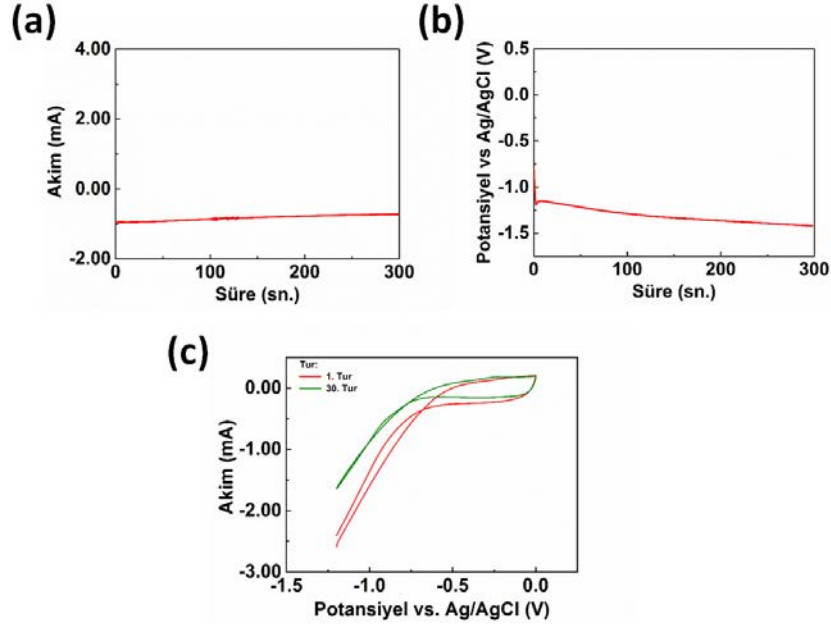
4.2.5 Üçlü Nanokompozit Karbon Nanotüp/Kobalt Oksit/Polyanilin İnce Film Süperkapasitör Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

Projenin bu aşamasında vakum filtrasyon ile hazırlanan KNT filmlerle elektrokaplama yöntemi kullanılarak kobalt (II, III) oksit (Co₃O₄) – KNT süperkapasitör elektrotu üretilmiştir. Co₃O₄ süperkapasitörler için ideal bir malzemedir, ucuzdur ve çevre dostudur. Tersinir yüksek redox aktivitesi ve yüksek teorik spesifik kapasitansı (~3500 F/g) ile de kobalt oksit süperkapasitörler için umut verici bir malzemedir (Jagadale, 2014).

Co₃O₄'in elektrokaplaması distile su içerisinde 0,05 M CoNO₃.6H₂O tuzu hazırlanarak 25 mL'lik beherler içerisinde yapılmıştır. Gamry Potentiostat 3000 cihazı kullanılarak kronoampermetre, kronopotansiyometre ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile 3 farklı elektrokaplama, hazırlanan 20 mL KNT solüsyonundan yapılan (6 mg/L) vakum filtrasyon filmlerine denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Kaplanan filmler distile su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Elektrokaplama sırasında gerçekleşen reaksiyonlar üç teknikte de aynıdır ve aşağıda gösterilmektedir (Jagadale, 2013):

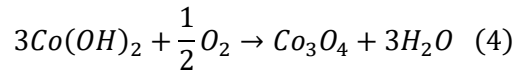


Kronoamperometri, 3 mA/cm² akım yoğunluğunda 5 dakika boyunca yapılmıştır. Kronopotansiyometri, -1,2 V sabit potansiyel uygulanarak 5 dakika boyunca yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri ise 0 - (-1,2) V arasında, 50 mV/s tarama hızı ile 30 tekrarla yapılmıştır. İlgili elektrokaplama grafikleri Şekil 72' de görülebilir.

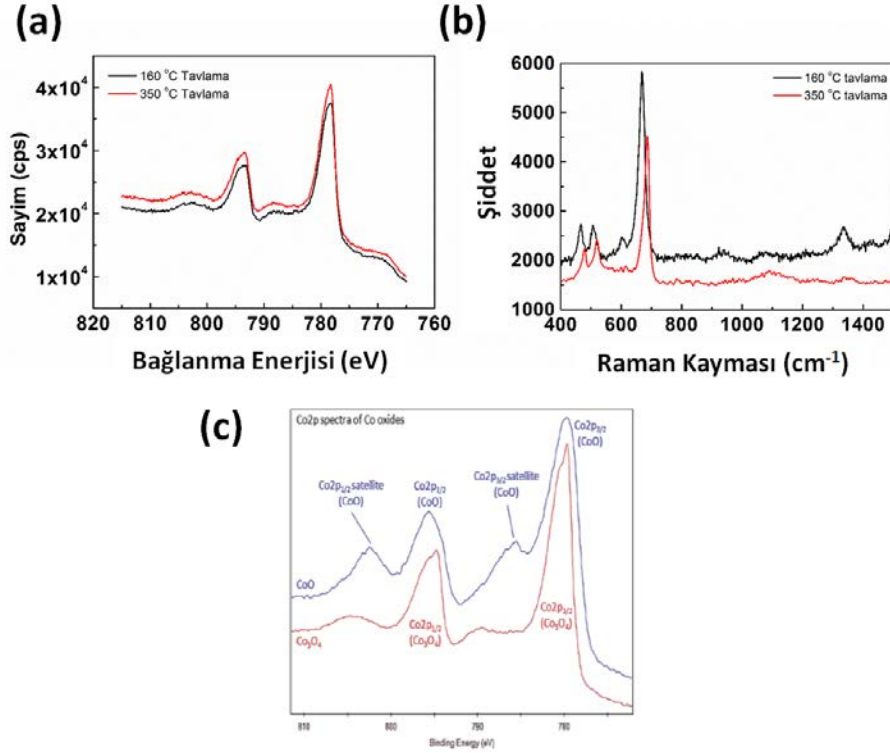


Şekil 72. KNT ince filmlerinin üzerine Co(OH)_2 ' nin (a) kronoamperometri, (b) kronopotansiyometri ve (c) dönüşümlü voltametri ile elektrokaplama grafikleri.

Kaplanan Co(OH)_2 filmleri ilk aşamada 160 ve 350°C 'de 2 saat tavlansarak Co_3O_4 elde edilmiş ve bu numuneler daha sonra 20 mV/s tarama hızlı dönüşümlü voltametri ile karşılaştırılmıştır. Oksitlenme reaksiyonları aşağıdaki mekanizma ile gerçekleşmektedir (Jagadale, 2013);

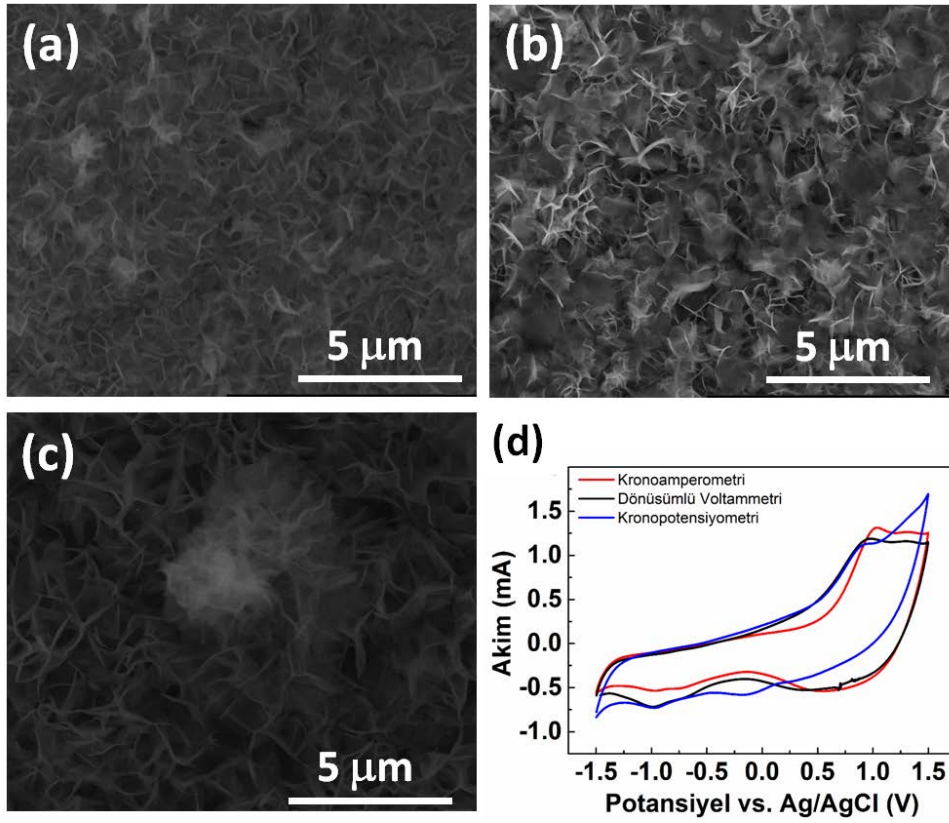


CoO kararlı olmayan bir yapı olduğu için atmosfere açık ortamda yapılan tavlamalarda iki sıcaklıkta da Co_3O_4 elde edilmiştir. Deney örnekleri ince film yapısında olduğu için yapılan XRD ile net bir sonuç alınamamıştır. Elde edilen yapının Co_3O_4 olduğu, Raman spektroskopisi ve XPS ile doğrulanmıştır. Raman kaymaları Co_3O_4 için 482, 521, 618 ve 691 cm^{-1} olarak ve XFS sonucu 779,7 eV olarak rapor edilmiştir (Hadjiev, 1998 ve Dupin, 2000). 160 ve 350 °C' de tavlanan numunelerin ise Raman ve XPS sonuçları Şekil 73' te görülebilir. XPS ölçümlerinde Co_3O_4 ile CoO yapılarının bağlanma enerji değerleri aynı olsa da, CoO'da bulunan uydu pikleri ayırt edici olmuştur. Bunun tipik bir örneği Şekil 73 (c)' de görülmektedir (Gu, 2015).



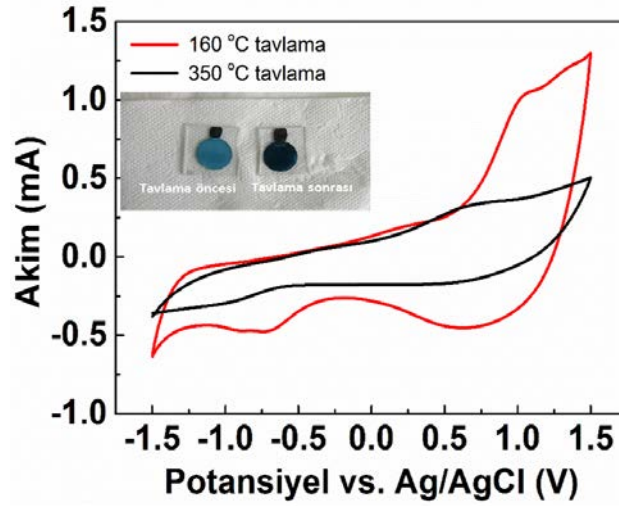
Şekil 73. 160 ve 350°C' de tavlanan KNT/Co(OH)₂ kompozit ince filmlerinin (a) XPS ve (b) Raman spektroskopisi sonuçları. (c) CoO ve Co₃O₄' ün XPS pikleri [XPS Interpretation of Cobalt, <http://xpssimplified.com/elements/cobalt.php>].

Kaplamaların hepsi PC içerisinde 1M LiClO₄ organik elektrolit kullanılarak dönüşümlü voltametri ile test edilmiş ve karşılaştırılmıştır. İlgili SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 74 (a) - (c)' de; karşılaştırma grafiği ise Şekil 74 (d)' de verilmiştir. Kapasitans sonuçları ve kaplamanın homojenlikleri karşılaştırılmış ve elektrokaplama yöntemi olarak dönüşümlü voltametri ile devam edilmesine karar verilmiştir. Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri'nin kapasitans grafikleri benzer olsa da makroskopik açıdan dönüşümlü voltametri ile elde edilen ince film daha homojen olmuştur.



Şekil 74 (a) Kronoamperometri, (b) kronopotansiyometri ve (c) dönüşümlü voltametri ile üretilen Co_3O_4 yapılarının SEM görüntüleri. (d) Kronoamperometri, dönüşümlü voltametri ve kronopotensiyometri ile kaplanan KNT ince film/ Co_3O_4 numunelerinin 20 mV/s tarama hızı ile yapılan CV ölçümlerinin sonucu.

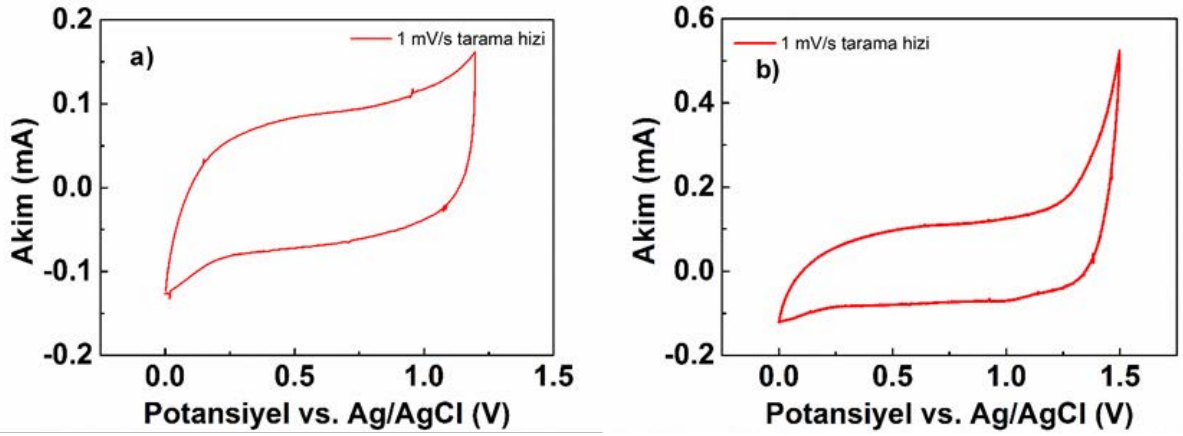
Aynı zamanda kaplanan $\text{Co}(\text{OH})_2$ filmlerin 160 ve 350°C' de 2 saat tavlama ile elde edilen KNT/ Co_3O_4 ince filmler karşılaştırılmış ve kapasitans değeri 160°C' de tavlama numunede daha yüksek elde edilmiştir. Bunun nedeni düşük derecede yapılan tavlamanın daha az kristallenmeye sebep olması ve bu nedenle sözkonusu elektrotların daha yüksek kapasitif özellik barındırmasıdır. İlgili grafikler Şekil 75'te verilmiştir. İkili kompozitlerin tavlama öncesi ve sonrası fotoğrafı da içresim olarak görülmektedir. Oksitlenme ince filmin mavi renkten siyah renge dönmesi ile makroskopik şekilde anlaşılmaktadır. Deneyle tavlama filmin homojenliğini artırmak için tavlama sıcaklığı 190°C'ye çıkarılmıştır.



Şekil 75. 160 ve 350°C' de tavlanan elektrotların CV ölçüm sonuçları. İçresimde nanokompozit elektrotların fotoğrafı yer almaktadır.

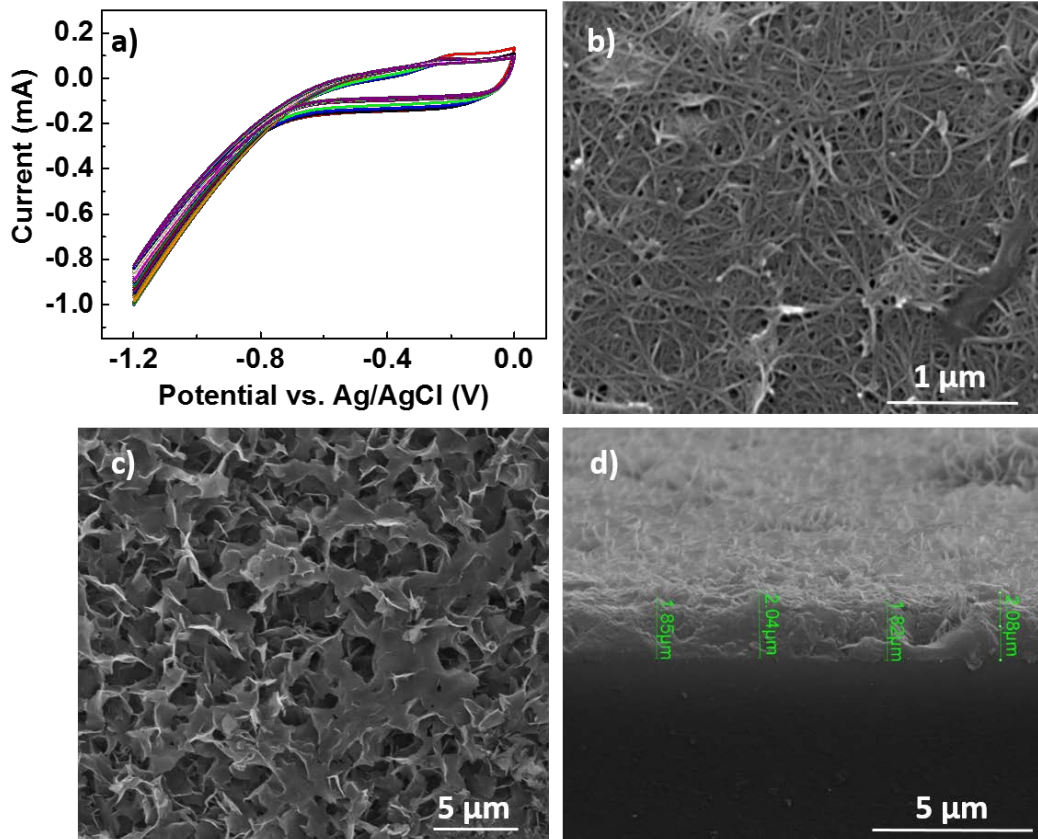
Deneylerde farklı elektrolitler de kullanılmak istenmiş, 1M sülfirik asit (H_2SO_4), sodyum sülfat (Na_2SO_4), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum klorürle (KCl) denemeler yapılmıştır. Ancak, H_2SO_4 , Na_2SO_4 , KOH ve NaOH camı aşındırdığı için; KCl' de aktif malzemeyi çözdüğü için kullanılamamıştır.

