T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KARBON NANOFİBER ESASLI HİBRİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ ve SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Hamide AYDIN

DANIŞMAN
Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ümran KURTAN

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Haziran, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Hamide AYDIN tarafından, **Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ** danışmanlığında hazırlanan **"KARBON NANOFİBER ESASLI HİBRİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ ve SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **13/06/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Nevin TAŞALTIN Maltepe Üniversitesi Temel Bilimler Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ASLAN CANPOLAT Gebze Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Hamide AYDIN

(İmza)

Anneme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KARBON NANOFİBER ESASLI HİBRİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ ve SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FDK-2021-36110

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca her konuda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, özellikle insani ve ahlaki değerlere azami derecede önem gösteren ve bu konuda kendisini örnek edindiğim, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca her konuda bana destek ve yol gösterici olan ikinci danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Ümran KURTAN'a şükranlarımı sunarım. Ayrıca bilimsel konularda desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ, Doç. Dr. Müslüm DEMİR ve Dr. Öğr. Üyesi Utkan ŞAHİNTÜRK ile laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Burcu ÜSTÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme sürecinde bana zaman ayıran, emek veren ve destek olan hocalarım Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU ve Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN'a saygılarımı sunarım.

Üniversitemiz Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Müdürlüğü'ne, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölüm laboratuvarını kullanım izni vermelerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı FDK-2021-36110 numaralı proje kapsamında destekleyen İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Sevgi, saygı ve hoşgörü göstererek bana her zaman destek olan, annem Feride AYDIN'a, babam Mehmet AYDIN'a, abim Dursun AYDIN ve ailesine, ablam Ayşe DEMİR ve ailesine, kardeşim Sümeyye KIRMACI ve ailesine teşekkür ederim. Geleceğin bilim insanları olmalarını temenni ettiğim yeğenlerim, Mehmet Burak AYDIN, Asude AYDIN ve Rabia DEMİR'e sevgilerimi sunarım. Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen herkese özellikle de eğitim hayatımın bir bölümünü yanlarında geçirdiğim rahmetli dedem Hüseyin ÖZCAN ve anneannem Fadime ÖZCAN'a şükranlarımı sunarım.

Haziran 2024 **Hamide AYDIN**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
ABSTRACT ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. SÜPERKAPASİTÖRLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ 5
2.2. KÜRESEL SÜPERKAPASİTÖR PAZARI 6
2.3. SÜPERKAPASİTÖRLERİN TEMEL ÇALIŞMA PRENSİBİ 8
2.4. SÜPERKAPASİTÖRLERİN BİLEŞENLERİ 10
2.4.1. Elektrolit Malzemeleri 10
2.4.2. Elektrot Malzemeleri 12
2.4.2.1. Karbon Malzemeler *13*
2.4.2.2. Metal Oksitler *15*
2.4.2.3. İletken Polimerler *16*
2.4.2.4. Hibrit Malzemeler *16*
3. YÖNTEM **19**
3.1. Kullanılan Malzemeler 19
3.2. Karbon Nanofiber (CNF) Üretimi 19
3.2.1. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotların Sentezi 20
3.2.2. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotların Sentezi 20
3.2.3. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotların Sentezi 21

3.2.4. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotların Sentezi 22
3.2.5. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotların Sentezi 23
3.3. Karbon Nanofiberlerin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları 24
3.3.1. X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD) 24
3.3.2. Raman Spektroskopisi 24
3.3.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 25
3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 25
3.3.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 25
3.3.6. Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi (EDX) 25
3.3.7. Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı (BET) 25
3.4. Karbon Nanofiberlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu 26
4. BULGULAR 28
4.1. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular 28
4.1.1. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları 28
4.1.2. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları 33
4.2. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular 42
4.2.1. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları 42
4.2.2. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları 51
4.3. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular 59
4.3.1. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları 59
4.3.2. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları 66
4.4. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular 74
4.4.1. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları 74
4.4.2. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları 81
4.5. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular 88
4.5.1. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları 88
4.5.2. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları 95
5. TARTIŞMA 104
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 108
KAYNAKLAR 110
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 129
ETİK KURUL İZİN YAZISI ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
KURUM İZNİ YAZILARI 130
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Ragone Diyagramı [17,18] 4

Şekil 2.2: Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimini gösteren zaman çizelgesi [6]. 6

Şekil 2.3: Küresel süperkapasitör pazarı [28,29]. 7

Şekil 2.4: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör [41]. 9

Şekil 2.5: Bir süperkapasitörün bileşenleri [42]. 10

Şekil 2.6: Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmasına ve elektrot malzemesine göre sınıflandırılması [45]. 13

Şekil 2.7: Gözenek boyutlarının şematik gösterimi [47]. 14

Şekil 3.1: Kendi kendine durabilen CNF-ZrO_2 elektrotlarının üretim şeması. 20

Şekil 3.2: Kendi kendine durabilen CNF/Nb_2O_5 elektrotlarının üretim şeması. 21

Şekil 3.3: Kendi kendine durabilen CNF/La_2O_2S elektrotlarının üretim şeması. 22

Şekil 3.4: Kendi kendine durabilen CNF/Eu_2O_3 elektrotlarının üretim şeması. 23

Şekil 3.5: Kendi kendine durabilen CNF/Gd_2O_3 elektrotlarının üretim şeması. 24

Şekil 3.6: Buton tipi SSK hücrelerinin hazırlanması. 27

Şekil 4.1: CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri. 29

Şekil 4.2: CNF-20ZrO_2 malzemesine ait (a) XPS, (b) Zr 3d, (c) C 1s, (d) N 1s ve (e) O 1s grafikleri. 30

Şekil 4.3: (a) CNF, (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 100 nm). 31

Şekil 4.4: (a) CNF, (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 malzemelerine ait EDX spektrumları ve elementel (C, O, N ve Zr) haritalama görüntüleri 33

Şekil 4.5: CNF-20ZrO_2 elektrotuna ait 3-elektrotlu sistemde (a) farklı tarama hızlarında CV, (b) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri. (c) log i ile log v arasındaki doğrusal grafik, (d) $iv^{-0,5}$ ile $v^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (e) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve

difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (f) 50 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı. 34

Şekil 4.6: (a) CNF (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait farklı tarama hızlarında CV grafikleri ve (d) 100 mV/s'de karşılaştırmalı CV grafikleri. 37

Şekil 4.7: (a) CNF (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait farklı akım yoğunluklarında GCD, (d) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (e) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim ve (f) EIS grafikleri. (g) Devre modeli 40

Şekil 4.8: CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği ve (b) CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait karşılaştırmalı spesifik güç ve spesifik enerji grafiği (Ragone plot) 41

Şekil 4.9: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri 42

Şekil 4.10: CNF/Nb_2O_5-1 malzemesine ait (a) XPS, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p ve (f) Nb 3d grafikleri. 45