Kapasitans değerlerini artırmak için kaplanan kobalt miktarı artırılmış ve voltaj aralığı optimize edilmiştir. Co_3O_4 'ün kaplamasını artırmak için dönüşümlü voltametrde tarama hızı 50 mV/s'den 20 mV/s'ye düşürülmüştür. Aktarılan yük ince film kazılarak Sartorius Research R200D marka tartı ile tartılmış ve aktif malzeme $0,12 \text{ mg.cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Spesifik kapasitans hesabı için farklı tarama hızlarında ve voltaj aralıklarında dönüşümlü voltametri yapılarak optimize edilmiş ve Co_3O_4 'ün en ideal süperkapasitör görüntüsü verdiği bölge 0 – 1,2 V aralığı olarak belirlenmiştir. Şekil 76' daki ideal süperkapasitör görüntüsü 1 mV/s tarama hızı ile elde edilmiş ve spesifik kapasitans değeri olarak 313,9 F/g elde edilmiştir. 0 – 1,5 V aralığında ise ideal görüntüden daha uzak bir görüntü elde edilmiştir. 20 mV/s tarama hızı ile üretilen KNT/ Co_3O_4 ince filmlerinin detaylı karakterizasyonu ve boşluklu nanopul morfolojisi Şekil 77'de görülebilir.



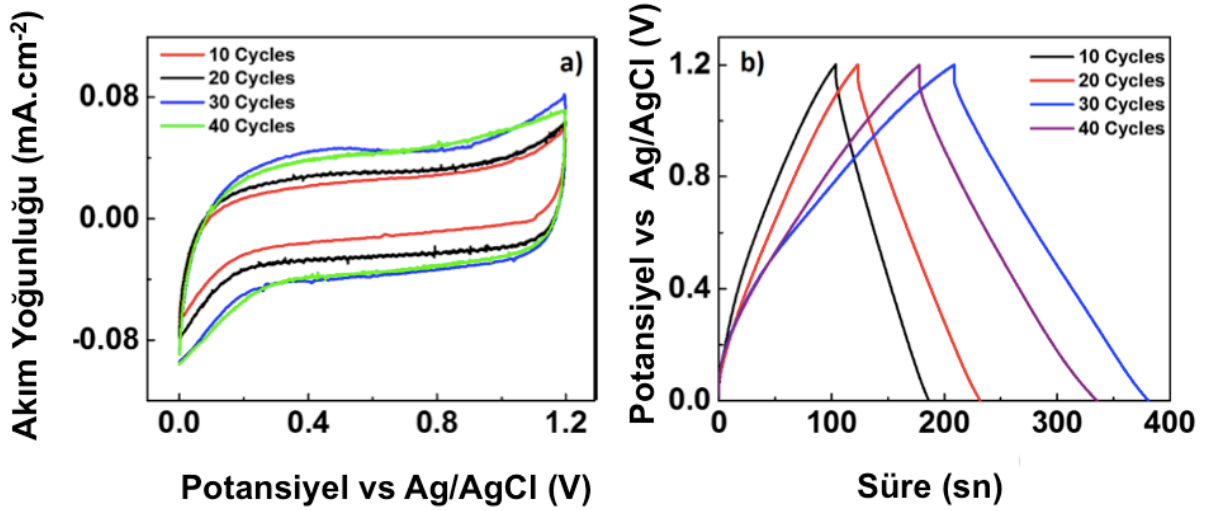
Şekil 76. (a) 0 – 1,2 V aralığında 1 mV/s tarama hızı ile yapılan, (b) 0 – 1,5 V aralığında 1 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri sonuçları.

Averaj film kalınlığı da SEM’de görüntülenen kesit görüntülerinden hesaplanmış ve 1,95 μm olarak bulunmuştur.



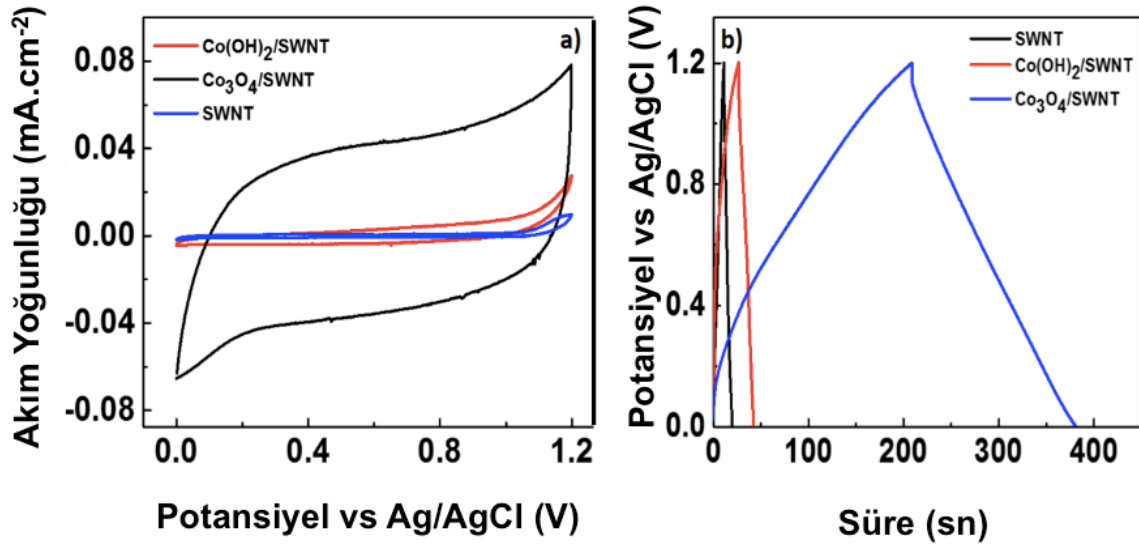
Şekil 77. (a) 20 mV/s tarama hızı ile 30 döngüde kaplanan Co(OH)_2 'nin dönüşümlü voltametri grafiği. (b) KNT ince filmin, (c) KNT/ Co_3O_4 ince filmin üstten SEM görüntüleri ve (d) KNT/ Co_3O_4 ince filmin kesit SEM görünümü.

Aynı zamanda elektrokaplama döngüleri de 10, 20, 30 (kullanılan) ve 40 kere olarak denenmiş ve en uygun kaplama miktarı elektrokimyasal özellikler karşılaştırılarak bulunmuştur. İlgili sonuçlar Şekil 78’ de görülebilir. Elektrokimyasal sonuçlara bakılarak 30 döngü kaplamaya kadar performans artışı görünürken, 40 döngü kaplamada 30 döngüye karşılık bir performans artışı olmamıştır. Bunun sebebi elektrokaplama sırasında 30 döngü sonrasında Co(OH)_2 kaplamasının yavaşlaması ve dolayısıyla kaplanan aktif malzeme miktarının son 10 döngüde çok değişmemesidir.



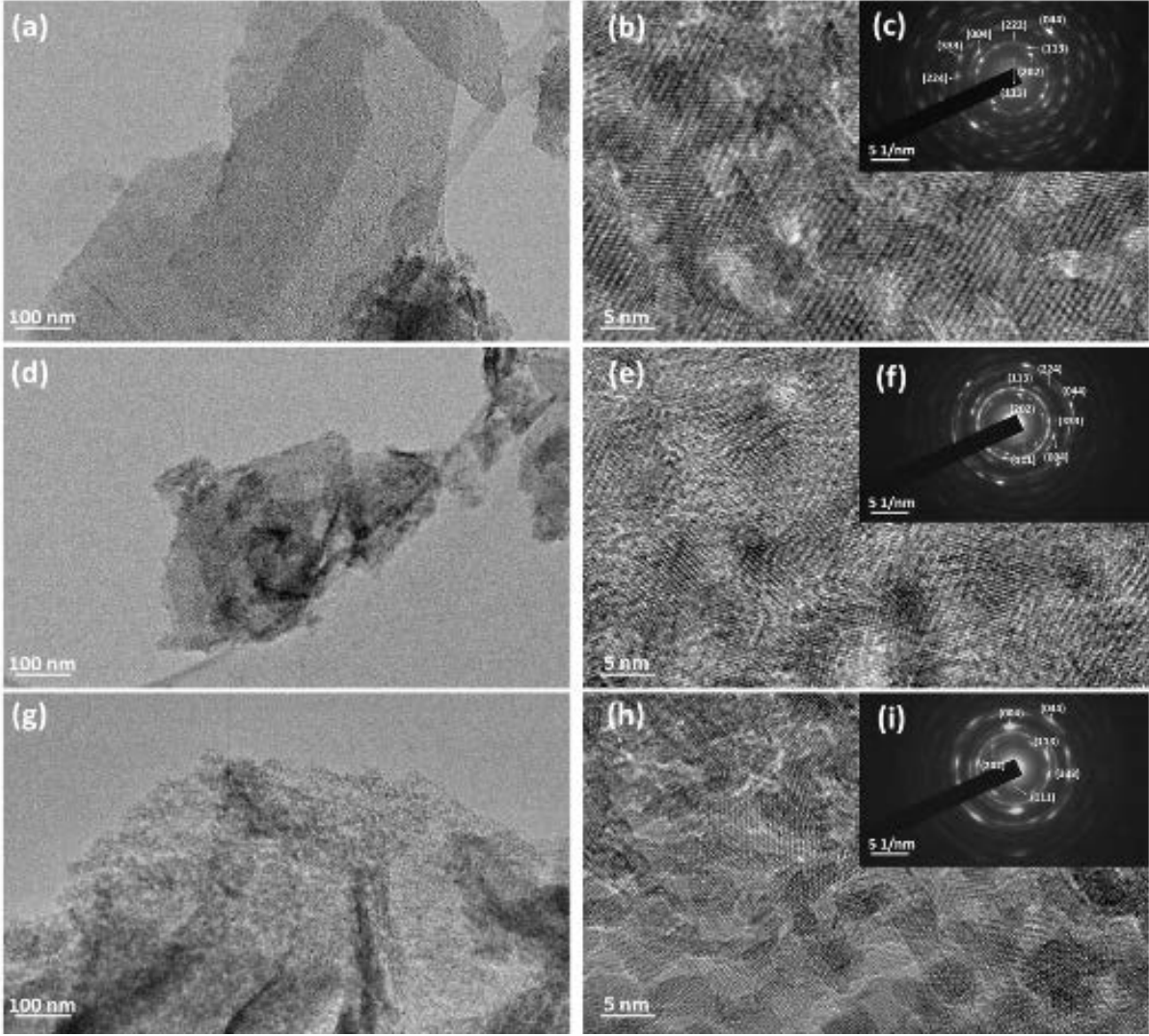
Şekil 78. Elektrokaplama sırasında farklı döngülerle elde edilen farklı miktardaki kobalt oksitler ile üretilen KNT/ Co_3O_4 nanokompozit elektrotların elektrokimyasal karşılaştırmaları (a) 1 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafikleri ve (b) $125 \mu\text{A.cm}^{-2}$ akım yoğunluğundaki galvanostatik doldurma boşaltma grafikleri.

Üretilen nanokompozitlerin KNT ince filmlerle ve tavlanmadan önceki hidroksit yapıyla elektrokimyasal analizleri karşılaştırılarak kaplanan ve elde edilen KNT/ Co_3O_4 nanokompozit elektrotlardan yüksek performans elde edildiğinden emin olunmuştur. Şekil 79’ daki hem dönüşümlü voltametri hem de galvanostatik doldurma/boşaltma grafiklerinden görüleceği gibi hazırlanan KNT/ Co_3O_4 nanokompozitinin kapasitif özelliği, hem KNT ince filminden hem de ilk aşamada elde edilen KNT/ Co(OH)_2 nanokompozitinden yaklaşık 10 kat daha fazladır.



Şekil 79. KNT ince film elektrotların, KNT/Co(OH)₂ nanokompozit elektrotların ve KNT/Co₃O₄ nanokompozit elektrotların (a) 1 mV/s tarama hızı ile olan dönüşümlü voltametri ve (b) 125 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda olan galvanostatik doldurma boşaltma performansları.

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile detaylı şekilde morfoloji analizi yapılmış ve kararlılık deneylerinde morfolojik ve kristalografik bir bozulma olup olmadığının anlaşılması için latis parametreleri Gatan Digital Micrograph 3 yazılımı kullanılarak kırınım deseni görüntülerinden (Şekil 80) hesaplanmıştır. İlgili sonuçlar Tablo 4' te görülebilir. Görüntülerden elde edilen d- aralıkları aynı zamanda JCPDS 42-1467 numaralı karttan elde edilen Co₃O₄ değerleriyle birebirdir. Aynı zamanda seçilmiş alan kırınım deseni görüntülerine göre elde edilen Co₃O₄ kaplamasının yönelime sahip olduğu söylenebilir. Bunun nedeni, elektrokaplama sırasında heterojen çekirdeklenme için gerekli alanı KNT duvarlarının oluşturmasıdır.

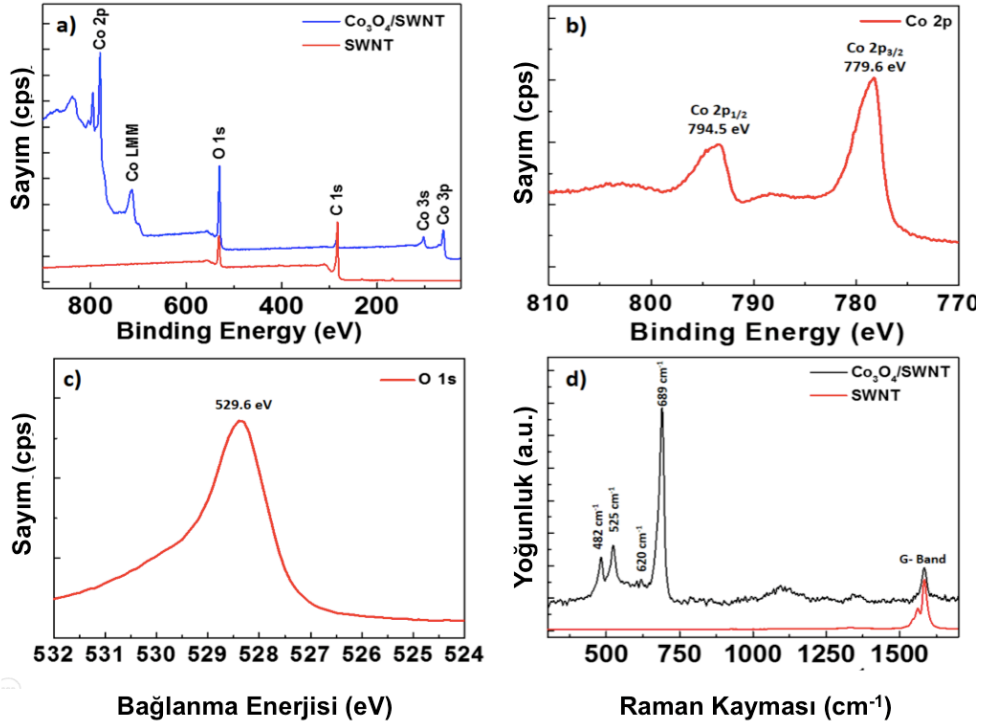


Şekil 80. Yeni hazırlanan ve galvanostatik olarak 1500 ve 3000 kere doldurulup boşaltılan KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotlarının sırasıyla (a, d, g) düşük büyütme (b, e, h) büyük büyütmede ve (c, f, i) ilgili kırınım desenleri.

Tablo 4. TEM ve seçilmiş alan elektron kırınımı görüntülerinden elde edilen d-aralığı sonuçları.

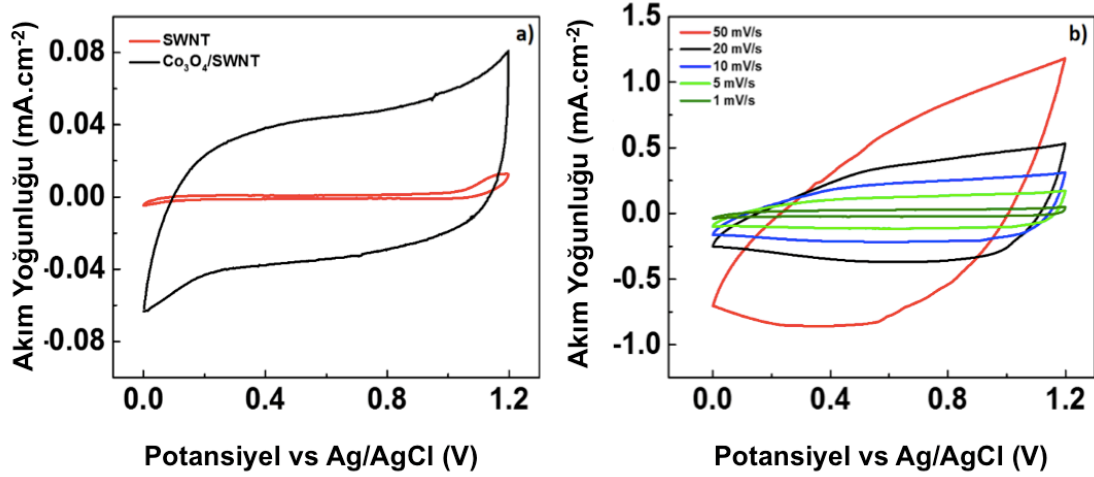
No	Hazırlanan Co ₃ O ₄ /KNT ince film		1500 döngü sonrası	3000 döngü sonrası
	Düzlem Grubu	d-aralığı (Å)	d-aralığı (Å)	d-aralığı (Å)
1	{111}	4,76	4,77	4,74
2	{202}	2,92	2,92	2,86
3	{113}	2,47	2,46	2,43
4	{222}	2,38	Gözlenmedi	Gözlenmedi
5	{004}	2,06	2,07	2,02
6	{224}	1,68	1,69	Gözlenmedi
7	{333}	1,58	1,57	1,55
8	{044}	1,45	1,45	1,43

Bu aşamada kimyasal yapıyı doğrulamak için Raman ve XPS kullanılarak daha ayrıntılı bir çalışma yapılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 81' de görülebilir. Şekil 81 (a)' da KNT/Co₃O₄ nanokompozit ince filmleri ve sadece KNT ince filmlerinin XFS incelemelerinin C 1s pikine göre doğrulama yapılmış hali görülebilir. Bu grafiğe göre nanokompozitin 779.6-794.5, 529.6 ve 284,5 eV'de sırasıyla Co 2p, O 1s ve C 1s ile ilişkilendirilen sinyalleri vardır. Şekil 81 (b)' deki yüksek çözünürlüklü XPS incelemesinden görülebileceği gibi, KNT/Co₃O₄ nanokompozitlerin 779,6 ve 794,5 eV' deki sinyaller sırasıyla Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} pikleriyle ilişkilendirilmiş ve daha önceki araştırmalar ile oldukça uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [14]. Aynı zamanda Şekil 81 (d)' de görülebileceği gibi Raman analizi yapılarak da elde edilen kobalt oksitin kimyasal durumu doğrulanmıştır. 482, 523, 620 ve 689 cm⁻¹ Raman kaymalarında bulunan pikler kristalize Co₃O₄ ile ilişkili olup sırasıyla E_g, F_{12g}, F_{22g} ve A_{1g} Raman modlarına denk gelmektedir (Tang, 2008).



Şekil 81. (a) KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotun ve KNT ince filmin XPS ölçümleri. Yüksek çözünürlükte (b) Co 2p ve (c) O 1s bölgesi. (d) KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotun ve KNT ince filmin Raman spektrumları.

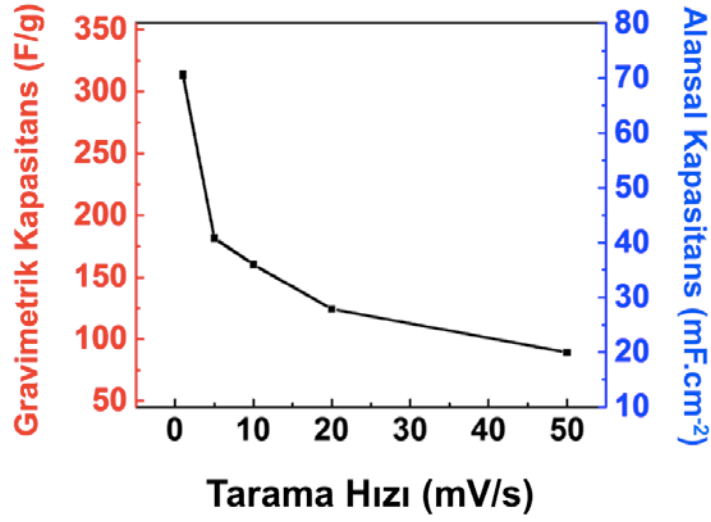
KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotların elektrokimyasal performansları dönüşümlü voltametri ile değerlendirilmiştir. Şekil 82' de 30 döngü ile kaplanan KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotun KNT ince filmle karşılaştırılması ve aynı zamanda farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri performansları görülebilir. KNT'nin burada hem kapasitif özellik sağlamak hem de iletkenliği sağlamak gibi iki görevi olmasına rağmen Şekil 82 (a)' da görüldüğü üzere kobalt oksite nazaran oldukça düşük bir performansı vardır. Bu nedenle kapasite hesaplanırken aktif malzeme olarak sadece Co_3O_4 olarak alınmıştır.



Şekil 82. 30 döngü elektrokaplama ile hazırlanan KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotun (a) yalın KNT ince film ile 1 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri karşılaştırması (b) farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri grafikleri.

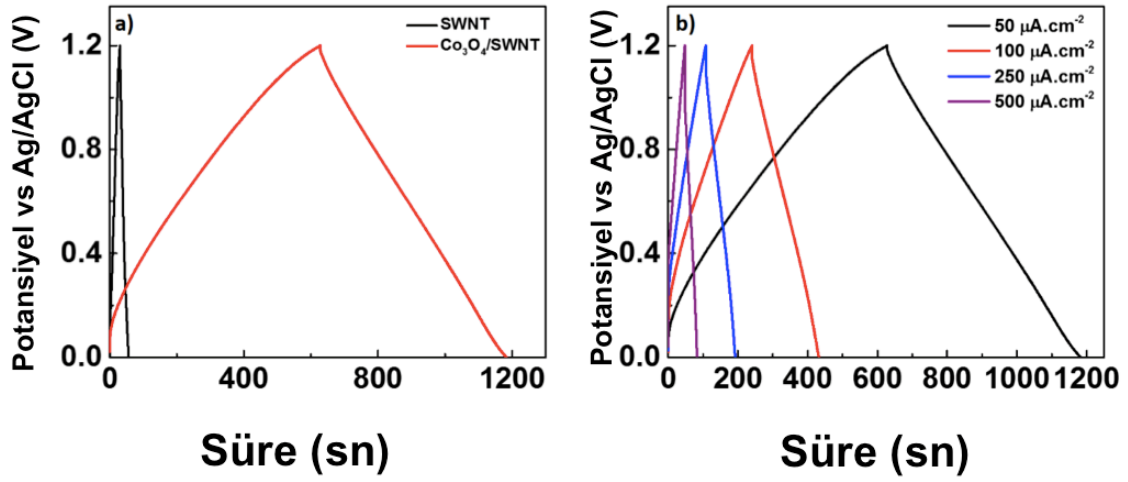
Hazırlanan KNT/ Co_3O_4 nanokompozit elektrotlar üç elektrot sistemi ile ölçülmesine rağmen herhangi bir redoks reaksiyonu gözlenmemiştir. Bunun sebebi, hazırlanan nanokompozitin boşluklu pul yapısı ile kullanılan elektrolitteki Li^+ iyonunun sadece yüzeyde depolanmasına izin vermesi ve dolayısıyla normalde psödokapasitif olan Co_3O_4 malzemesinin ideal bir kapasitör gibi davranmasıdır (Simon, 2014).

Dönüşümlü voltametri hesaplamaları Şekil 82 (b)' de görülen 1' den 50 mV/s' e kadar bütün tarama hızları için yapılmıştır. Numunelerin gravimetrik kapasitansları KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotu için 1, 5, 10, 20 ve 50 mV/s tarama hızları için sırası ile 313,9, 181,7, 160,4, 124,2 and 89,1 F/g olarak bulunmuştur. Elektrolitteki iyonik hareket difüzyon ile limitlendiği için daha hızlı tarama hızlarında kapasitif özelliğin az çıkması normaldir. Aynı şekilde alansal kapasitans için de hesap yapılmış ve yine aynı tarama hızları için sırasıyla 70.5, 40.8, 36.0, 27.9 ve 20.0 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar aynı zamanda Şekil 83' te de görülebilir.



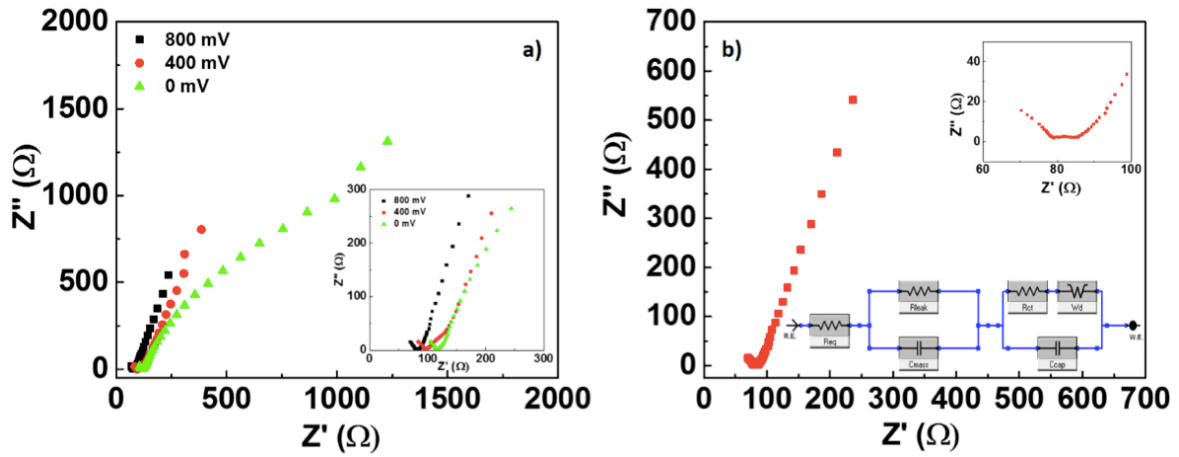
Şekil 83. KNT/ Co₃O₄ nanokompozit ince film elektrotların spesifik kapasitanslarının tarama hızına bağlı değişimi.

Şekil 84' te KNT ince filmin ve KNT/ Co₃O₄ nanokompozit ince film elektrotun ve yine farklı akım yoğunluklarında nanokompozit elektrotun performansı görülebilir. Şekil 84 (a)' daki dönüşümlü voltametri analizlerinden de görüldüğü gibi nanokompozit elektrotun KNT ince filme nazaran çok daha uzun şarj ve deşarj süresi vardır ve daha fazla yük depolamaktadır. Şekil 84 (b)' de farklı akım yoğunluklarında hazırlanan nanokompozitin performansı değerlendirilmiştir. Galvanostatik eğrilerden görülebileceği gibi IR kaybı oldukça azdır ve bu KNT filmlerin iletkenliği artırdığını ve aynı zamana kobalt oksit nanopulları arasındaki yük transferini hızlandırdığını göstermektedir. Kolombik verimler de yine bu eğrilerden hesaplanmıştır ve 500, 250, 100 ve 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ akım yoğunluklarında sırası ile 73, 78, 80 ve 89% olarak bulunmuştur. Bu veriler de özellikle daha düşük akım yoğunluklarında KNT/ Co₃O₄ nanokompozitlerinin çok daha iyi şarj/deşarj performansı olduğunu göstermektedir.



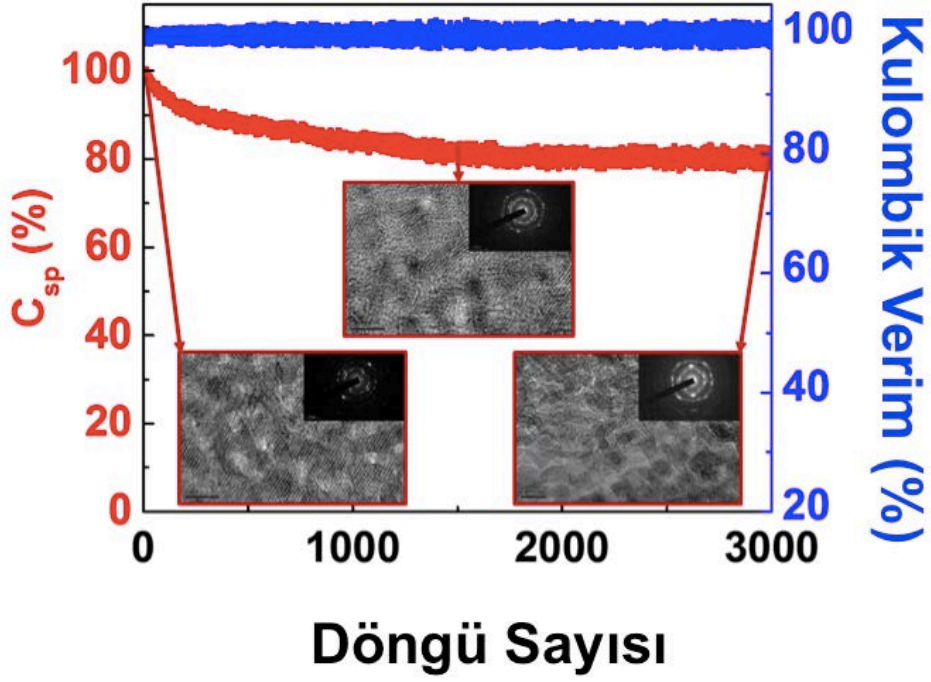
Şekil 84. 30 döngü elektrokaplama ile hazırlanan KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotun (a) KNT ince film ile $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda ve (b) farklı akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik doldurma/boşaltma analizleri sonucu.

Hazırlanan KNT/ Co_3O_4 nanokompozit ince film elektrotların elektrokimyasal davranışı empedans spektroskopisi ile daha ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Frekans aralığı olarak 100 kHz den 0.01 Hz, AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak da 0, 400 ve 800 mV bias kullanılmıştır ve ilgili sonuçlar Şekil 85' te görülebilir. Şekil 85 (a)' da farklı DC potansiyelleri ile yapılan empedans analizlerine açık devre olarak ölçüm yapılan ince filmin sonuçları oldukça difüzyon limitli iken 800 mV potansiyel uygulanan spektrumda ideal süperkapasitör şekline ulaşılmıştır. Şekil 85 (b)' deki ilgili model uygulanarak 800 mV potansiyel uygulanan sistemin total direnci R_{eq} 54 ohm ve yük transferi direnci R_{ct} 26 ohm olarak elde edilmiştir. 2 direncin de bu değerlerde olmasının en büyük sebebi organik elektrolit kullanımındır.



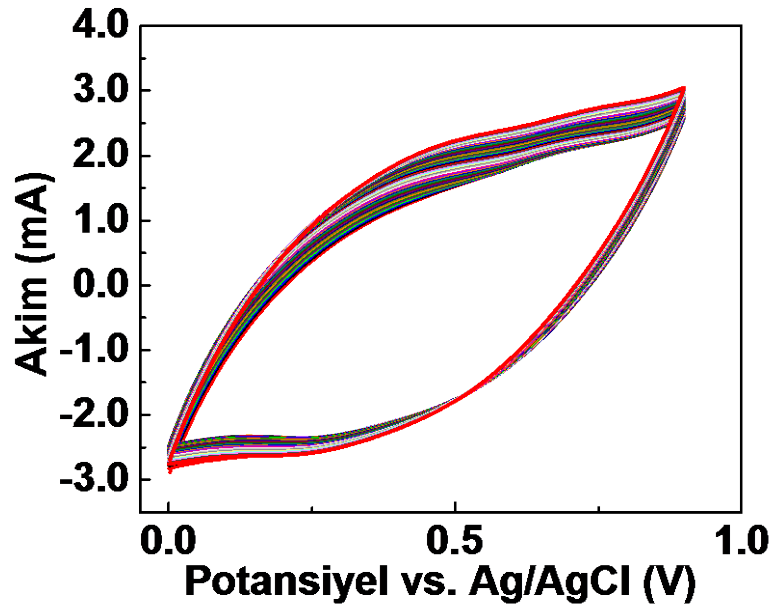
Şekil 85. (a) KNT/ Co_3O_4 ince filmlerinin farklı DC potansiyellerindeki empedans sonuçları (b) 800 mV DC potansiyelinde uygulanan empedans spektrumu ve ilgili devre modeli (R_{eq} : sistemin total direnci, R_{ct} : yük transferi direnci, R_{leak} : sızıntı direnci, W_d : Warburg elementi, C_{mass} : kütle ile ilgili kapasitans, and C_{cap} : ince filmin kapasitansı).

Üretilen nanokompozit elektrotlarda hem doldurma hem de boşaltma için 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 0 - 1,2V potansiyel penceresi kullanılarak 3000 döngü süresince kapasite değişimi incelenmiştir. İlgili grafik Şekil 86' da verilmektedir. 3000 şarj/deşarj işleminden sonra cihazların kapasitesinin %80' ini koruduğu gözlenmiştir. Kulombik verim %95' in üzerindedir. 3000 döngü sonrası kapasitedeki %20' lik kaybın sebebinin belirlenmesi için numuneler geçirimli elektron mikroskobu ile analiz edilmiş (Şekil 80) ve ilgili seçilmiş alan elektron kırınım deseni incelenmiştir. Buradaki amaç kaybın aktif malzemede herhangi bir kimyasal, morfolojik ve ya kristalografik bozulmaya bağlı olup olmadığının belirlenmesidir. Daha önce de bahsedildiği gibi, kristalografik yapı incelemeleri için d-aralığı hesaplanmış ve aktif malzemenin yapısının 3000 döngü boyunca oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca seçilmiş alan elektron kırınımı görüntülerinden de elde edilen faz bilgisi 3000 döngü boyunca sadece Co_3O_4 aktif malzemesine ait olduğu için herhangi bir kimyasal bozulma ile ilgili veri bulunamamıştır. Sonuç olarak, kapasitif özellikteki kaybın açık atmosferdeki kullanımından dolayı gerçekleşen organik elektrolitteki yaşlanmaya bağlı olduğu yorumlanmıştır.



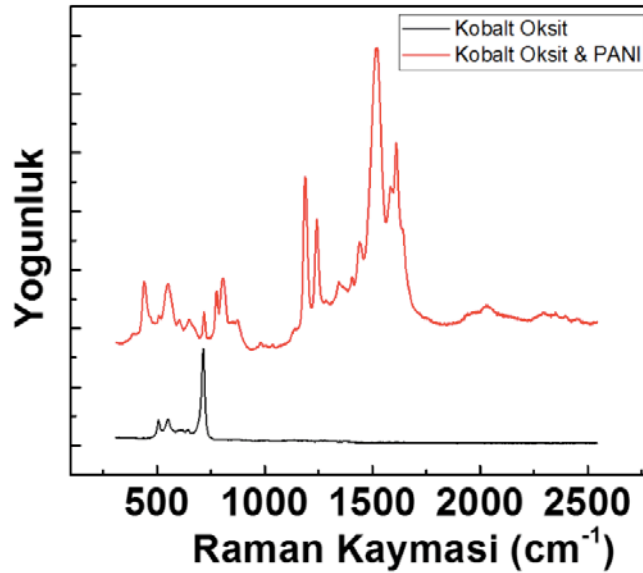
Şekil 86. KNT/ Co₃O₄ nanokompozit ince filmlerinin 1 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 3000 döngü boyunca spesifik kapasitansındaki değişim ve kolombik verimi. İçresimlerde ilk aşamada hazırlanan ve 1500 ve 3000 döngü boyunca galvanostatik olarak doldurulup boşaltılmış olan numunelerin TEM görüntüleri verilmiştir.

Projenin bir sonraki aşamasında ikili nanokompozit kobalt oksit (Co₃O₄)/karbon nanotüp (KNT) süperkapasitör elektrotları üzerine polyaniline (PANI) kaplanarak üçlü nanokompozit haline getirilmiştir. Kobalt oksit/KNT ince filmler, 0 ve 0,9 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile 50 mV/s tarama hızı ve 50 döngüde PANI ile kaplanmıştır. Bu kaplama için kullanılan solüsyon 0,25 M sulfurik asit (H₂SO₄) ve 46 µl aniline monomeri içermektedir (Yüksel, 2016). Kaplama ile ilgili grafik Şekil 87' de görülebilir.