Şekil 4.11: (a) CNF, (b) CNF/Nb_2O_5-1 ve (c) CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 200 nm) ve fiber çapı dağılım grafikleri. (d) CNF/Nb_2O_5-1 malzemesine ait elementel (C, N, O, S ve Nb) haritalama görüntüleri. 47

Şekil 4.12: CNF/Nb_2O_5-1 malzemesine ait (a) 1 µm ve (b) 100 nm'de TEM görüntüleri 48

Şekil 4.13: (a) CNF, (b) CNF/Nb_2O_5-1 ve (c) CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait gözenek dağılım ve BET (içteki) grafikleri. 50

Şekil 4.14: Sırasıyla CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı potansiyel aralıklarında ve (b, d, e) farklı tarama hızlarında karşılaştırmalı CV grafikleri. 52

Şekil 4.15: CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) log i ile log v arasındaki doğrusal grafik, (b) $iv^{-0,5}$ ile $v^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 100 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı. 54

Şekil 4.16: Sırasıyla CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı potansiyel aralıklarında ve (b, d, f) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri. 55

Şekil 4.17: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a) 50 mV/s'de karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği. 58

Şekil 4.18: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri 60

Şekil 4.19: CNF/La_2O_2S-1 malzemesine ait (a) XPS, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p ve (f) La 3d grafikleri. 61

Şekil 4.20: (a) CNF, (b) CNF/La_2O_2S-1 ve (c) CNF/La_2O_2S-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm, 200 nm ve 100 nm) ve fiber çapı dağılım grafikleri. 63

Şekil 4.21: CNF/La_2O_2S-1 malzemesine ait (a) 500 nm ve (b) 100 nm'deki TEM görüntüleri. 64

Şekil 4.22: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'ye ait BET grafiği. 65

Şekil 4.23: Sırasıyla CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı tarama hızlarında ve (b, d) faklı voltaj aralıklarında CV grafikleri. 67

Şekil 4.24: CNF/La_2O_2S-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 0,85 V potansiyelde log i ile log v arasındaki doğrusal grafik, (b) $iv^{-0,5}$ ile $v^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 50 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı. 69

Şekil 4.25: Sırasıyla CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı akım yoğunluklarında ve (b, d) faklı voltaj aralıklarında GCD grafikleri. 70

Şekil 4.26: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait (a) 50 mV/s'de karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği. 72

Şekil 4.27: CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri. 75

Şekil 4.28: CNF/Eu_2O_3-1 malzemesine ait (a) XPS, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p, (f) Eu 3d ve (g) Eu 4d grafikleri. 77

Şekil 4.29: (a) CNF/Eu_2O_3-1 ve (b) CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 200 nm) ve fiber çapı dağılım grafiği. 78

Şekil 4.30: CNF/Eu_2O_3-1 malzemesine ait (a) 50 nm ve (b) 20 nm'de TEM görüntüleri ve (c) 100 nm'de HAADF-STEM görüntüsü ve elementel (C, N, O, S ve Eu) haritalama görüntüleri. 80

Şekil 4.31: (a) CNF/Eu_2O_3-1 ve (b) CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait BET ve gözenek dağılım (içteki) grafikleri. 80

Şekil 4.32: Sırasıyla CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı tarama hızlarında CV grafikleri. 82

Şekil 4.33: CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 0,85 V potansiyelde log i ile log v arasındaki doğrusal grafik, (b) $iv^{-0,5}$ ile $v^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 50 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı. 84

Şekil 4.34: Sırasıyla CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri. 85

Şekil 4.35: CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait (a) 50 mV/s tarama hızında karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği. 87

Şekil 4.36: CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri. 89

Şekil 4.37: CNF/Gd_2O_3-1 malzemesine ait (a) XPS (b) C 1s, (c) N 1s ve (d) S 2p spektrumları. 90

Şekil 4.38: (a) CNF/Gd_2O_3-1 ve (b) CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 200 nm) ve fiber çapı dağılım grafikleri. (c) CNF/Gd_2O_3-1 malzemesine ait elementel (C, N, O, S ve Gd) haritalama görüntüleri. 92

Şekil 4.39: CNF/Gd_2O_3-1 malzemesine ait TEM görüntüleri (a) 1 µm ve (b) 100 nm. 93

Şekil 4.40: (a) CNF/Gd_2O_3-1 ve (b) CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait gözenek dağılım ve BET (içteki) grafikleri. 94

Şekil 4.41: Sırasıyla CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı tarama hızlarında CV grafikleri. 96

Şekil 4.42: CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 0,85 V potansiyelde log i ile log v arasındaki doğrusal grafik, (b) $iv^{-0,5}$ ile $v^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 100 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı. 98

Şekil 4.43: Sırasıyla CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri. 99

Şekil 4.44: CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait sırasıyla (a) 50 mV/s'de karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait çevrim ömrü grafiği. 101

Şekil 4.45: CNF/Gd_2O_3-1 elektrotuna ait 10000 döngü sonrası (a) 1µm ve (b) 200 nm'de SEM görüntüleri. 103

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri. 41

Tablo 4.2: CNF/Nb_2O_5-1 malzemesinin XPS analizi elde edilen yüzey element oranları 46

Tablo 4.3: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve Nb elementlerinin ağırlıkça yüzde oranları. 48

Tablo 4.4: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri. 50

Tablo 4.5: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri. 58

Tablo 4.6: CNF/La_2O_2S-1 malzemesinin XPS analizi ile elde edilen yüzey element oranları. 62

Tablo 4.7: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve La elementlerinin ağırlıkça yüzde oranları. 64

Tablo 4.8: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri. 66

Tablo 4.9: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri. 73

Tablo 4.10: CNF/Eu_2O_3-1 malzemesinin XPS analizi ile elde edilen yüzey element oranları. 78

Tablo 4.11: CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve Eu elementlerinin ağırlıkça yüzde oranları. 79

Tablo 4.12: CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri. 81

Tablo 4.13: CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri. 88

Tablo 4.14: CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve Gd elementlerinin ağırlıkça oranları. 93

Tablo 4.15: CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri. 95

Tablo 4.16: CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri. 102

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
I	: Deşarj Akımı
Δt	: Deşarj Süresi
ΔV	: Potansiyel/Voltaj Aralığı
m	: Bir Elektrottaki Aktif Madde Miktarı
Z	: Empedans
Z'	: Gerçek Empedans
Z"	: Sanal Empedans
F	: Frekans
E	: Spesifik Enerji
P	: Spesifik Güç
i	: Akım
v	: Tarama Hızı
a ve b	: Değişken Parametreler
k_1 ve k_2	: Sabitler
F/g	: Spesifik kapasite birimi
Wh/kg	: Spesik enerji birimi
W/kg	: Spesifik güç birimi