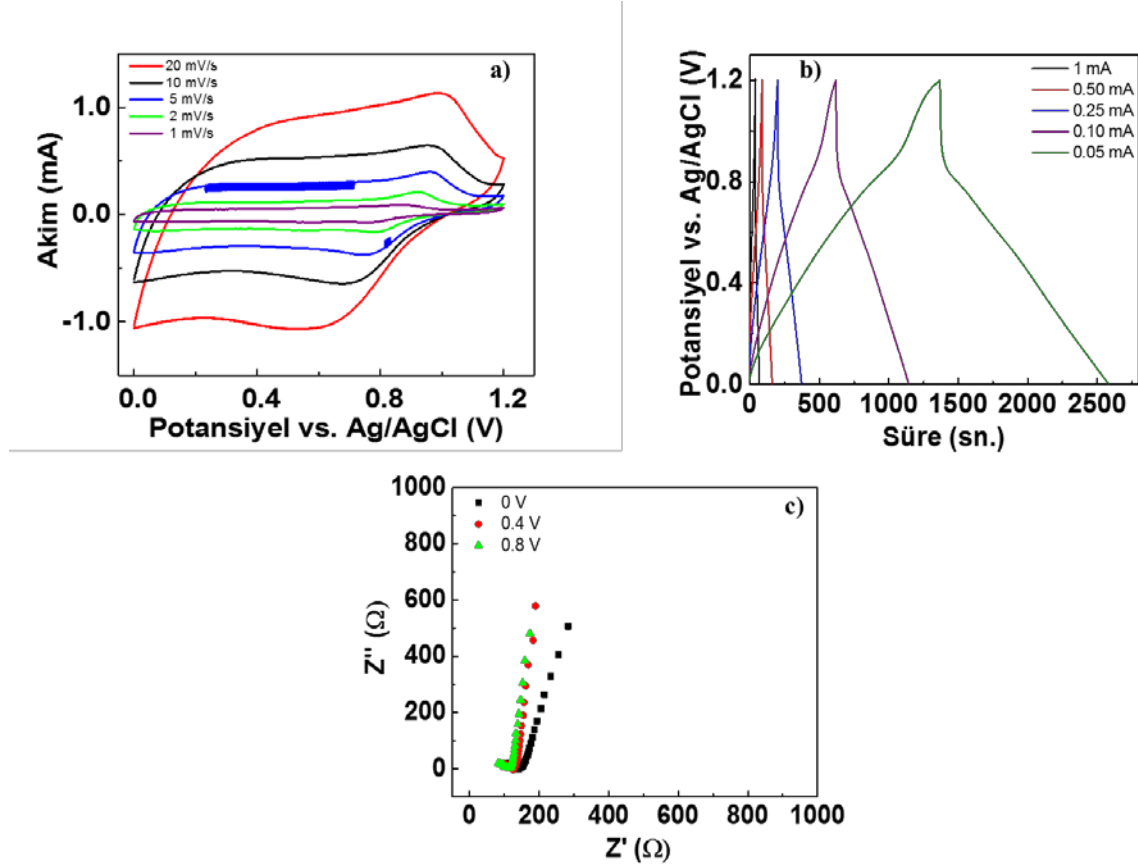
Şekil 87. KNT ve kobalt oksit ince filmlerinin 50 mV/s tarama hızı ve 50 çevirim dönüşümlü voltametri yöntemiyle PANI ile elektrokaplama grafiği.

PANI kaplanarak üçlü nanokompozit haline getirilen ince filmler Raman kullanılarak karakterize edilmiştir. İlgili grafik Şekil 88’ de görülmektedir. Raman analizinde PANI’ nin istenen formda (emeraldin) olduğu görülmüştür.



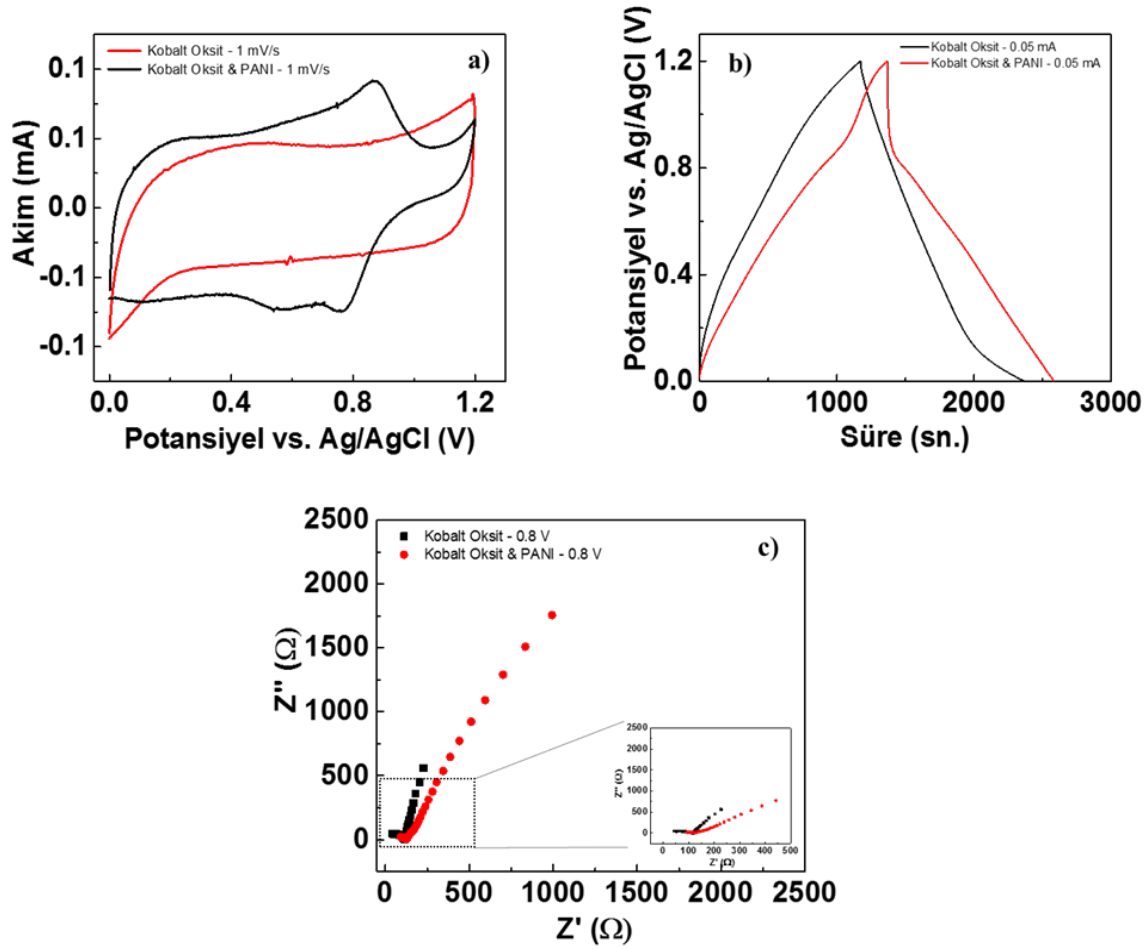
Şekil 88. KNT/kobalt oksit ve KNT/kobalt oksit/PANI nanokompozitlerinin Raman spektraları.

Üretilen KNT/ Co₃O₄/ PANI üçlü kompozitlerin elektrokimyasal analizi dönüşümlü voltametri, kronopotansiyometri ve empedans ölçümleri ile yapılmış ve ikili nanokompozitler ile karşılaştırılmıştır. Üçlü kompozitlerin ölçümleri ilk aşamada, KNT/ Co₃O₄'in PC solüsyonu içerisindeki 1 M LiClO₄ elektroliti için 0 – 1,2 V potansiyel aralığı esas alınarak yapılmıştır ve ilgili grafikler Şekil 89 (a) - (c)' de verilmiştir.



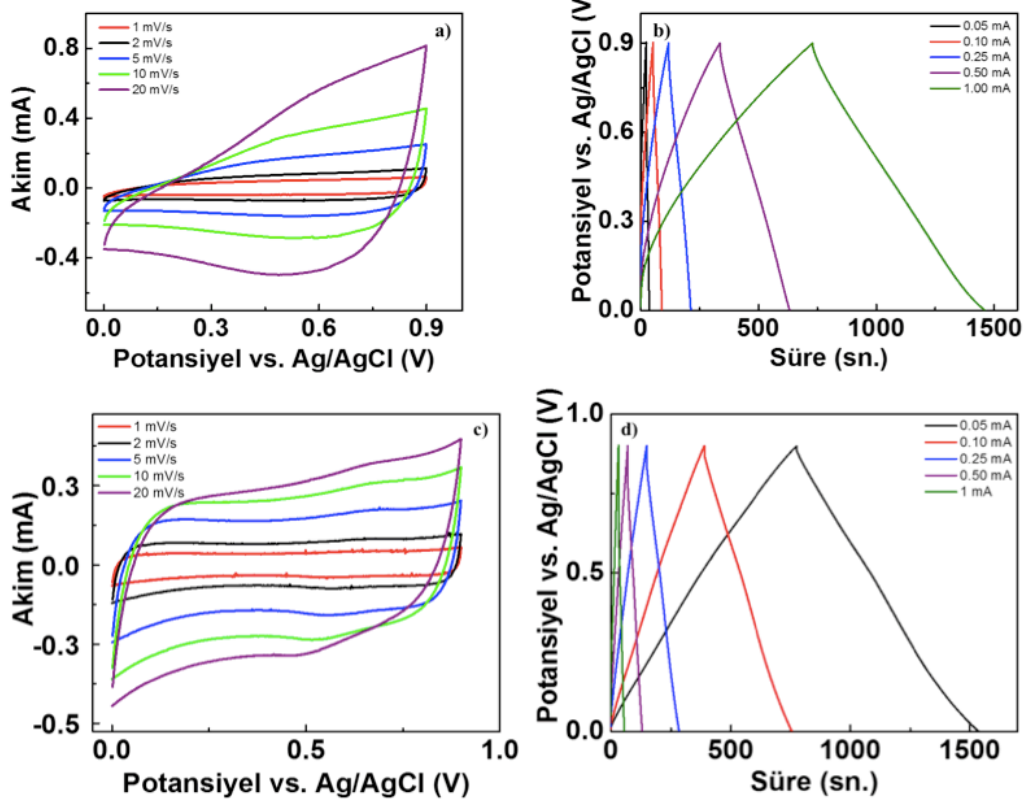
Şekil 89. KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompozitinin (a) dönüşümlü voltametri, (b) yük doldurma boşaltma ve (c) empedans analizleri sonucu.

Şekil 89 (c)' de farklı voltajlar uygulanarak empedans analizi 10 kHz – 100 mHz aralığında yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. 0,8 V uygulandığında seri direnç 120 Ω'dan 75 Ω'a kadar düşmüştür. Bunun nedeni elektrokimyasal analizde gözlemlenen kapasitif özelliğin difüzyona bağlı olması olabilir. Uygulanan voltaj artırıldığında hem seri direncin düşmesi hem de Nyquist eğrisinin dikleşmesi bunun göstergesidir. Üçlü ve ikili kompozitlerin elektrokimyasal karşılaştırmaları Şekil 90 (a) - (c)' de görülmektedir.

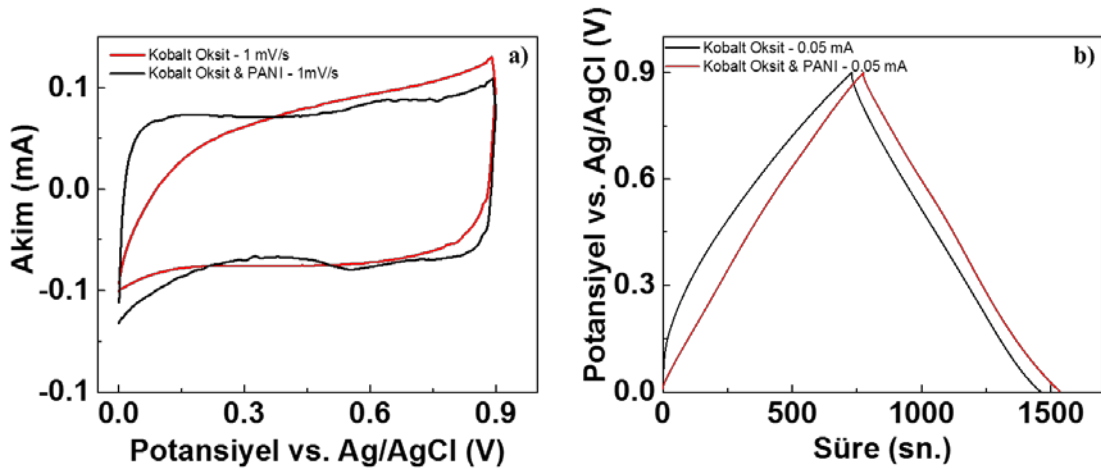


Şekil 90. KNT/kobalt oksit ikili ve KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompozitlerinin (a) dönüşümlü voltametri, (b) yük doldur boşalt ve (c) empedans analizleri karşılaştırması.

Şekil 90 (a)'daki dönüşümlü voltametri grafiğinde görüldüğü gibi, PANI'nin ikili kompozitlere eklenmesi ile beraber 1,2 V penceresinde PANI'nin redoks reaksiyonları gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiklerinden alansal olarak hesaplanan kapasitif özellikler KNT/kobalt oksit için $39,62 \text{ mF/cm}^2$ ve KNT/kobalt oksit/PANI için $50,32 \text{ mF/cm}^2$ 'dir. Kapasitif özellik artsa da Şekil 90 (c)'de görüldüğü gibi seri dirençte de artış olmuştur. Aynı zamanda, PANI' den gelen redoks reaksiyonları nedeni ile hazırlanan üçlü nanokompozit ideal kapasitör davranışından uzaklaşmıştır. Bu nedenle yeni bir potansiyel aralığı olarak 0 - 0,9 V optimize edilmiş ve dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometri analizleri bu potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. İlgili grafikler Şekil 91' de ve karşılaştırmaları Şekil 92' de verilmiştir.



Şekil 91. KNT/kobalt oksit ikili nanokompozitin 0,9 V penceresinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) yük doldurma/boşaltma grafikleri ve KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompozitinin 0,9 V penceresinde (c) dönüşümlü voltametri ve (d) yük doldurma/boşaltma grafikleri.



Şekil 92. İkili ve üçlü nanokompozitlerin (a) dönüşümlü voltametri ve (b) yük doldurma/boşaltma grafiklerinin karşılaştırılması.

Şekil 91 ve Şekil 92' den görüleceği gibi, potansiyel aralığı düşürüldüğünde KNT/kobalt oksit ikili nanokompoziti ideal kapasitör görüntüsünü tam olarak oluşturamazken KNT/kobalt oksit/PANI üçlü nanokompoziti daha küçük bir potansiyel penceresinde ideal süperkapasitör şeklini korumuştur. Alansal kapasitans olarak 0 – 0,9 V potansiyel penceresinde KNT/Kobalt Oksit ve KNT/kobalt oksit/PANI nanokompozitlerinin değerleri sırasıyla 30,75 mF/cm² ve 33,45 mF/cm²'dir.

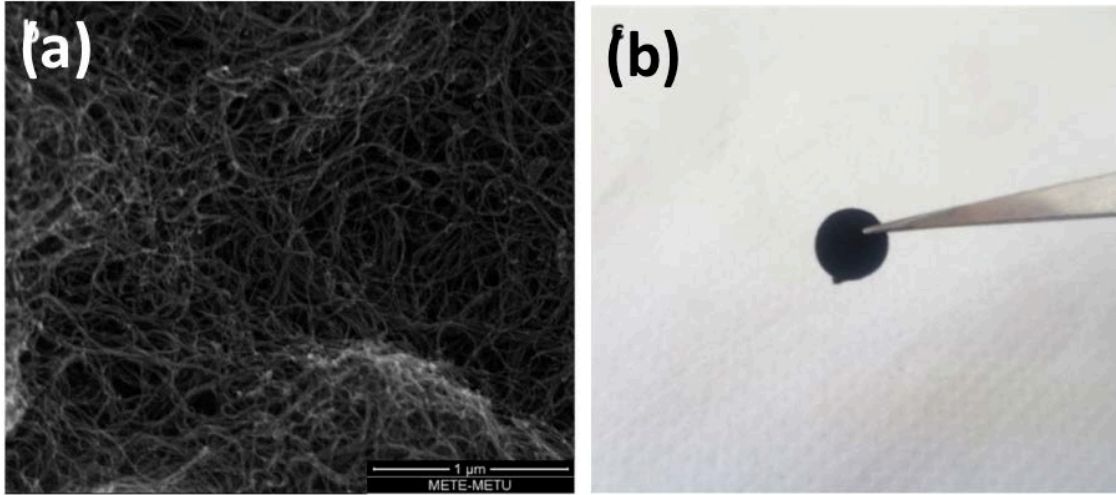
Öncelikle PANI' nin elektrokaplanması sırasında dope edilmesi için kullanılan 0,25M H₂SO₄' ün Co₃O₄' e zarar verip vermediği hususunda araştırma yapılmıştır. Bu konuda literatürde yer alan bilgiye göre diğer kobalt oksit formlarına göre daha kararlı olan Co₃O₄' ün indirgenmesi için ekstra olarak SO₃²⁻ iyonuna ihtiyaç olduğu rapor edilmiştir (Hubli, 1997). Ayrıca, 2 M H₂SO₄ içerisindeki kobalt çözünmesi 180 dakikada %0,12 olarak belirtilmiştir. PANI elektrokaplama deneylerimizde hem H₂SO₄ molaritesinin az olması hem de zamana bağlı olarak kaplanan PANI ile Co₃O₄' ün asitten korunması sayesinde herhangi bir malzeme kaybı veya kimyasal reaksiyon olmadığı düşünülmektedir. Kaplama çözeltisinde sülfürik asit ile oluşacak CoSO₄ tuzunun renginin oluşmaması ve Raman analizinde Co₃O₄' e bağlı piklerin değişmeden kalması bunun göstergesidir.

0 - 0,9 V potansiyel penceresinde üçlü nanokompozitlerin kimyasal analizlerinin ve kapasitif özelliklerinin ikili nanokompozitlerden çok farklı olmaması birkaç nedene bağlanabilir. İlk olarak PANI kaplaması ile hem Co₃O₄' in elektrolit ile olan arayüzü azalmış (Şekil 92), hem de ikili nanokompozitte bulunan oranda Co₃O₄' in yapısından kaynaklanan boşluklu yapı azalmıştır. Dolayısıyla üçlü nanokompozitte hem direnç artışı olmuş, hem de iyon difüzyonu zorlaşmıştır. Bu durum ikili ve üçlü nanokompozitlerin empedans karşılaştırmasında da gözlenmiştir. İlgili grafikte üçlü nanokompozitteki seri direnç artışı kolaylıkla görülebileceği gibi empedans eğrisinin eğiminin (Şekil 90 (c)) ikili nanokompozite göre azalmış olması iyon difüzyonunun zorlaşmış olduğunun göstergesidir.

4.3 KNT Kağıtlarla Geliştirilen Süperkapasitörler

4.3.1 KNT Kağıt Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

KNT kağıtlar filtrasyon ve saflaştırma sonrası filtre kağıdının üzerinden cımbız yardımıyla ayrılmıştır. Sonrasında çeşitli çaplardaki delgeçlerle elektrotlar istenilen boyutta kesilmektedir. Şekil 93 (a) ve (b)' de 8 mm çapında kesilen elektrotların SEM görüntüsü ve fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 93. (a) KNT kağıtların SEM görüntüsü ve (b) 8 mm çapında kesilen elektrotların fotoğrafı.

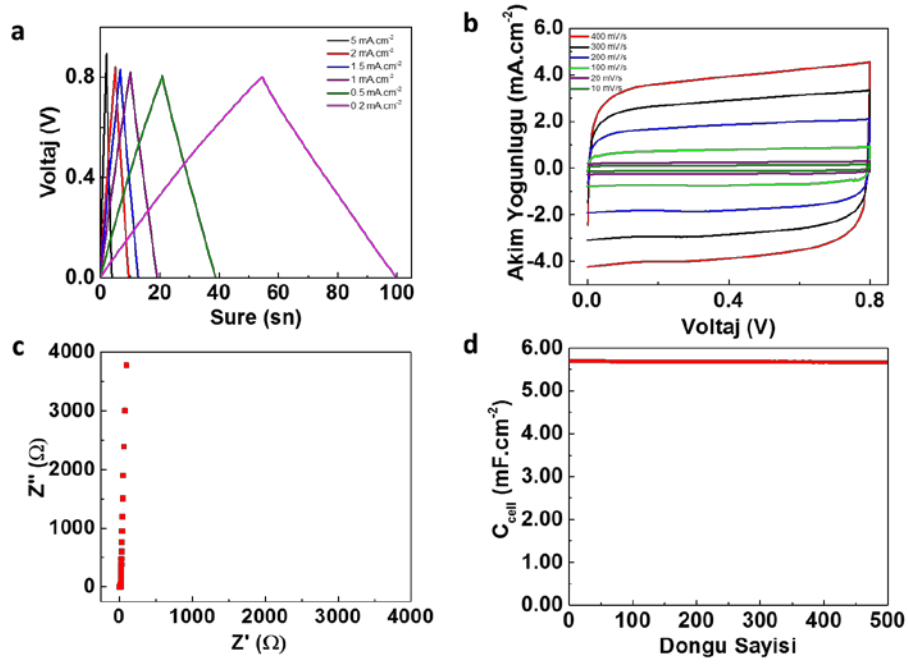
Normalde hazırlanan KNT ince filmlere KNT kağıt üretiminde ultrasonikasyon süresinin azaltılmasının nedeni KNT'lerin kırılmalarını önlemektir. Kendi başlarına durmalarını sağlayan husus KNT'lerin birbirlerine dolaşarak (herhangi bir bağlayıcı ve ya altlığa gerek kalmadan) yeterli mekanik direnci göstermesidir. Yapılan denemelerde 10 dakika ve üstü ultrasonikasyon yapıldığında filmler teflon filtreden ayrılmamış ve ya elektrot haline getirilirken yeterli dayanıcı sağlamamıştır.

Teflon filtreye alınan filmler KNT'ler altta kalacak şekilde cam üzerine konmuş ve ethanol ile az miktarda ıslatılmıştır ve bunu takiben teflon filtre kaldırılarak KNT filmin cam üzerinde kalması sağlanmıştır. KNT filmler kururken küçülme gösterdiği için 50°C' de fırınlanmıştır. Kurumasıyla beraber küçülen filmler tekrar etanol ile ıslatılıp 8 mm'lik delik zımbası ile delinerek kağıtlardan Şekil 93 (b)' de görüldüğü gibi KNT elektrotları hazırlanmıştır. Homojen yapıda olan ince filmlerin ağırlıkları 0,00078 gram, alanları 0,5 cm², kalınlıkları ise 0,1 mm olarak ölçülmüştür.

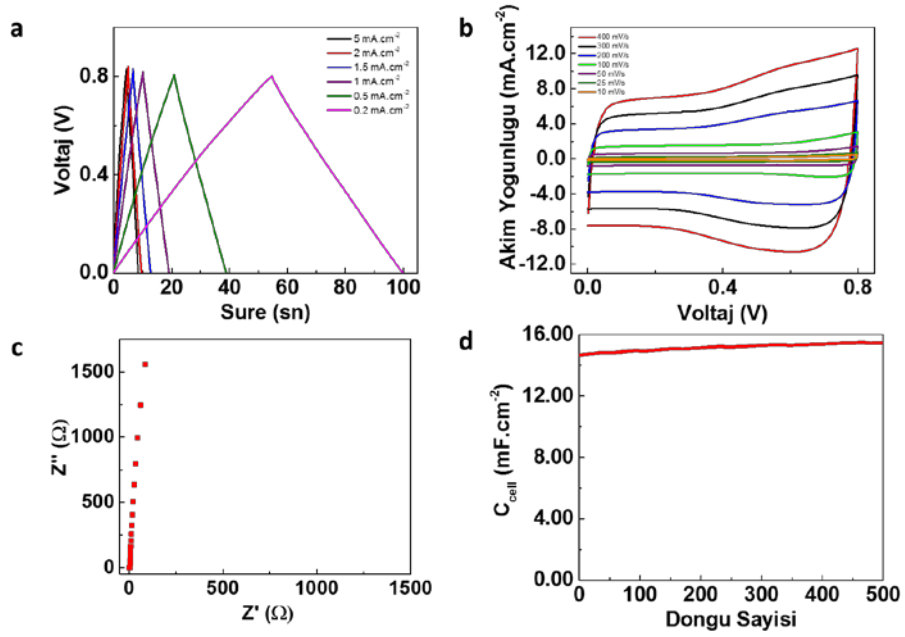
4.3.2 KNT Kağıt Elektrotlarına Farklı Elektrolitlerin Etkisinin Belirlenmesi

Öncelikle detaylı bir elektrolit çalışması yürütülmüştür. Bu amaçla, üretilen elektrotlar Swagelok sisteminde çift elektrot olarak kullanılarak ölçümler alınmıştır. Kullanılan elektrolitler sırası ile 1 M K₂SO₄, 1 M H₂SO₄, 1 M KCl, 1 M KI, 1 M KOH, PC içerisinde 1 M LiClO₄, 1 M Na₂SO₄ ve 1 M NaOH' dur. Detaylı ölçümler ve sonuçları aşağıda sunulmaktadır. K₂SO₄, H₂SO₄, KCl, KI, KOH, LiClO₄, Na₂SO₄ ve NaOH elektrolitlerle üretilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları (Galvanostatik doldurma boşaltma, dönüşümlü voltametri, empedans ve 500

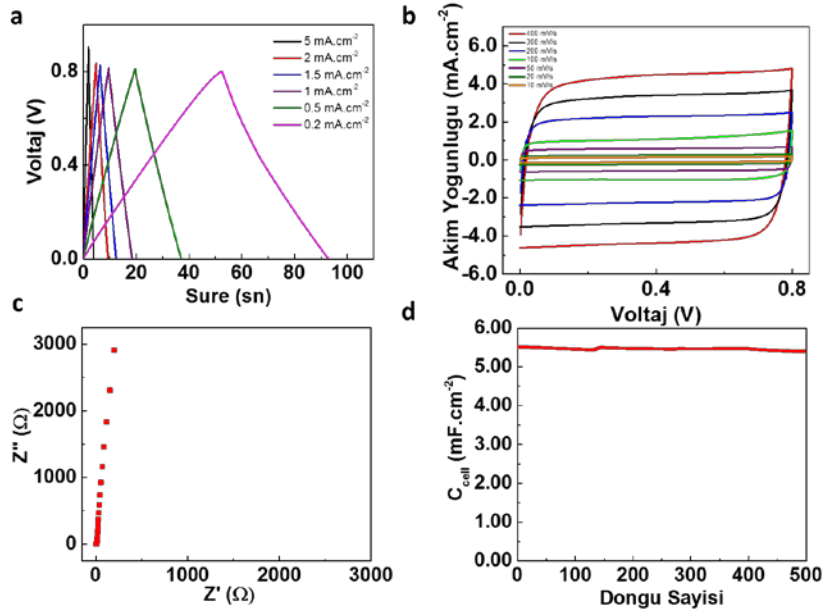
döngüde galvanostatik doldurma boşaltma) sırasıyla Şekil 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100 ve 101’ de verilmiştir.



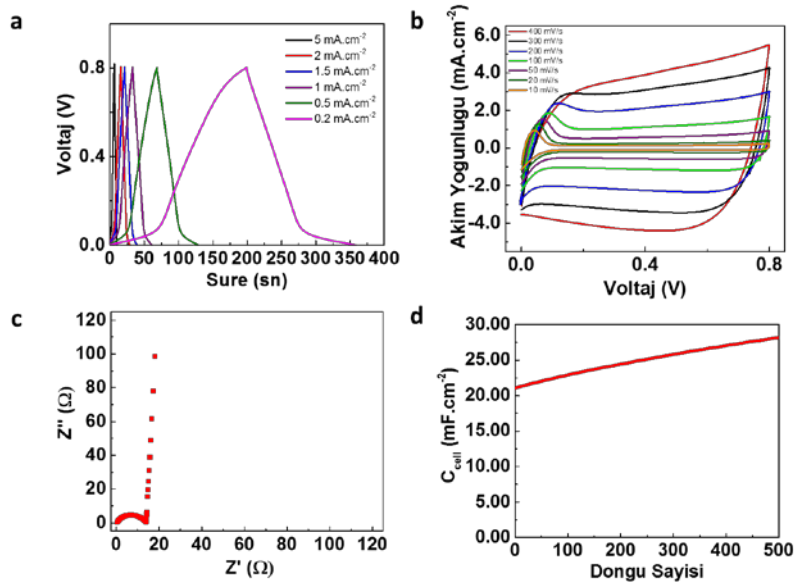
Şekil 94. 1M K₂SO₄ kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



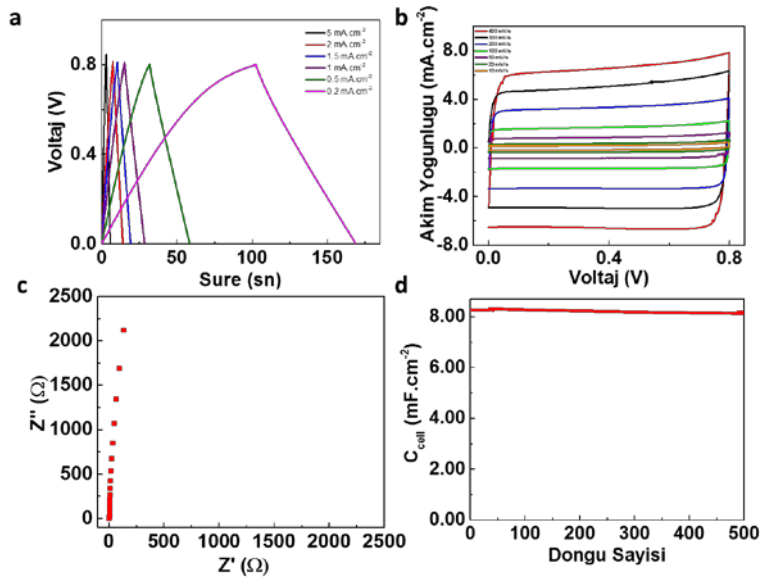
Şekil 95. 1M H₂SO₄ kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



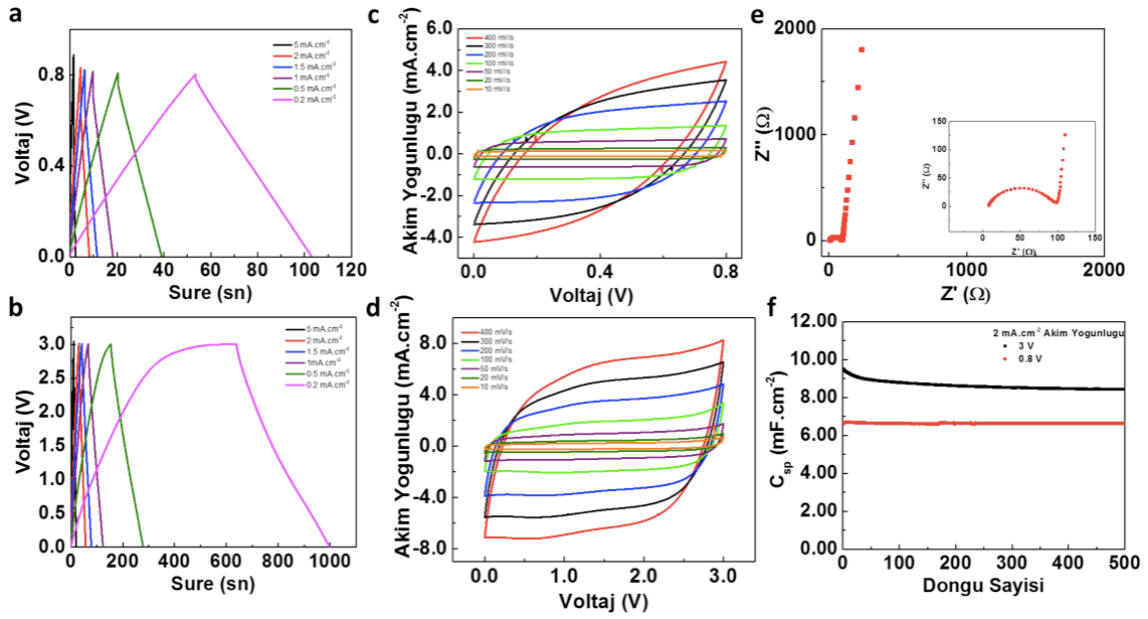
Şekil 96. 1M KCl kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



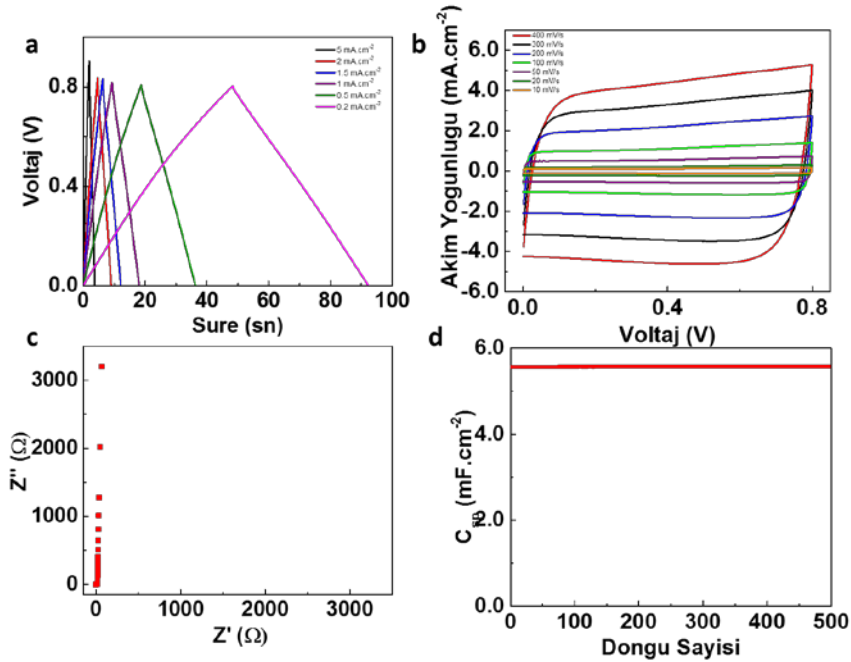
Şekil 97. 1M KI kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



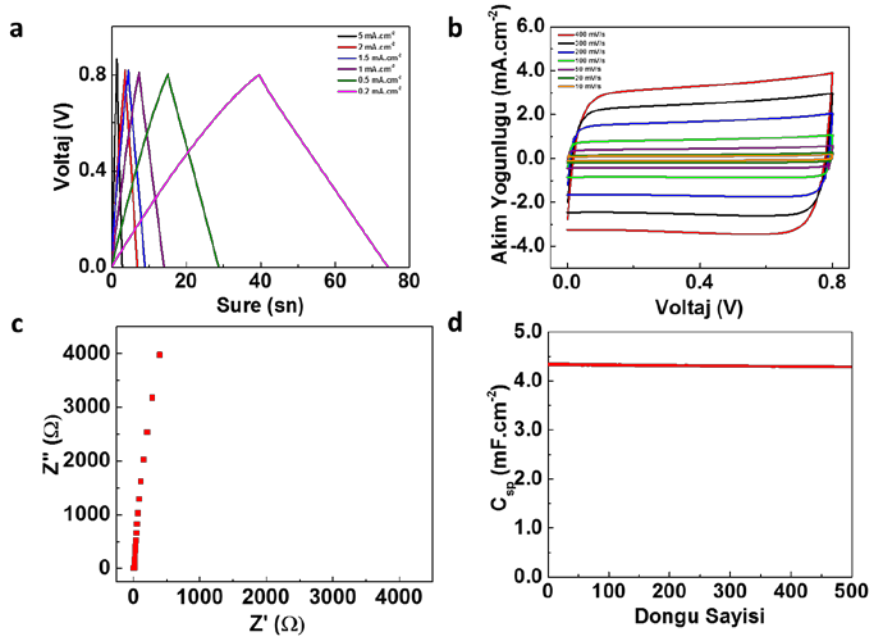
Şekil 98. 1M KOH kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



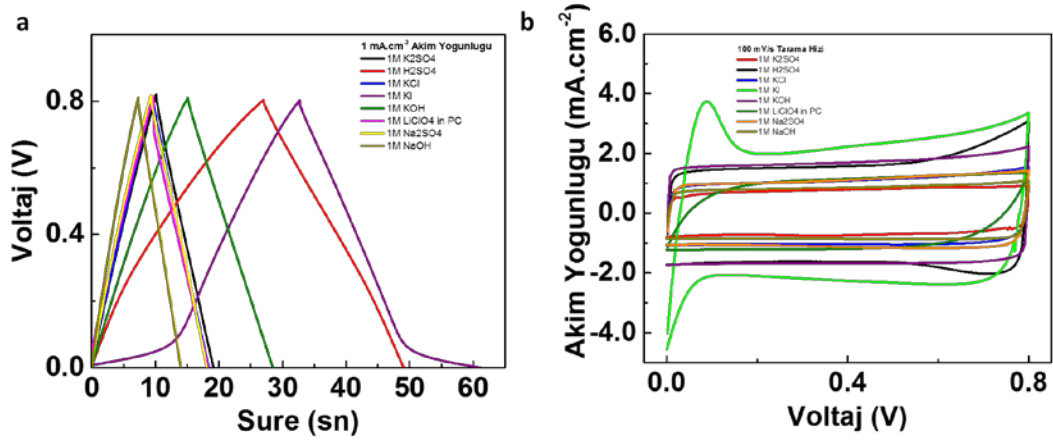
Şekil 99. PC içerisinde 1M LiClO₄ kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 - 0,8 V ve 0 - 3 V voltaj penceresindeki (a,b) Galvanostatik doldurma boşaltma, (c,d) dönüşümlü voltametri, (e) empedans ve (f) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda iki voltaj penceresinde 500 döngü galvanostatik doldurma boşaltma sonuçları.