Kısaltmalar	Açıklama
CNF	: Karbon nanofiber
CNT	: Karbon nanotüp
ESR	: Eşdeğer seri direnç
PAN	: Poliakrilonitril
PMMA	: Polimetilmetakrilat
DMF	: N, N- Dimetilformamid
N_2	: Azot gazı
EDLC	: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitans
PC	: Psödokapasitans
C_{sp}	: Bir elektrotun spesifik kapasitesi
C_{SSK}	: Simetrik süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitansı
SSK	: Simetrik süperkapasitör
XRD	: X-ışını kırınım spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi
BET	: Brunaver-Emment-Teller yüzey alanı
BJH	: Barret-Joyner-Halenda modeli
CV	: Döngüsel voltametri
GCD	: Galvonastatik şarj-deşarj
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ZrO_2	: Zirkonyum(II) oksit
La_2O_2S	: Lantan oksisulfit
Nb_2O_5	: Niyobyum(V) oksit
Eu_2O_3	: Evropiyum(III) oksit
Gd_2O_3	: Gadolinyum(III) oksit
PANI	: Polianilin
PPy	: Polipirol
PEDOT	: Poli(3,4-etilen dioksitiyofen)

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[KARBON NANOFİBER ESASLI HİBRİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ ve SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI]

[Hamide AYDIN]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

[Danışman : Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ
II. Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ümran KURTAN]

[Enerji depolama, sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırmak, enerji talebini dengelemek ve enerji sektöründe dönüşümü desteklemek için hayati bir öneme sahiptir. Faradaik veya Faradaik olmayan süreçler yoluyla enerji depolayan, elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler, çeşitli uygulamalarda geleneksel enerji depolama sistemlerini tamamladıkları ve hatta bunların yerini alabildikleri için son zamanlarda popülerlik kazanmıştır. Süperkapasitörlerin performansı, her iki enerji depolama sürecini aynı anda kullanan yeni nanoparçacık içeren hibrit elektrotlar geliştirilerek önemli ölçüde artırılabilir.

Tez kapsamında, süperkapasitörler için farklı hibrit karbon nanofiber (CNF) elektrot malzemeleri sentezlenmiştir. Bu malzemeler XRD, Raman, XPS, SEM, EDX, TEM ve BET teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. ZrO_2, La_2O_2S, Nb_2O_5, Eu_2O_3 ve Gd_2O_3 nanoparçacıkları içeren heteroatom katkılanmış CNF esaslı hibrit elektrotlar ile hazırlanan simetrik süperkapasitör hücrelerinin elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

Sonuç olarak, optimize edilmiş CNF/ZrO_2, CNF/La_2O_2S, CNF/Nb_2O_5, CNF/Eu_2O_3 ve CNF/Gd_2O_3 hibrit elektrot malzemeleri yüksek spesifik kapasite (C_{sp}), yüksek spesifik enerji ve yüksek çevrim ömrü sağlamıştır. Özellikle CNF/Nb_2O_5-1 elektrot malzemesi 0-1,2 V potansiyel aralığında yüksek bir spesifik kapasite (200 F/g) ve yüksek spesifik enerji (300 W/kg spesifik güçte 10 Wh/kg) sağlamıştır. 10000 döngüden sonra bile kapasitansının %90'ını korumuştur. Elde edilen sonuçlara göre, bu hibrit elektrot malzemeleri, enerji depolama uygulamaları için süperkapasitörlerde yüksek bir kullanım potansiyeli sergilemiştir.]

Haziran 2024 , [153] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Karbon nanofiber (CNF), Hibrit elektrot malzemeler, Elektrokimya, Süperkapasitör]

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT of CARBON NANOFIBER BASED HYBRID ELECTRODES and SUPERCAPACITORS APPLICATIONS

Hamide AYDIN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Programme of Physical Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Selcan KARAKUŞ
Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ümran KURTAN

Energy storage is of vital importance to increase the use of sustainable energy sources, balance energy demand and support transformation in the energy sector. Supercapacitors, also known as electrochemical capacitors, which store energy through Faradaic or non-Faradaic processes, have gained popularity recently as they complement or even replace traditional energy storage systems in a variety of applications. The performance of supercapacitors can be significantly increased by developing new nanoparticle-containing hybrid electrodes that use both energy storage processes simultaneously.

Within the scope of this thesis, different hybrid carbon nanofiber (CNF) electrode materials were synthesized for supercapacitors. These materials were characterized by using XRD, Raman, XPS, SEM, EDX, TEM and BET techniques. The electrochemical performances of symmetric supercapacitor cells constructed from heteroatom-doped CNF-based hybrid electrodes containing ZrO_2, La_2O_2S, Nb_2O_5, Eu_2O_3 and Gd_2O_3 nanoparticles were examined.

As a result, the optimized CNF/ZrO_2, CNF/La_2O_2S, CNF/Nb_2O_5, CNF/Eu_2O_3 and CNF/Gd_2O_3 hybrid electrode materials provided high specific capacitance (C_{sp}), high specific energy and high cycle life. In particular, the CNF/Nb_2O_5-1 electrode material provided a high specific capacitance (200 F/g) and high specific energy (10 Wh/kg at a specific power of 300 W/kg) in the 0-1.2 V potential range. It retained 90% of its capacitance even after 10000 cycles. According to these results, these hybrid electrode materials exhibited a high potential for use in supercapacitors for energy storage applications.]

June 2024, [153] pages.

Keywords: [Carbon nanofiber (CNF), Hybrid electrode materials, Electrochemistry, Supercapacitor]

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı ve küresel enerjinin sürdürülebilir kullanımının yanı sıra jeopolitik ve küresel ısınma sorunlarının etkileri, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik politikaların değişmesini gerektirmektedir. Rüzgar ve güneş enerjileri gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanımını sağlamak için yüksek performanslı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi, enerji sektöründe sürdürülebilir dönüşümü destekleyerek daha güvenilir, verimli ve çevre dostu enerji sistemlerinin oluşturulmasına katkıda bulunacaktır. Enerji depolama cihazı çeşitleri arasında lityum iyon bataryalar, kurşun asit bataryalar, sodyum sülfür bataryalar, süperkapasitörler ve hidrojen yakıt hücreleri bulunmaktadır. Fakat piller ve süperkapasitörler yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedirler. Süperkapasitörler, pil ve geleneksel fiziksel kapasitör arasında bir tür yeni çevre dostu enerji depolama cihazıdır. Hızlı şarj/deşarj oranı, yüksek güç yoğunluğu ve uzun döngü kararlılığı avantajlarını gösterirken, enerji yoğunluklarının iyileştirilmesi gerekmektedir [1,2].