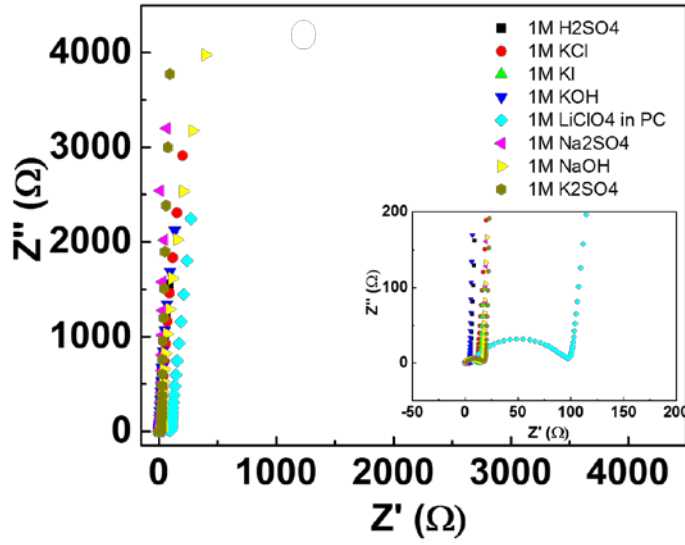
Şekil 100. 1M Na₂SO₄ kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



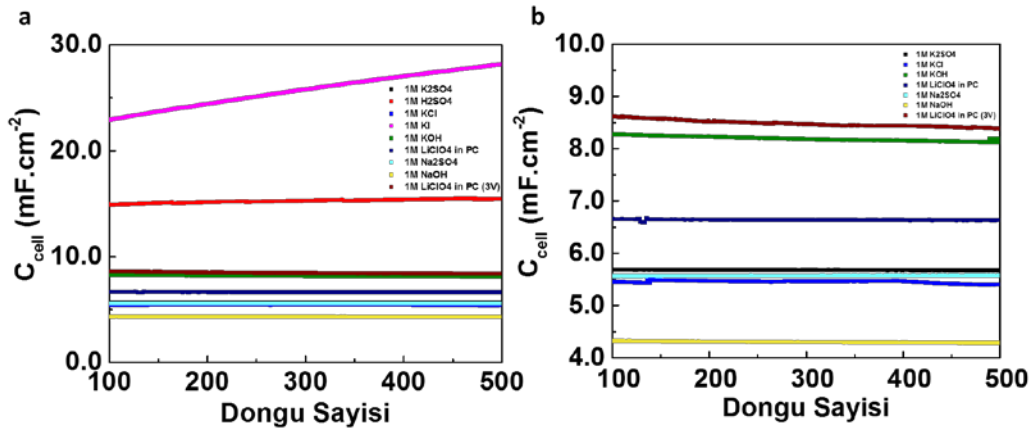
Şekil 101. 1M NaOH kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrenin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) Galvanostatik doldurma boşaltma, (b) dönüşümlü voltametri, (c) empedans, (d) 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 500 döngü galvanostatik doldurma/boşaltma sonuçları.



Şekil 102. Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrelerin 0 – 0,8 V voltaj penceresindeki (a) 1 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda galvanostatik doldurma boşaltma ve (b) 100 mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 103. Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrelerin 10 kHz – 100 mHz aralığında 0V potansiyel uygulanarak yapılan empedans ölçümlerinin karşılaştırılması.



Şekil 104. Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT kağıt çift elektrotlu hücrelerin 2 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda yapılan galvanostatik ölçümlerinin (a) tüm elektrolitleri kapsayan ve (b) 4 - 10 mF.cm⁻² alansal kapasitansa sahip olan hücreleri kapsayan detaylı görünümü ve karşılaştırılması.

Tablo 5. Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan KNT buckypaper çift elektrotlu 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğundaki galvanostatik doldurma/boşaltma grafiklerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri.

Elektrolit	Voltaj Penceresi (V)	Spesifik Kapasitans (F/g)
1 M K_2SO_4	0.8	3.64
1 M H_2SO_4	0.8	8.81
1 M KCl	0.8	3.56
1 M KI	0.8	6.28
1 M KOH	0.8	5.36
1 M LiClO_4	0.8	3.48
1 M LiClO_4	3.0	6.11
1 M Na_2SO_4	0.8	3.52
1 M NaOH	0.8	2.70

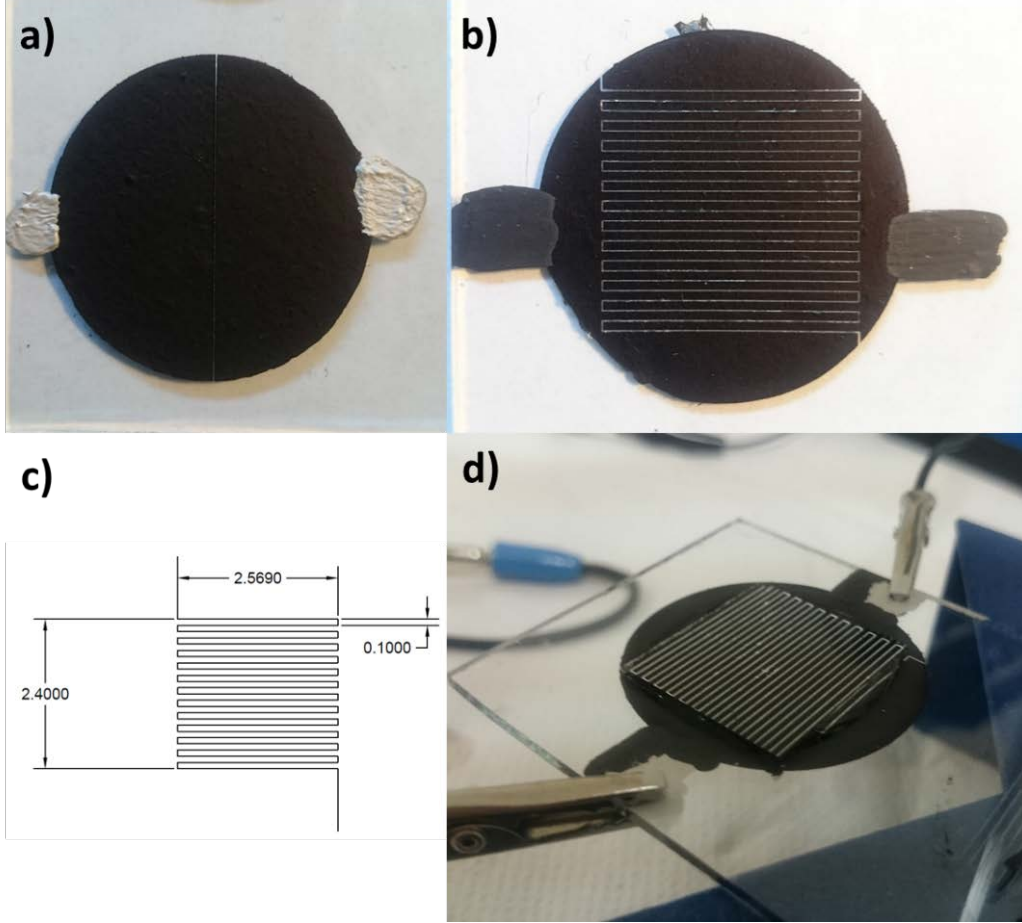
Üretilen altlıksız ve bağlayıcısız KNT kağıtlar 1 M KI elektoliti dışındaki diğer tüm elektrolitler ile ideal bir süperkapasitör olarak kullanılabilir. Şekil 104 (a) da görülen ve 500 döngü boyunca yükselen 1 M KI ile hazırlanan hücrenin performansı en yüksek gözükse de, galvanostatik doldurma boşaltma grafiklerinden yapılan kapasitans hesaplarında esas alından formüldeki eğime göre depolayabildiği yük miktarı görünenden daha düşüktür. Şekil 97 (b) de görüleceği gibi, simetrik bir hücre kurulmasına rağmen 0 V civarında gözlenen redoks aktiviteleri 1 M KI ile alınan sonuçların ilk bakışta daha yüksek gözükmesine neden olmaktadır.

En yüksek performansa sahip olan 1 M H_2SO_4 elektroliti ile kurulan ve 8,81 F/g spesifik kapasitansa sahip olan hücredir. Bunun yanı sıra, sulu elektrolitlerle aynı 0,8 V voltaj penceresinde düşük performans gösteren PC içerisindeki 1 M LiClO_4 organik elektroliti 3 V gibi yüksek bir voltaj aralığı kullanıldığında da diğer sulu elektrolitlere kıyasla 6,11 F/g gibi daha yüksek bir kapasitif performans göstermiştir. Şekil 103' de görüldüğü gibi organik elektrolitin daha büyük yük transfer direnci vardır. Ancak buna rağmen, geniş voltaj pencerelerinde çalışmakta ve yüksek performans göstermektedir. Söz konusu elektrolit ile üretilen süperkapasitörler, yüksek voltaj gerektiren uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir.

4.3.3 KNT Kağıt Elektrotlar Üç Boyutlu Mikrokapasitörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

KNT kağıtlar üç boyutlu mikrokapasitörlerin üretimi için filtreleme esnasında henüz ıslakken cam altlıklara aktarılmıştır. Cam altlığa sadece Van der Waals bağlarıyla bağlanması ve kururken küçülme yaşaması önlenerek cam üzerinde homojen ve büyük boyutta (~ 4 cm çap)

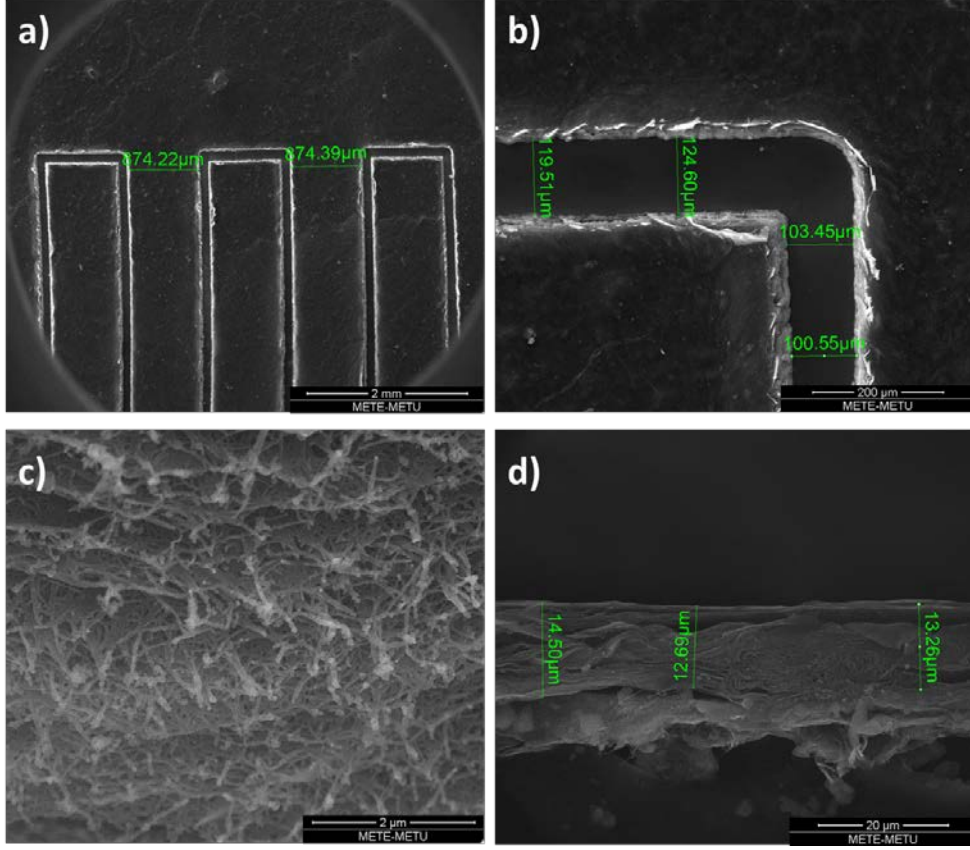
KNT kağıt elektrotlar elde edilmiştir. Elde edilen KNT kağıt elektrotlar Şekil 105' te görülmektedir.



Şekil 105. (a) Tek çizgi ile ikiye ayrılan KNT kağıt elektrotlar, (b) desenleme ile parmak elektrotlar oluşturulan KNT kağıt ince film, (c) AutoCAD 2017 yazılımı ile hazırlanan desen ve santimetre cinsinden ölçüleri, (d) TBAPF₆:PMMA:PC:ACN elektroliti ve gümüş kontaklar kullanılarak hazırlanan KNT mikrokapasitör cihazının fotoğrafı.

Şekil 106' da görülebileceği gibi elektrotların SEM ile kesin ölçütleri incelenmiştir. Bir parmak elektrotun genişliği de Şekil 106 (a)' da görülebileceği gibi yaklaşık 874 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 106 (b)' den görüleceği üzere desenleme için yakılan bölgelerde deviasyon olmakla beraber ortalama açıklık 112,03 µm olarak belirlenmiştir. Yakılan yüzeyin büyük büyütmelelerdeki morfolojisi Şekil 106 (c)' de görülebilir. Bu şekilde 2,5 cm olarak ayarlanan elektrot uzunluğu da hesaplanabilir, fakat uzunluktaki kısalma ortalama olarak 56 µm mikron olduğu için parmak elektrotların uzunlukları 2,494 cm'e denk gelmektedir. Kolaylık için kapasitans hesaplamaları sırasında kısalma gözardı edilerek uzunluk yine 2,5 cm olarak

alınmıştır. Aynı zamanda Şekil 106 (d)' den kalınlık bilgisi alınmış ve parmak elektrotların kalınlığı ortalama olarak 13,5 μm olarak hesaplanmıştır.

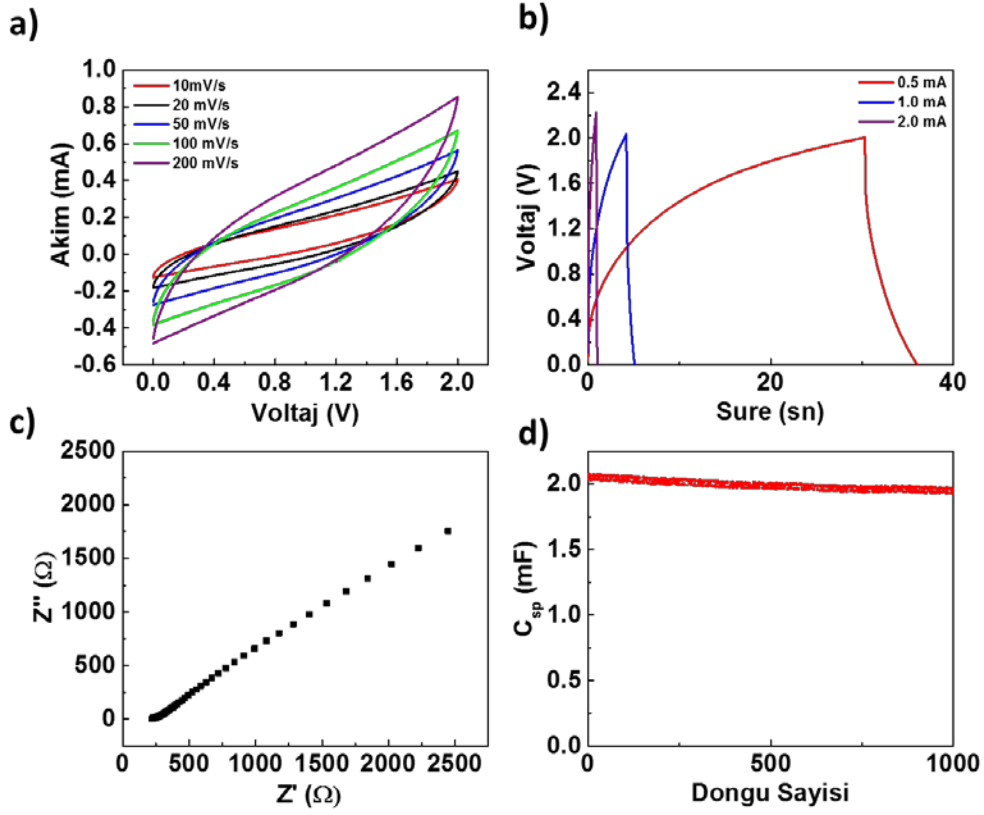


Şekil 106. Parmak şeklinde desenlenen KNT kağıt elektrotların SEM görüntüleri. Lazer ile desenlenen kısımlarının üstten düşük (a) ve yüksek (b) büyütmedeki SEM görüntüleri. (c) Elektrotlardaki KNT' lerin üstten görüntüsü. (d) Parmak elektrotların kesit SEM görüntüsü ve kalınlık ölçüleri.

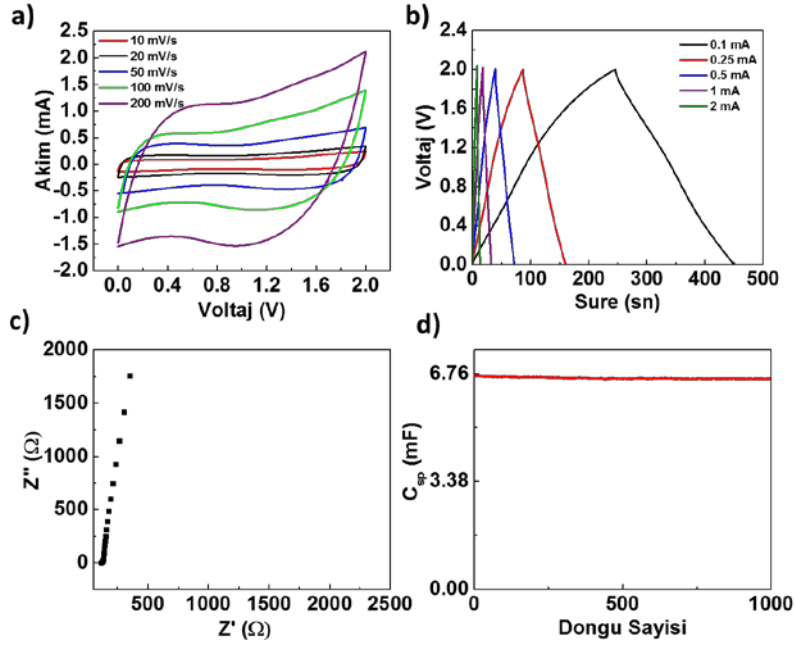
Parmak şeklinde yapılan desende anot ve katot olarak 12' şer olmak üzere toplam 24 tane elektrot bulunmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi de ölçüt olarak bu elektrotlar 2,5 cm uzunluk, 874 μm genişlik ve 13,5 μm kalınlığa sahiptir. Bu değerler mikrokapasitörün kapasitif özelliğinin hesaplanmasında önemlidir.

Elektrotların desenleme ile başarılı şekilde oluşturulduğunun anlaşılması ardından kütle oranları 3:7:20:70 şeklinde hazırlanan TBAPF₆:PMMA:PC:ACN jel elektroliti desenleme ile oluşturulan boşlukları kaplayacak şekilde dökülmüş ve bir cam yardımıyla Şekil 105 (d)' deki gibi kapatılmıştır. Aynı şekilde kapatılan tek desenli mikrokapasitör ile beraber iki elektrot

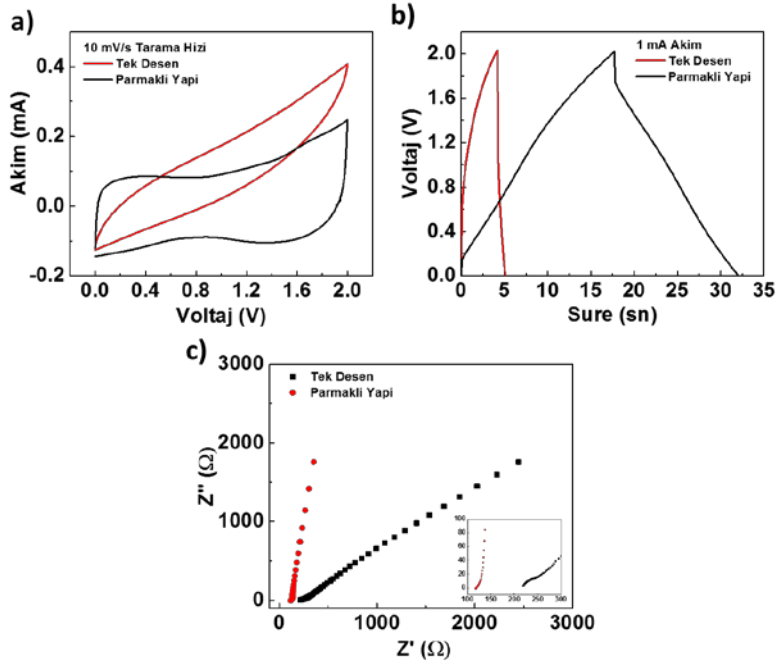
konfigürasyonunda elektrokimyasal ölçümler yapılmış ve sonuçları Şekil 107, 108 ve 109' da verilmiştir.



Şekil 107. Tek desenli KNT mikrokapasitör ölçümleri. (a) Farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri analizi, (b) Farklı akımlarda galvanostatik doldurma boşaltma, (c) 100 kHz den 0.01 Hz frekans ve AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak 0V uygulanan empedans analizi, (d) 0.5 mA akım ile 1000 döngü yapılan galvanostatik doldurma boşaltma sonuçları.



Şekil 108. Parmak desenli üç boyutlu KNT mikrokapasitör ölçümleri. (a) Farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri analizi, (b) Farklı akımlarda galvanostatik doldurma boşaltma, (c) 100 kHz den 0.01 Hz frekans ve AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak 0V uygulanan empedans analizi, (d) 0.5 mA akım ile 1000 döngü yapılan galvanostatik doldurma boşaltma sonuçları.



Şekil 109. Tek desenli ve parmak yapılı KNT mikrokapasitör ölçümlerinin karşılaştırmaları. (a) 10mV/s tarama hızı ile yapılan dönüşümlü voltametri, (b) 1 mA akım ile yapılan galvanostatik doldurma boşaltma, (c) 100 kHz den 0.01 Hz frekans ve AC pertürbasyonu olarak 5 mV ve DC potansiyeli olarak 0V uygulanan empedans analizi sonuçları.

Şekil 107' de görüldüğü üzere tek desenli mikrokapasitör denemesinin kapasitif özelliği çok az olduğu gibi performansı da oldukça düşüktür. Şekil 107 (d)' deki kapasitif değerler 0.5 mA akım ile yapılan galvanostatik analiz sonuçları olarak 2 mF okunsa bile hem Şekil 107 (a) hem de Şekil 107 (b)' deki dönüşümlü voltametri ve galvanostatik doldurma/boşaltma grafiklerinden anlaşılacağı gibi kapasitif açıdan güvenilir sonuçlar vermemiştir. Aynı zamanda Şekil 109 (c)' den de görülebileceği gibi tek desenli hücrenin empedans sonucu da ideal kapasitörden oldukça uzaktır.

Parmak yapılı üç boyutlu KNT mikrokapasitörün ise sonuçları Şekil 108' de görülebilir. Hem dönüşümlü voltametri hem de galvanostatik doldurma/boşaltma grafiklerinden anlaşılacağı gibi Şekil 105 (b)' de görülen sistem ideal bir mikrokapasitör olarak çalışmaktadır.

Mikrokapasitörlerde elektrokimyasal analizlerin kapasitif olarak yorumlanmasında kullanılan hesaplamalar ve rapor edilişi normal süperkapasitörlerden daha farklıdır. Öncelikle mikrometre kalınlığında elektrotların büyük boyutlu bir sisteme nazaran ağırlığı çok daha az olduğundan gravimetrik kapasitansı ve enerji yoğunluğu göz ardı edilebilir. Çünkü literatürde ilgili mikrokapasitör yayınlarında gravimetrik kapasitans rapor edilse bile elektrot kalınlığı artırıldığı zaman performans orantılı bir şekilde artmamaktadır. Bu yüzden mikrokapasitörlerin kapasitif özellikleri aktarılırken önemli olan değerler alansal kapasitansı ve güç yoğunluğudur (Beidaghi, 2014).

Kapasitif özellikler Pech ve arkadaşlarının belirtildiği gibi hesaplanmıştır (Pech, 2010). Burada bir elektrotun alanı parmak elektrotların genişliğinin yanı sıra açılan boşluklar/desenler katılarak hesaplanmaktadır. Şekil 105 (b) ve Şekil 106' daki SEM görüntülerinden toplam alan 5,92 cm² olarak hesaplanmıştır.

Parmak yapılı üç boyutlu KNT elektrotların kapasitif özellikleri dönüşümlü voltametri grafiklerinden hesaplanmıştır. Bu hesap için aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$C = \frac{Q}{\Delta E x A}$$

Burada Q yük miktarı (C), ΔE voltaj penceresi (V) ve A pozitif ve negatif elektrotların oluşturduğu toplam alana (cm²) denk gelmektedir. Bu formüle göre 10 mV/s tarama hızında mikrokapasitörün kapasitansı 3.5 mF.cm⁻² olarak bulunmuştur. 20, 50 , 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında da alansal kapasitanslar sırası ile 3.13, 2.69 , 2.26 ve 1.81 mF.cm⁻² olarak

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlara oldukça yakındır (Pech, 2010 ve Gao, 2011). Ancak üretimde izlediğimiz yöntem, literatürde mikrokapasitörlerin üretiminde uygulanan diğler yöntemlere karşın oldukça kolay ve kısa sürelidir, ayrıca, herhangi bir iletken altlığa veya kaplamaya ihtiyaç duymamaktadır.

5. SONUÇLAR

Bu projede karbon nanotüplerle süperkapasitör elektrotlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Karbon nanotüpler üç ayrı geometride (folyo üzerinde dik hizalı nanotüpler, nanotüp ince filmler ve nanotüp kağıtlar) elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda hem proje dahilinde üretilen birkaç duvarlı hem de ticari olarak temin edilen tek duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır.

Bu kapsamda ilk olarak alüminyum folyolar üzerinde karbon nanotüpler kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiştir. Üretim için gerekli olan katalizör parametreleri sistematik olarak belirlenmiştir. Katalizör kaplama yöntemi, katalizör kalınlığı, tavlama sıcaklığı ve süreleri tanımlanmıştır. Katalizör kaplı folyoların üzerine yüzeye dik şekilde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile 620°C sıcaklıkta birkaç duvarlı karbon nanotüpler üretilmiştir. kimyasal buhar biriktirme yöntemi parametreleri tanımlanmıştır. Üretilen nanotüplerin boyları ortalama 6 µm' dir. Nanotüplerin detaylı yapısal karakterizasyonu Raman, TEM ve SEM yöntemleri ile yapılmıştır. Nanotüp üretiminden sonra folyolar doğrudan elektrot olarak kullanılarak hem iki elektrot hem de üç elektrotlu elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Elektrotların kulombik verimi %100' e yakındır ve 2000 bükme tekrarına kadar elektrokimyasal özelliklerinde herhangi bir gerileme olmamıştır. Metal folyolar üzerinde üretilen KNT'li süperkapasitörlerin performansı beklenenden düşüktür. KNT' lerin boylarının uzatılması bu noktada bir çözüm sunabilir. Ayrıca, hücre kapatılırken oluşabilecek sürtünmeden kaynaklanan KNT kaybına kalıcı çözümler bulunması gerekmektedir. Ayrıca metal folyolar üzerinde üretilen KNT' leri şablon olarak kullanıp üzerlerine elektrokimyasal olarak PANI kaplanmış ve böylelikle oluşan nanokompozit yapı da süperkapasitör elektrodu olarak irdelenmiştir. Söz konusu sistem için en uygun elektrolit Na₂SO₄ olduğu belirlenmiştir.

İkinci olarak tek duvarlı karbon nanotüp ince filmler basit çözelti esaslı yöntemlerle iletkenliği ve şeffaflığı ayarlanabilir şekilde altlıklar üzerinde üretilmiştir. İnce filmlerdeki karbon nanotüp miktarının artırılması iletkenliği artırırken optik geçirgenliği de düşürmektedir. Söz konusu ince filmlerin kullanımı ile süperkapasitörlerde ilave akım toplayıcı gereksinimi ortadan kalkmıştır. KNT ince filmlerle öncelikle esnek ve şeffaf süperkapasitör elektrotları üretilmiştir. Bu cihazlar için yine şeffaf olan susuz jel elektrolit kullanılmış ve yüksek verimle çalıştığı belirlenmiştir. Nispeten düşük çıkan spesifik kapasitansın artırılması daha fazla KNT kullanımını gerektirmektedir ve bu da şeffaflıktan ödün vermekle mümkün olabilecektir. Bu noktada, şeffaflığı daha da artırmak için ince film içerisindeki nanotüplerin topaklanmasını önleyici tedbirler alınabilir.

KNT ince filmler sonrasında kumaş altlıklar üzerine kaplanarak süperkapasitörler üretilmiştir. Buradaki hedef süperkapasitörlerin giyilebilir elektroniklerle entegrasyonudur. Bu noktada KNT' ler, MnO_2 ve iletken polimerler ile üçlü nanokompozit yapıda çözelti esaslı daldırma/kurutma yöntemi ile üretilmiştir. KNT ince filmlerin elektrokimyasal performansı yüzeylerindeki MnO_2 nanoparçacıkların ve iletken polimerlerin (PANI veya PEDOT:PSS) psödokapasitans katkısı ile ciddi miktarda artırılmıştır. MnO_2 'nin psödokapasitans özelliği KNT' lerin yüksek akım toplama etkinliği ile mümkün olmaktadır. Buna ek olarak, KNT tabakası MnO_2 tabakası üzerine kaplandığında dökülmeleri engellemektedir ve mekanik olarak dayanıklı elektrotlara dönüşmektedir. MnO_2 /TDKNT nanokompozit süperkapasitör cihazları hem kapasitans hem de direnç özelliğine sahiptir, diğer taraftan iletken polimer eklenmesi yüzey direncini düşürmekte ve nanokompozitin elektrokimyasal kapasitesini artırmaktadır. MnO_2 /TDKNT elektrotlarının PANI ile kaplanması PEDOT:PSS ile kaplamaya göre elektrokimyasal açıdan daha iyi sonuç vermiştir. Bundan sonraki iletken polimer kullanan deneylerimizin neredeyse hepsinde PANI kullanılmıştır.

Bir diğer üçlü nanokompozit olarak KNT/ WO_3 / PANI elektrotlar üretilmiştir ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Üretim aşamasında WO_3 ve PANI, KNT ince filmlerin üzerine elektrokaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Elektrokimyasal performans KNT' lerin üzerine WO_3 ve PANI' nin homojen kaplanması ile artırılmıştır. Üçlü nanokompozit filmler, TDKNT filmler ve literatürdeki ikili nanokompozit benzerlerine göre daha yüksek kapasitans değerine sahiptir. Cihazlarda 500 doldurma/boşaltma testi sonrasında kapasitenin % 77' sinin korunduğu belirlenmiştir. Üretilen süperkapasitör cihazlarının inert atmosfer altında saklanması ve test edilmesi ile bu değerler geliştirilebileceği öngörülmektedir.

Bir diğer üçlü nanokompozit olarak bu sefer elektrokromik bir iletken polimer ve TiO_2 nanoparçacıkları tercih edilmiştir. KNT/İP nanokompozit elektrotlar, KNT elektrotlara göre daha yüksek spesifik kapasitans değerine sahiptir ve sahip olunan potansiyel değerine bağlı olarak farklı renkler göstermektedir. Söz konusu uygulamanın, akıllı cihazlar adı altında, kullanıcıya farklı renklerle kapasitörün doluluk oranını belirtmesi hedeflenmektedir. Farklı renklere sahip olan elektrokromik polimerler bu noktada irdelenebilir. Sonrasında, KNT/İP ikili nanokompozit elektrot yapısına titanyum dioksit (TiO_2) nanoparçacıklar entegre edilerek üçlü nanokompozit yapı elde edilmiştir. Yapıya eklenen TiO_2 nanoparçacıklar, İP' nin elektrokromik özelliklerinin korunmasını sağlamakla beraber elektrokimyasal özelliklerini de geliştirmiştir. Bu noktada elektrokimyasal özelliklerin iyileştirilmesi için farklı metal oksit nanoparçacıkları da kullanılabilir.

Bir diğ er üç lü nanokompozit kompozisyonu olarak KNT/Co₃O₄/PANI seç ilmiştir. Co₃O₄, KNT ince filmlerin üzerine elektrokimyasal olarak kaplanıp tavlansarak elde edilmektedir ve boşluklu nanopul morfolojisindedir. KNT/Co₃O₄ nanokompozitinin kapasitif özelliğ i, hem KNT ince film den hem de ilk aş amada elde edilen KNT/Co(OH)₂ nanokompozitinden yaklaşık 10 kat daha fazladır. Ayrıca doldurma/boşaltma süreçlerine paralel olarak Co₃O₄' ün oldukça detaylı kristalografik karakterizasyonu yapılmış ve cihazlarda yaşanan kapasite kaybının elektrotlardan değ il elektrolit bozunmasından ötürü gerç ekleşt iğ i belirlenmiştir. KNT/Co₃O₄ ikili nanokompozitlerinin üzerine PANI elektrokimyasal olarak kaplanmış ve KNT/Co₃O₄/PANI üç lü nanokompozitleri elde edilmiştir. Ancak üç lü nanokompozitlerin kapasitif özelliklerinin ikili nanokompozitlerden çok farklı olmadığı belirlenmiştir. Bunun sebebi, PANI kaplaması ile hem Co₃O₄' in elektrolit ile olan arayüzünün azalması, hem de ikili nanokompozitte Co₃O₄ yapısındaki boşlukların kapanmasıdır. Üç lü nanokompozitte hem direnç artışı olmuş, hem de iyon difüzyonu zorlaşmıştır.

Üç üncü olarak KNT kağıtlar süperkapasitör elektrotları olarak kullanılmıştır. KNT kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiştir. Kağıt denilmesinin sebebi kendi kendini tutabilen yapılar elde edilmesidir. KNT kağıtlarla öncelikle iki elektrot konfigürasyonunda çok detaylı elektrolit çalışması yürütülmüştür. Bu amaçla birçok sıvı ve organik elektrolit kullanılmıştır. En yüksek performansı sulu H₂SO₄ elektroliti göstermiştir (0,8 V' a kadar). PC içerisindeki LiClO₄ organik elektroliti ise 3 V gibi yüksek bir voltaj aralığı kullanıldığında da diğ er sulu elektrolitlere kıyasla yüksek bir kapasitif performans göstermiştir. Organik elektrolitin daha büyük yük transfer direnci vardır. Ancak buna rağmen, geniş voltaj pencerelerinde çalışmakta ve yüksek performans göstermektedir. Sözkonusu elektrolit ile üretilen süperkapasitörler, yüksek voltaj gerektiren uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir.