Cihazların olası uygulama alanlarını genişletmelerine izin verecek ve enerji depolama için tamamen süperkapasitif sistemlerin kullanımına kapı açabilecek süperkapasitör geliştirmedeki temel zorluk, enerji yoğunluklarını artırmaktır. Bunun için yaygın olarak araştırılan birbirinden bağımsız iki yol vardır; hücre voltajının arttırılması ve gözenekli elektrot malzemelerinin spesifik yüzey alanının arttırılması. Spesifik yüzey alanını (m^2/g) artırma yaklaşımı literatürde çokça çalışılmaktadır. Süperkapasitörlerde, yük depolamak için yalnızca elektrot malzemelerinin yüzeyi kullanılmaktadır, bu nedenle elektrot olarak geniş spesifik yüzey alanlarına sahip gözenekli malzemelerin kullanılması arzu edilir. Elektrot malzemesinin yüzey alanını yani gözenekli karbon bazlı elektrot malzemeleri içindeki elektrolit iyonlarının erişebildiği elektrot yüzey alanını artırmak için bir dizi yöntem araştırılmıştır [3–6].

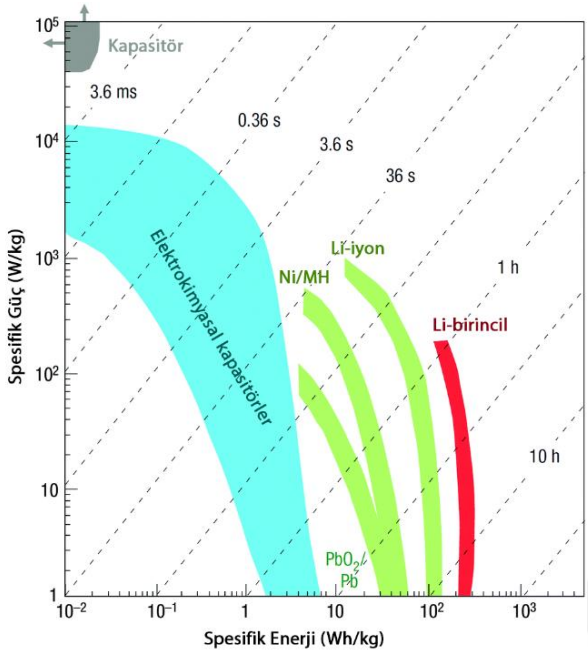
Elektrot malzemesi bir süperkapasitörün performansını yöneten en temel bileşendir, bu nedenle diğer bileşenlere nazaran daha yüksek araştırma değerine sahiptir. Literatürde yapılan çalışmalarda elektrot olarak genellikle karbon nanotüpler (CNT), CNF'ler, grafen, karbon aerojeller ve karbon küreler gibi karbonlu malzemeler kullanılmaktadır [7]. Son yıllarda, CNF malzemeler yüksek yüzey alanı, mekanik dayanaklılık, esneklik ve nispeten daha yüksek

iletkenlik nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemelerinde en çok kullanılan yapılardır. CNF'ler düşük karbonizasyon sıcaklıklarında üretildiklerinde yüksek spesifik yüzey alanına sahip olurlar, fakat iletkenlikleri istenilen değerlere ulaşmayabilir. Yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında ise CNF'lerin iletkenliği istenilen değerlere ulaşır fakat spesifik yüzey alanı azalır. Polimer nanofiberleri yüksek iletkenliğe sahip nanoyapılar ile katkılayarak düşük karbonizasyon sıcaklıklarında CNF üretmek, yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik dengesinin kurulmasını sağlar. Bu şekilde yüksek spesifik kapasiteye sahip hibrit elektrotlar üretilebilir [8,9].

Bu tez çalışmasında CNF içerisinde nanoparçacıklar oluşturarak ve heteroatom katkılayarak yüksek kapasiteye sahip hibrit elektrotların üretilmesi amaçlanmıştır. Yüksek kapasiteye sahip bu elektrotlar kullanılarak yüksek spesifik enerjiye ve yüksek çevrim ömrüne sahip süperkapasitörler hazırlanmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine olan ilgi oldukça yüksek düzeyde olup özellikle elektriksel ve kimyasal enerjinin bir arada kullanımına ve bunların birbirine dönüşümüne olanak sağlaması sebebiyle tercih edilmektedir. Süperkapasitörler ve piller, enerji depolama sorunu için umut verici çözümler olarak son yıllarda büyük ilgi görmektedir [10,11]. Süperkapasitörler, şarj depolama mekanizmaları açısından pillerden farklıdır. Bu fark, yük depolamada yer alan elektrokimyasal işlemlerden kaynaklanmaktadır. Süperkapasitörlerde, elektrostatik yük depolama, elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu ile elektrotların yüzeyinde gerçekleşir ve difüzyon kontrollü bir işlem söz konusu değildir. Bataryalarda süreç, Li^+ iyonlarının elektrot materyalinde difüzyonuna dayanır, bu da sürecin gerçekleşmesi için daha uzun zaman gerektirir ve dolayısıyla daha yavaş yanıt sürelerine neden olur. Sonuç olarak süperkapasitörler, piller ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek güç yoğunluğu, daha uzun çevrim ömrü ve önemli ölçüde daha hızlı yanıt süreleri sergilerler [7,12,13]. Bu özellikler, bilhassa taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar, uzay mekikleri ve güneş pilleri gibi hızlı güç dağıtımının ve yeniden şarj etmenin birincil öneme sahip olduğu uygulamalarda çok önemlidir [14,15]. İhtiyaç duyulan enerji miktarının, herhangi bir ilave dönüştürme adımına ihtiyaç duymadan anında düşük maliyetle sağlanmasının önemi, süperkapasitörlere yönelik çok sayıda araştırma faaliyetini tetiklemiştir. Süperkapasitörler, yüksek özgül enerjiye ve yüksek enerji depolama etkinliğine sahip sistemlerdir (Şekil 2.1). Çeşitli uygulamalarda, yüksek enerji elde etme potansiyeline sahip yakıt pillerine ve pillere bir alternatif olarak görülmektedirler [16].



Şekil 2.1: Ragone Diyagramı [17,18]