Son olarak KNT kağıt elektrotlar cam altlıklar üzerine tutturulmuş ve lazer ile desenlenerek üç boyutlu mikrokapasitörler üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlara oldukça yakındır. Sözkonusu kapasitörlerin üretiminde izlenen yöntem, literatürde mikrokapasitörlerin üretiminde uygulanan diğ er yöntemlere karşın oldukça kolay ve kısa sürelidir, ayrıca, herhangi bir iletken altlığ a veya kaplamaya ihtiyaç duymamaktadır. Sadece tek bir desen incelenmiştir, farklı kanal uzunlukları ve geometrileri ile cihazların geliştirilmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J. M., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. S., Lee, Y. H., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 5, (2001).

Aravinda, L. S., Nagaraja, K. K. , Bhat, K. U., Bhat, B. R., Magnetron sputtered MoO₃/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical supercapacitor, *J Electroanal Chem* 699 (2013) 28-32.

Arbizzani, C., Mastragostino, M., Soavi, F., New trends in electrochemical supercapacitors, *J Power Sources* 100 (2001) 164-170.

Bachhav, S.G., Patil, D.R., Synthesis and Characterization of Polyaniline-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites and Its Electrical Percolation Behavior, *American Journal of Materials Science* 5 (2015) 90-95.

Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., Kotz, R., Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon*, 43, 6, 1303-1310, (2005).

Becker, H.E., U.S. Patent 2 800 616, 1957.

Beguin, F., Frackowiak, E., Supercapacitors materials, systems, and applications. 2013: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Beidaghi, M., Gogotsi, Y., Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 867.

Boos, D. I., U.S. Patent 3 536 963, 1970.

Cevher, S.C., Unlu, N. A., Ozelcaglayan, A.C., Apaydin, D. H., Udum, Y.A., Toppare, L., Cirpan, A., Fused structures in the polymer backbone to investigate the photovoltaic and electrochromic properties of donor-acceptor-type conjugated polymers, *J. Polym. Sci. A* 51 (2013) 1933.

Chae, S. H., Lee, Y. H., Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics, *Nano Convergence* 1 (2014).

Chen, W. C., Wen, T. C., Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors, *J Power Sources* 117 (2003) 273-282

Chen, Y. M., Cai, J. H., Huang, Y. S., Lee, V, Tsai, D. S., Preparation and characterization of iridium dioxide-carbon nanotube nanocomposites for supercapacitors, *Nanotechnology* 22 (2011)

Chen, Z., Augustyn, V., Wen, J., Zhang, Y. W., Shen, M. Q., Dunn, B., Lu, Y. F., High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V₂O₅ nanowire nanocomposites, *Adv Mater* 23 (2011) 791

Chen, X., Lin, H., Deng, J., Zhang, Y., Sun, X., Chen, P., Fang, X., Zhang, Z., Guan, G., Peng, H., Electrochromic fiber-shaped supercapacitors, *Adv. Mater.*, 26 (2014) 8126-8132.

Clemente, A., Panero, S., Spila, E., Scrosati, B., Solid-state, polymer-based, redox capacitors, *Solid State Ionics* 85 (1996) 273-277.

Conway, B. E., Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy-storage, *J Electrochem Soc* 138 (1991) 1539-1548.

Conway, B. E., Birss, V., Wojtowicz, J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *J Power Sources* 66 (1997) 1-14.

Conway, B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum, New York, (1999).

Dupin, J.C., Gonbeau, D., Vinatier, P., Levasseur, A., Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 1319-1324.

Eliad, L., Salitra, G., Soffer, A., Aurbach, D., Proton-selective environment in the pores of activated molecular sieving carbon electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 39, 10128-10134, (2002).

Frackowiak, E., Beguin, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 (2001) 937-950.

Frackowiak, E., Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 15, 1774-1785, (2007).

Gao, W., Singh, N., Song, L., Liu, Z., Reddy, A. L., Ci, L., Vajtai, R., Zhang, Q., Wei, B., Ajayan, P. M., Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films, *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) 496-500.

Ge, J., Cheng, G., Chen, L., Transparent and flexible electrodes and supercapacitors using polyaniline/single-walled carbon nanotube composite thin films, *Nanoscale*, 3, 3084-3088, (2011).

Gu, D., Jia, C., Weidenthaler, C., Bongard, H., Spliethoff, B., Schmidt, W., Schüth, F., Highly ordered mesoporous cobalt-containing oxides: structure, catalytic properties, and active sites in oxidation of carbon monoxide, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11407–11408.

Gruner, G., Carbon Nanotube Films For Transparent and Plastic Electronics., *Journal of Materials Chemistry*, 16, 35, 3533-3539, (2006).

Helmholtz, H. V., *Ann. Phys.* 29 (1879).

Hadjiev, V., Iliev, M., Vergilov, I., The Raman spectra of Co₃O₄, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) L199-L201.

Hiralal, P., Wang, H. L., Unalan, H.E., Liu, Y. L., Rouvala, M., Wei, D., Andrew, P., Amaratunga, G. A. J., Enhanced supercapacitors from hierarchical carbon nanotube and nanohorn architectures, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 44, 17810-17815, 2011.

Honda, Y., Haramoto, T., Takeshige, M., Shiozaki, H., Kitamura, T., Ishikawa, M., Aligned MWCNT Sheet Electrodes Prepared by Transfer Methodology Providing High-Power Capacitor Performance, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) A106–A110.

Hu, C. C., Li, W. Y., Lin, J. Y., The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric-polyaniline composites in NaNO₃, *J. Power Sources* 137 (2004) 152-157.

Hubli, R.C., Mittra, J., Suri, A.K., Reduction-dissolution of Cobalt Oxide in Acid Media: A Kinetic Study, *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 125-134.

Hyder, M. N., Lee, S. W., Cebeci, F. C., Schmidt, D. J., Shao-Horn, Y., Hammond, P. T., Layer-by-Layer Assembled Polyaniline Nanofiber/Multiwall Carbon Nanotube Thin Film Electrodes for High-Power and High-Energy Storage Applications, *ACS Nano*, 5, 8552-8561, (2011).

Hecht, D. S., Hu, L., Irvin, G., Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures, *Advanced Materials*, 23, 13, 1482–1513, (2011).

Hou, Y., Cheng, Y. W., Hobson, T., Liu, J., Design and Synthesis of Hierarchical MnO₂ Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes, *Nano Letters*, 10, 7, 2727-2733, (2010).

Hwang, S. G., Ryu, S. H., Yun, S. R., Ko, J. M., Kim, K. M., Ryu, K. S., Behavior of NiO-MnO₂/MWCNT composites for use in a supercapacitor, *Mater Chem Phys* 130 (2011) 507-512

Jagadale, A.D., Kumbhar, V.S., Bulakhe, R.N., Lokhande, C.D., Influence of electrodeposition modes on the supercapacitive performance of Co₃O₄ electrodes, *Energy* 64 (2014) 234-241.

Jiang, Y. Q., Zhou, Q., Lin, L., Planar MEMS supercapacitor using carbon nanotube forests, *IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, Sorrento, (2009).

Jost, K., Dion, G., Gogotsi, Y., Textile energy storage in perspective, *J Mater Chem A* 2 (2014) 10776-10787.

Kang, Y. J., Kim, B., Chung, H., Kim, W., Fabrication and characterization of flexible and high capacitance supercapacitors based on MnO₂/CNT/papers, *Synthetic Met* 160 (2010) 2510-2514.

Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C., Fauvarque, J. F., Polythiophene-based supercapacitors, *J Power Sources* 80 (1999) 142-148.

Le, L.T., Ervin, M.H., Qiu, H., Fuchs B.E., Lee, W. Y., Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 355–358.

Lee, S. W., Kim, B.-S., Chen, S., Shao-Horn, Y., Hammond, P.T., Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 671–679.

Lim, J. H., Choi, D. J., Kim, H.-K., Cho, W., Yoon, Y. S., Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO₂ Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A275–A278

Lin, Y.R., Teng, H.S., A novel method for carbon modification with minute polyaniline deposition to enhance the capacitance of porous carbon electrodes, *Carbon* 41 (2003) 2865-2871

Long, J. W., Balanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M. B., Crosnier, O., Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS Bulletin*, 36, 513, (2011).

Mallouki, M., Tran-Van, F., Sarrazin, C., Simon, P., Daffos, B., De, A., Chevrot, C., Fauvarque, J., Polypyrrole-Fe₂O₃ nanohybrid materials for electrochemical storage, *J Solid State Electr* 11 (2007) 398-406.

Mastragostino, M., Arbizzani, C., Soavi, F., Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics*, 148, 3-4, 493-498, (2002).

Murphy, T. C., Wright, R. B., Sutula, R. A., US department of energy electrochemical capacitor development and testing activities, *Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors II* 96 (1997) 258-267.

Pan, H., Poh, C. K., Feng, Y. P., Lin, V., Supercapacitor electrodes from tubes in tube carbon nanostructures, *Chem Mater* 19 (2007) 6120-6125.

Park, J. H., Ko, J. M., Park, O. O., Carbon nanotube/RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors, *J Electrochem Soc* 150 (2003) A864-A867.

Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Simon, P., Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 651-654.

Peng, C., Zhang, S. W., Jewell, D., Chen, G. Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Prog Nat Sci* 18 (2008) 777-788.

Raymundo-Pinero, E., Khomenko, V., Frackowiak, E., Beguin, F., Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 1, A229-A235, (2005).

Ren, X. B., Lu, H. Y., Lin, H. B., Liu, Y. N., Xing, Y., Preparation and characterization of the Ti/IrO₂/WO₃ as supercapacitor electrode materials, *Russ J Electrochem.* 46 (2010) 77-80.

Ryoo, R., Joo, S.H., Jun, S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 37, 7743-7746, (1999).

Ryu, K. S., Kim, K. M., Park, N. G., Park, Y. J., Chang, S. H., Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *J Power Sources* 103 (2002) 305-309

Sarangapani, S., Tilak, B. V., Chen, C. P., Materials for electrochemical capacitors - theoretical and experimental constraints, *J Electrochem Soc* 143 (1996) 3791-3799.

Sharma, R. K., Zhai, L., Multiwall carbon nanotube supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for super-capacitors, *Electrochimica Acta*, 54, 27, 7148-7155, (2009).

Sheng, K., Sun, Y., Li, C., Yuan, W., Shi, G., Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 247.

Simon, P., Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nat Mater* 7 (2008) 845-854.

Simon, P., Gogotsi, Y., Dunn, B., Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science* 343 (2014) 1210–1211.

Sivakkumar, S. R., Ko, J. M., Kim, D. Y., Kim, B. C., Wallace, G. G., Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors, *Electrochim Acta* 52 (2007) 7377-7385.

Sivakkumar, S. R., Kim, W. J., Choi, J. A., MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Kim, D.W., Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors, *J Power Sources* 171 (2007) 1062-1068

Song, R. Y., Park, J. H., Sivakkumar, S. R., Kim, S. H., Ko, J. M., Park, D. Y., Jo, S. M., Kim, D. Y., Supercapacitive properties of polyaniline/Nafion/hydrous RuO₂ composite electrodes, *J Power Sources* 166 (2007) 297-301.

Stoller, M. D., Ruoff, R. S., Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energ Environ Sci.* 3 (2010) 1294- 1301.

Tang, C.W., Wang, C.B., Chien, S.H., Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochim. Acta.* 473 (2008) 68–73.

Teo, K.B., Singh, C., Chhowalla, M., Milne, W. I., Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 10, 1, (2003).

Wang, Q., Wen, Z. H., Li, V, Carbon nanotubes/TiO₂ nanotubes hybrid supercapacitor, *J Nanosci Nanotechno* 7 (2007) 3328-3331.

Wang, H., Peng, C., Peng, F., Yu, H., Yang, J., Facile synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its electrochemical performance for supercapacitors, *Materials Science and Engineering B*, 176, 1073– 1078, (2011).

Wang, G. P., Zhang, L., Zhang, J. J., A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem Soc Rev* 41 (2012) 797-828.

Wang, W. J. , Hao, Q. L., Lei, W., Xia, X. F., Wang, X., Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials, *RSC Advances* 2 (2012) 10268-10274.

Wilson, G. J., Looney, M. G., Pandolfo, A. G., Enhanced capacitance textile fibres for supercapacitors via an interfacial molecular templating process, *Synthetic Metals* 160 (2010) 655-663.

Wu, N.L., Nanocrystalline oxide supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 75, 1-3, 6-11, (2002).

Wei, D., Scherer, M.R.J., Bower, C., Andrew, P., Ryhänen, T., Steiner, U., A nanostructured electrochromic supercapacitor, *Nano Lett.*, 12 (2012) 1857-1862.

Yamashita, T., Hayes, P., Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 2441.

Yuksel, R., Durucan, C., Unalan, H.E., Ternary nanocomposite SWNT/WO₃/PANI thin film electrodes for supercapacitors, *J. Alloys. Comp.* 658 (2016) 183-189.

Zhang, H., Cao, G. P., Wang, Y. Z., Yang, Y. S., Shi, Z. J., Gu, Z. N., Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage, *Nano Letters*, 8,2664, (2008).

Zhang, Y. P., Sun, X. W. , Pan, L. K., Li, H. B., Sun, Z., Sun, C. Q., Tay, B. K., Carbon nanotube-zinc oxide electrode and gel polymer electrolyte for electrochemical supercapacitors, *J Alloy Compd* 480 (2009) L17-L19.

Zhao, X., Johnston, C., Grant, P. S., A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide/carbon nanotube composite anode, *J Mater Chem* 19 (2009) 8755-8760.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HÜSNÜ EMRAH ÜNALAN
Proje No:	113E596
Proje Başlığı:	Karbon Nanotüplerle Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	CANER DURUCAN
Danışmanlar:	ALİ ÇIRPAN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2014 - 01/03/2017
Onaylanan Bütçe:	446469.8
Harcanan Bütçe:	333249.36
Öz:	<p>Karbon nanotüplerin (KNT? lerin) metallere yakın iletkenlikleri, yüksek yüzey alanları ve fonksiyonelleştirilebilir yüzey morfolojisine sahip olmaları süperkapasitör elektrotu olarak kullanılmalarının itici gücüdür. Ancak, KNT esaslı süperkapasitörlerin, metal oksit ve iletken polimerlere göre daha düşük enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu belirtmiştir. Öte yandan metal oksitler ve iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar metal oksitlerin düşük iletkenliğini ve iletken polimerlerin mekanik dayanıksızlığını ortaya koymuştur. Gerçekleştirilen projenin amacı farklı mimarilerdeki süperkapasitörlerin KNT? lerle geliştirilmesidir. KNT?lerin metal oksit ve iletken polimerler ile birlikte kullanıldığı üçlü nanokompozit çalışmaları gelecek vadetmektedir ve proje kapsamında incelenen ilk mimari budur. Bu amaçla çeşitli metal oksit ve iletken polimerler kullanılmıştır. İkinci mimaride üç-boyutlu süperkapasitörler üretilmiştir. Bu amaçla KNT kağıtlar lazer ile desenlenerek geleneksel iki-boyutlu cihaz mimarisi üç-boyutlu hale getirilmiştir. Üçüncü mimaride ise KNT ince filmleri elektrot olarak kullanan esnek ve şeffaf süperkapasitörler üretilmiştir. Elektrotlarda düşük yoğunluklarda KNT ince filmler kullanılmıştır. Projede iki çeşit KNT kullanılmıştır. Bunlar, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen KNT?ler ve ticari olarak temin edilen KNT? lerdir. KNT? lerin ince film ve kağıt formunda üretildiği durumlarda ticari olarak temin edilen KNT? ler kullanılmıştır. Her üç mimaride üretilen süperkapasitörlerin cihaz özellikleri detaylı şekilde incelenmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Süperkapasitörler, enerji, karbon nanotüpler, nanokompozit elektrotlar
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

<p>Projenin Yapılan Yayınlar:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1- Textile supercapacitors-based on MnO₂/SWNT/conducting polymer ternary composites (Makale - İndekli Makale), 2- All-Organic Electrochromic Supercapacitor Electrodes (Makale - İndekli Makale), 3- Ternary nanocomposite SWNT/WO₃/PANI thin film electrodes for supercapacitors (Makale - Diğer Hakemli Makale), 4- Transparent and Flexible Supercapacitors with Single Walled Carbon Nanotube Thin Film Electrodes (Makale - Diğer Hakemli Makale), 5- Textile Based Supercapacitors Using SWNTs/Manganese Oxide/PEDOT:PSS (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 6- Transparent and Flexible Supercapacitor Electrodes Using SWNT Thin Films (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 7- Silver Nanowire - Molybdenum Oxide Nanocomposite Electrodes for Flexible Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 8- Single Walled Carbon Nanotube - Conducting Polymer Electrodes for Electrochromic Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 9- Carbon nanotube - cobalt oxide nanocomposites for high performance supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 10- Carbon nanotube - conducting polymer electrodes for electrochromic supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 11- Single Walled Carbon Nanotube - Cobalt Oxide Nanocomposites as Supercapacitor Electrode Materials (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 12- Transparent and Flexible Vacuum Filtered Single Walled Carbon Nanotube Thin Film Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 13- Carbon Nanotube - Tungsten Oxide - Polyaniline Ternary Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 14- Transparent and Flexible SWNT Thin Film Supercapacitors (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 15- Flexible Textile Based Ternary Nanocomposite Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 16- Fabrication and Characterisation of Carbon Nanotube Based Supercapacitor Electrodes (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi), 17- Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned carbon nanotubes grown on aluminum foils (Makale - İndekli Makale), 18- Development of Supercapacitors with One Dimensional Nanomaterials (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Doktora Tezi), 19- Vertically Aligned Carbon Nanotube? Polyaniline Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 20- Single Walled Carbon Nanotube Thin Film Electrodes for Transparent and Flexible Supercapacitors (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),
-----------------------------------	---