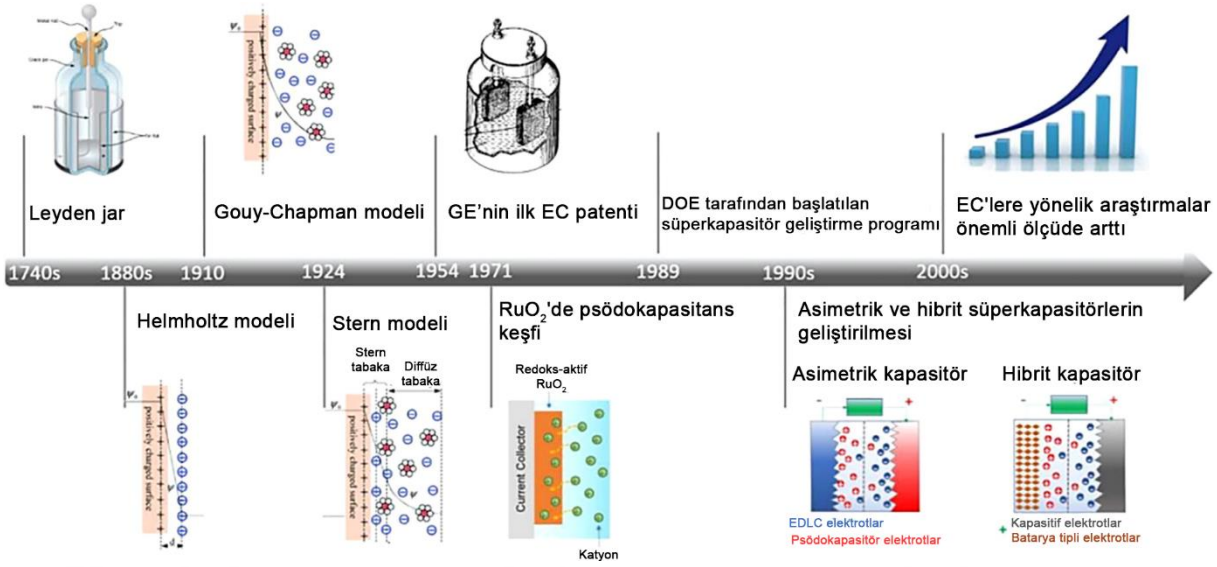
Süperkapasitörler yapısal olarak 3 ana başlık altında incelenmektedirler. Bunlar, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler elektrotları karbon ve karbon türevi maddeler kullanılarak hazırlanırken psödokapasitörler elektrotları polimer, metal oksit/hidroksit ya da metallerin sülfür ve selenürlerini içeren malzemelerle hazırlanmaktadır [19–21]. Hibrit kapasitörler ise hem elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör hem de psödokapasitör elektrotları kullanılarak elde edilen hibrit malzemelerdir [22,23].

Bu tez çalışması ile üstün özelliklere sahip nanomalzeme içeren literatürde yer almayan özgün CNF bazlı hibrit elektrotlar ilk defa geliştirilmiş ve bu elektrotların kullanıldığı yüksek spesifik kapasitans, yüksek spesifik enerji ve uzun çevrim sayısına sahip süperkapasitörler üretilmiştir. Yüzey alanı, gözenek boyutu ve elektrik iletkenliği arttırılmış özgün hibrit elektrotlardan oluşan süperkapasitörlerin elektronik teknolojisi için enerji ve güç yoğunluğu olarak kullanılabilir bir enerji depolama sistemi potansiyeline sahip olması amaçlanmıştır.

2.1. SÜPERKAPASİTÖRLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Süperkapasitörler, elektrik enerjisini depolayabilen ve hızlı bir şekilde elde edilebilen yüksek enerji yoğunluğuna sahip elektriksel enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

1957-1966: Süperkapasitörlerin temelleri, elektrik yalıtımı ve yüzey alanını artıran elektrokimyasal kapasitans etkileri üzerine yapılan araştırmalarla atıldı. Bu dönemde, kondansatörlerin enerji depolama kapasiteleri arttırıldı ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin ilk prototipleri geliştirildi. 1970'ler: Süperkapasitörlerin araştırma ve geliştirme çalışmaları hız kazandı. Yeni malzemelerin kullanımıyla elektrokimyasal kapasitansın artırılması ve enerji depolama kapasitesinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapıldı. 1980'ler: Süperkapasitörlerin ticari kullanımı için ilk adımlar atıldı. Karbon bazlı elektrot malzemeleri ve elektrolitlerin geliştirilmesiyle süperkapasitörlerin performansı ve enerji yoğunluğu önemli ölçüde artırıldı. 1990'lar: Süperkapasitörlerin endüstriyel uygulamaları giderek artmaya başladı. Elektrikli araçlarda, taşınabilir elektronik cihazlarda ve enerji geri kazanım sistemlerinde kullanım potansiyeli keşfedildi. 2000'ler: Süperkapasitörlerin enerji depolama teknolojisi olarak kabul görmesi ve ticari olarak daha yaygın kullanılması sağlandı. Elektrikli araçlarda hibrit sistemlerde enerji depolama cihazı olarak kullanılmaya başlandı. Bugün, süperkapasitörlerin enerji depolama teknolojisinde önemli bir yeri vardır. Hızlı şarj ve deşarj yetenekleri, uzun kullanım ömrü, yüksek güç yoğunluğu ve çevre dostu olmaları gibi avantajları nedeniyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. Araştırma ve geliştirmeler devam etmekte olup, süperkapasitörlerin enerji depolama teknolojilerinde daha da önemli bir rol oynaması beklenmektedir.



Şekil 2.2: Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimini gösteren zaman çizelgesi [6].

2.2. KÜRESEL SÜPERKAPASİTÖR PAZARI

Günümüzde yenilenemeyen enerji kaynakları, tüm güç taleplerini karşılamak için yeterli değildir, bu sebeple yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek gerekmektedir. Ancak yenilenebilir enerji kullanımında düşük güç kalitesi ve istikrarsızlık olmak üzere iki sorun vardır. Bu sorunların çözümlerinden biri de depolama sistemlerini kullanmaktır. Yaygın olarak kullanılan elektrik enerjisi depolama sistemleri piller, yakıt hücreleri, konvansiyonel kapasitörler ve süperkapasitörlerdir.

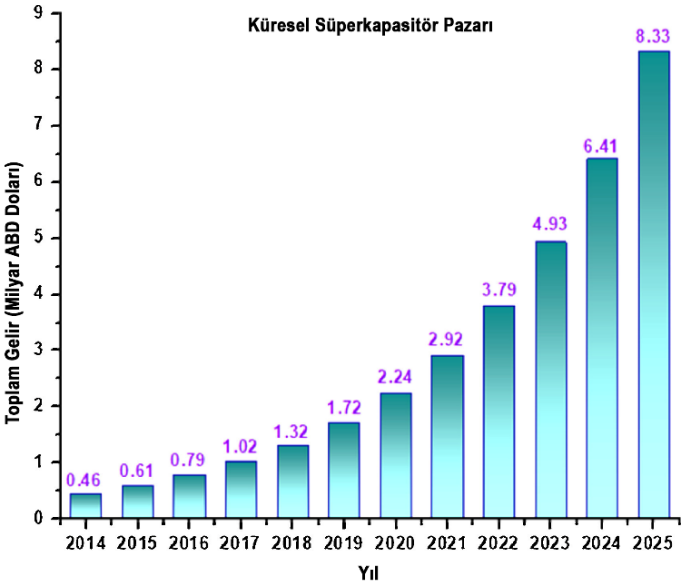
Süperkapasitörler, enerjiyi elektrostatik ve hızlı bir şekilde depolayabilen ve salabilen yüksek kapasiteli cihazlardır. Süperkapasitörler, pillere kıyasla daha yüksek güç yoğunluğuna ve geleneksel kapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu, yüksek çevrim kararlılığı, hızlı şarj-deşarj kabiliyeti, geniş çalışma sıcaklığı aralığı, düşük bakım gereksinimleri ve çevre dostu ve ekonomik olma gibi avantajları nedeniyle enerji depolama pazarında giderek daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca bu üstün özellikler süperkapasitörleri yenilenebilir enerji depolama, giyilebilir elektronik, hibrit araçlar, endüstriyel uygulamalar, tıbbi uygulamalar, askeri ve savunma uygulamaları, el feneri, yapay zeka vb. gibi birçok çeşitli uygulama alanında cazip hale getirmiştir [24–27].

Küresel süperkapasitör pazarı, enerji depolama çözümlerine olan talebin artmasıyla hızla büyümektedir. Asya Pasifik bölgesi (özellikle Çin), Kuzey Amerika ve Avrupa önde gelen

pazarlar arasında yer almaktadır. Otomotiv sektöründe elektrikli araçların hibritleşmesi ve enerji geri kazanım sistemlerinde süperkapasitörlerin kullanımı gibi faktörler, pazarın büyümesini destekleyen önemli etkenlerdir. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin artmasıyla birlikte enerji depolamaya olan ihtiyaç da artmaktadır. Süperkapasitörler, güneş ve rüzgar gibi dalgalı enerji kaynaklarının istikrarlı bir şekilde kullanılmasını desteklemek için enerji depolama sistemlerinde kullanılabilir. Bu da süperkapasitör pazarının büyümesine katkıda bulunmaktadır.

Küresel süperkapasitör pazarını, asansörlerde ve hibrit elektrikli araçlarda kullanılan rejeneratif fren sistemlerinin artan uygulamaları, süperkapasitörlerin trenler ve uçaklar gibi lokomotif uygulamaları ve enerji hasadı uygulamalarında süperkapasitörlere olan talebin artması gibi birçok faktör yönlendirilmektedir.

Süperkapasitör pazarı, elektrokimyasal süperkapasitör endüstrisine yeni şirketleri çeken geniş bir uygulama alanına ve parlak bir geleceğe sahiptir. Elektrokimyasal süperkapasitör uygulamaları için pazardaki itici güçler, yüksek potansiyel penceresi, uzun çevrim ömrü, çevre dostu, düşük maliyet vb.dir. Bugün 80'den fazla süperkapasitör imalat şirketi mevcuttur. Bu şirketler arasında Maxwell ve Panasonic pazar liderleridir [27]. Süperkapasitörlerin halen daha yüksek maliyetli olmaları ve enerji yoğunluğu açısından pil teknolojilerine kıyasla sınırlamaları bulunmaktadır. Bu faktörler, süperkapasitör pazarının büyümesini zorlayan bazı engellerdir.



Şekil 2.3: Küresel süperkapasitör pazarı [28,29].

IDTechEx raporuna göre, küresel süperkapasitör pazarının 2025 yılına kadar 8,3 milyar ABD dolarına ulaşması beklenmektedir. Bu pazarın 2025 yılına kadar yıllık bileşik büyüme oranının 30% olacağı öngörülmektedir (Şekil 2.3) [28,29].

Ticari şirketler ve ürün durumları, pazar yapısı ve pazardaki yeni gelişmeler, süperkapasitörlerin gelecekteki eğilimini aydınlatmak için daha ayrıntılı olarak araştırılması gereken diğer önemli noktalardır. Dünya çapında süperkapasitör satışları 2016'dan bu yana yaklaşık 400 milyon USD olmuştur [30]. Pil pazarı ise 47,5 milyardan 95 milyar ABD dolarına yükselmiştir [31]. Süperkapasitör pazarı hala küçük; ancak satışların 2026 yılına kadar yıllık yaklaşık %24 artışla 240 milyondan 2 milyar ABD dolarına çıkacağı öngörülmektedir [32]. 2006'da süperkapasitör maliyetleri 0,01 USD/F veya 2,85 USD/kJ idi, 2008'de 0,01 USD/F'nin altına indi ve her yıl azaldı [33]. Mevcut elektrikli çift katmanlı kapasitörler 2,7 V'ta çalışan ve 5–8 Wh/kg veya 7–10 Wh/L civarında enerji yoğunluklarına ulaşan organik elektrolitler içerir [34]. Bugün ticari bir şirket, 1.000.000 görev çevrimi veya on yıllık DC ömrü ve 48 V DC çalışma voltajı olan 48 V süperkapasitör modülü sunmaktadır [35]. Modüller, uygun maliyetli çözümler sağlamak için özel olarak hibrit otobüs ve inşaat ekipmanları için tasarlanmıştır. Yine de, hücre dengeleme için elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar [36–38].

Sonuç olarak, küresel süperkapasitör pazarı enerji depolama çözümlerine olan talebin artmasıyla büyüme potansiyeline sahip olan dinamik bir sektördür. Teknolojik ilerlemeler, maliyet düşüşleri ve iyileştirilmiş performans, süperkapasitörlerin daha geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasını sağlayarak pazarın büyümesini desteklemektedir.

2.3. SÜPERKAPASİTÖRLERİN TEMEL ÇALIŞMA PRENSİBİ

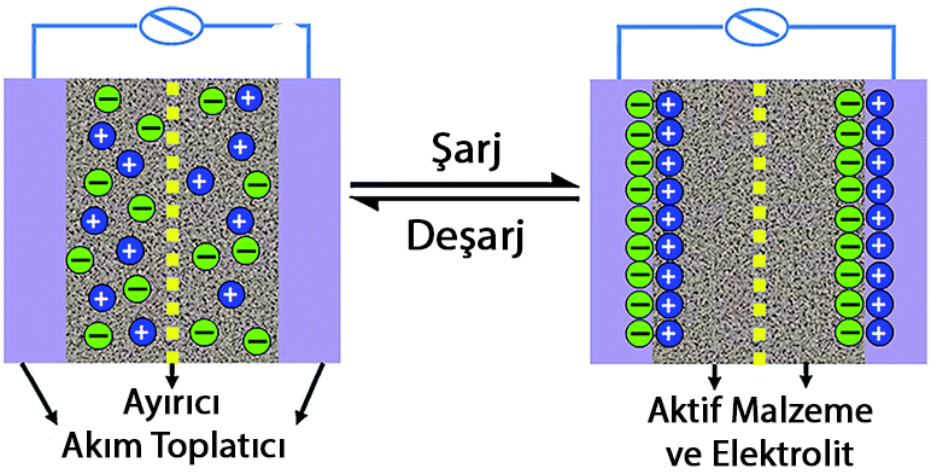
Elektrokimyasal süperkapasitörler, geniş uygulama beklentileri olan umut verici bir enerji depolama cihazı türüdür. Süperkapasitörler, enerji depolama ve hızlı enerji deşarjı sağlamak için kullanılan elektronik cihazlardır. Temel olarak, elektrokimyasal enerjiyi depolamak yerine elektrostatik yük depolayan cihazlardır.

Elektrikli çift katmanlı kapasitans (EDLC) prensibi, elektrostatik enerji depolamadır. Enerji depolama işlemi, kimyasal reaksiyon olmaksızın fiziksel bir süreçtir ve pillerin elektrokimyasal enerji depolamasından farklı olarak, işlem tamamen geri dönüşümlüdür. Pozitif ve negatif iyonlar sırasıyla katı elektrot ve elektrolit arasındaki yüzeyde adsorbe edildiğinden, iki katı elektrot arasında potansiyel fark meydana gelir ve böylece enerji depolanması gerçekleşir. Şarj

sırasında, katı elektrot üzerindeki yük çekiminin etkisi altında, elektrolitteki pozitif ve negatif iyonlar sırasıyla iki katı elektrotun yüzeylerinde toplanır. Bu arada deşarj sırasında katyon ve anyon katı elektrot yüzeyini terk ederek elektrolit gövdesine geri döner. Eşzamanlı olarak, depolanan yük, yüke güç sağlamak için harici devre yoluyla serbest bırakılır [8]. Bu süreç Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

Günümüz toplumunda, kalite, güvenlik ve güvenilirlik açısından üstün enerji ve güç kaynağı standartlarına yönelik artan bir talep vardır. Bu ihtiyaca yanıt olarak, dağıtılmış güç üretimini sorunsuz bir şekilde entegre eden mikro şebeke olarak bilinen yeni bir elektrik şebekesi ortaya çıktı. Bu bağlamda, süperkapasitörler, kısa vadeli güç kaynağı ve enerji tamponlama işlevleri sağlayabilen ve sonuçta mikro şebekelerin genel güç kalitesini artıran yeni ve yenilikçi bir enerji depolama teknolojisi olarak ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, süperkapasitörler mikro şebekeler için tercih edilen enerji depolama cihazlarından biri haline gelmiştir. Süperkapasitörler, pillerin hizmet ömrünü artırmak için elektrikli araçlarda veya hibrit elektrikli araçlarda güç kaynağı olarak kullanılır. Bunlara ek olarak rüzgar enerjisi üretim sistemlerinde, fotovoltaik enerji üretim sistemlerinde ve büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır [39,40].

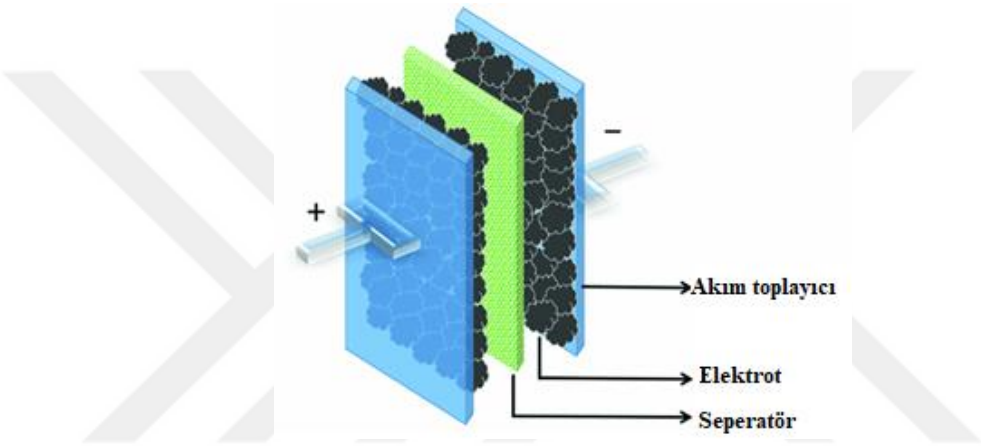
Süperkapasitörler, yüksek enerji yoğunluğu sağlamazlar, ancak yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj/deşarj özellikleri nedeniyle birçok uygulamada tercih edilirler. Örneğin, elektrikli araç fren enerjisi geri kazanımı, elektronik cihazlarda güç kaynağı pürüzünü azaltma ve rüzgar enerjisi sistemlerinde enerji dengelemesi gibi alanlarda kullanılırlar.



Şekil 2.4: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör [41].

2.4. SÜPERKAPASİTÖRLERİN BİLEŞENLERİ

Süperkapasitörlerin bileşenleri ve tasarımı pillere benzemektedir. Bir süperkapasitör cihazı elektrot malzemesi, elektrolit malzemesi, akım toplayıcı, seperatör (Şekil 2.5) bileşenlerinden oluşmaktadır. Genel olarak süperkapasitörler, bir elektrolit ve/veya ayırıcı tabakası ile ayrılmış iki akım toplayıcı ve aktif elektrot malzemesinden oluşur. Elektrot ve elektrolit malzemeleri, süperkapasitörün aktif bileşeni ve diğerleri pasif bileşenleri olarak kabul edilir. Süperkapasitörlerin özgül güç, uzun ömür ve hızlı şarj/deşarj işlemi gibi özellikleri büyük ölçüde aktif bileşenlere bağlıdır.



Şekil 2.5: Bir süperkapasitörün bileşenleri [42].

2.4.1. Elektrolit Malzemeleri

Süperkapasitörler, Li-iyon pillere bir alternatif sağlayabilecekleri düşünülerek geliştirilmiştir. Bir süperkapasitör cihazından istenen çıktıyı elde etmede elektrolitik malzemenin kalitesi ve miktarının önemli bir rolü vardır. Bir elektrolitin ideal özellikleri arasında yüksek iyonik iletkenlik, düşük viskozite, düşük toksisite ve düşük maliyet yer alır.

Süperkapasitör geliştirmedeki temel zorluk enerji yoğunluğunun arttırılmasıdır. Enerji yoğunluğunu arttırmak için iki yol vardır. Birincisi elektrotun kapasitesini arttırmak, ikincisi ise hücrenin çalışma potansiyel penceresini genişletmektir. İdeal olarak, potansiyel penceresinin genişletilmesi, hücrenin enerji yoğunluğunun artırılması (bu, enerji yoğunluğunun çalışma potansiyeli penceresinin karesinin bir fonksiyonu olmasından kaynaklanmaktadır (Eşitlik 3.4)) ve ayrıca daha yüksek potansiyel farklarına ulaşmak için istifleme sayılarının azaltılması bakımından avantajlı olacaktır. Dolayısıyla hücre potansiyel penceresinin

genişletilmesi, enerji yoğunluğunun arttırılması için elektrot malzemesinin kapasitesinin arttırılmasına kıyasla daha etkilidir. Hücre potansiyeli, büyük oranda kullanılan elektrolitin elektrokimyasal stabilitesine bağlı olduğundan, yüksek spesifik enerji sağlayan bir süperkapasitör geliştirilmesi için uygun bir elektrolit malzemesi seçmek büyük önem arz etmektedir.

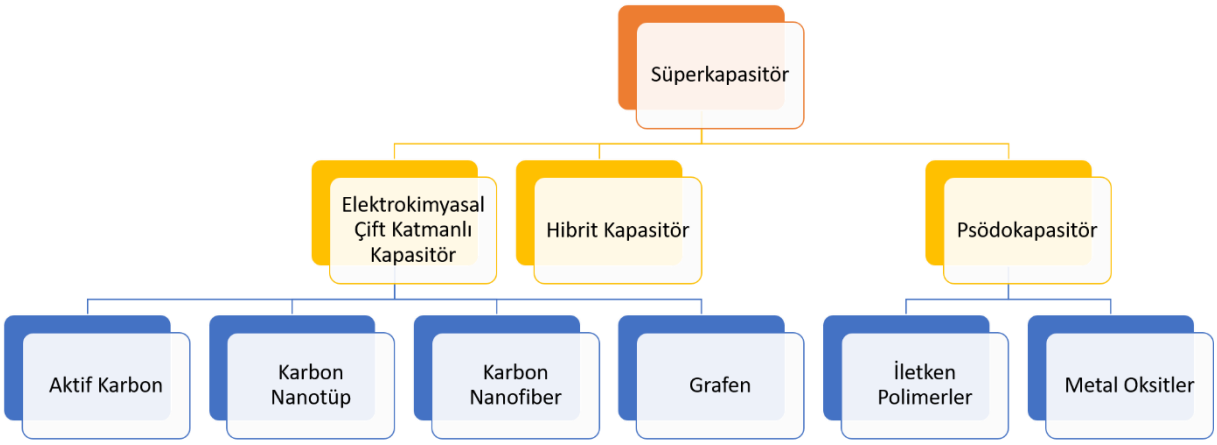
Süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan elektrolitler genellikle üç kategoriye ayrılır: sulu elektrolitler (1,0–1,2 V), organik elektrolitler (2,5–2,7 V) ve iyonik sıvılar (2,5–4,0 V). Sulu ortamda pratik çalışma voltajı penceresi tipik olarak ~1,0 V'tur. Çoğu durumda sulu elektrolitler, düşük maliyetleri, yüksek iyonik iletkenlikleri, düşük çevresel kaygıları ve daha iyi güvenlik avantajlarından yararlanmak için genellikle süperkapasitörlerde kullanılmak üzere incelenir. Genellikle H_2SO_4 ve KOH yaygın olarak kullanılan sulu elektrolitlerdir. Sulu elektrolitlerle çalışan süperkapasitörlerin voltaj aralığı, 1,23 V'ta suyun ayrışması nedeniyle termodinamik olarak ~1,0 V ile sınırlıdır, fakat elektrokimyasal olarak kararlı bazı elektrotlarda bu değer 1,2 V'a kadar çıkabilmektedir [43]. Na_2SO_4 ve Li_2SO_4 gibi yüksek elektrokimyasal stabiliteye sahip nötr sulu elektrolitlerde son yıllarda sıkça kullanılmaktadır. Organik elektrolitler 2,5-2,7 V voltaj aralığında çalışırlar, ancak çevre dostu değildirler ve ~100 F/g gibi düşük kapasitans değerlerine yol açan düşük iyon iletkenliğine sahiptirler. İyonik sıvılar ise, daha geniş elektrokimyasal pencereleri sağlamaları (2,5-4 V), düşük uçuculuk, solvent yokluğu ve yüksek termal stabilite nedeniyle tercih edilmektedirler. Her ne kadar iyonik sıvıların performansı umut verici olsa da yaygın uygulamaları, yük aktarımı için iyi tanımlanmış yollara sahip olmayan elektrotlarda (ticari olarak kullanılan aktif karbon gibi) yüksek hız performansını sınırlayan yüksek maliyet ve yüksek viskozite nedeniyle sınırlıdır [43]. Uygun elektrolit seçimi sadece enerji yoğunluğu değerlerini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çevrim ömrünün geliştirmede, iç direncin en aza indirmede, özgül güç çıkışını arttırmada, çalışma sıcaklığını kontrol etmede ve kendi kendine deşarj sürecinin azaltmada önemli bir rol oynar [42].

Süperkapasitörler, Li-iyon pillere bir alternatif sağlayabilecekleri düşünülerek geliştirilmiştir. Bir süperkapasitör cihazından istenen çıktıyı elde etmede elektrolitik malzemenin kalitesi ve miktarının önemli bir rolü vardır. Tercihen elektrolit hafif olmalı, iyi elektrokimyasal aktiviteye, yüksek elektriksel iletkenliğe ve ayrışma/bozunmaya karşı büyük toleransa sahip olmalıdır. Kapasitif performans üzerindeki genel etkilerini doğrulamak için süperkapasitör cihazlarında kullanılan elektrolit çeşitleri vardır.

Elektrolitlerde dikkate alınan temel özellikler, esas olarak bir süperkapasitörün eşdeğer seri direncini (ESR) belirleyen iletkenlik ve sıcaklık katsayısıdır. Diğer ön koşullar, daha yüksek potansiyel pencere, iyi elektrokimyasal kararlılık ve daha yüksek iyonik konsantrasyon, daha düşük çözünme iyon yarıçapı, daha az viskozite, daha az uçuculuk, daha az toksisite, minimum fiyat ve yüksek saflığın mevcudiyetidir [44]. Çözeltinin özgül iletkenliği, karışık çözücüler kullanılarak optimize edilebilir, böylece iyonların çözünürlüğü ve ayrıca çözelti viskozitesi değiştirilir. Bunun dışında elektrokimyasal kararlılığın termodinamik potansiyeli, sulu çözeltilere kıyasla susuz tip elektrolitler için daha yüksek olduğu için büyük önem taşımaktadır. Elektrotların korozyonu ve akım toplayıcıları önemlidir. Bu, elektrolitlerin ve pH değeri olan sulu elektrolitlerin davranışına bağlıdır. Nihai sistemin uyumluluğunu sağlamak için, her malzeme/elektrolit çiftinin olası güvenli ve tersine çevrilebilir çalışma potansiyeli aralığının bir ön incelemesi gereklidir.

2.4.2. Elektrot Malzemeleri

Elektrot malzemeleri, süperkapasitörlerin enerji depolama kapasitesine katkı sağlayan en önemli bileşendir. Süperkapasitörler kullanılan elektrot malzemelerine bağlı olarak elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç kategoride sınıflandırılabilirler (Şekil 2.6). Aktif karbon, grafen, karbon aerojeller, CNT'ler ve CNF'ler gibi karbon bazlı malzemeler EDLC davranışı gösterirler. Bu karbon bazlı elektrot malzemeleri elektrokimyasal olarak reaksiyona girme eğiliminde değillerdir ve yük depolama yalnızca elektrot yüzeyindeki yüklerin/iyonların fiziksel birikimiyle gerçekleşir. Diğer taraftan, oldukça redoks aktif geçiş metal oksitleri (TMO), yük depolamanın elektrot yüzeyinde gerçekleşen fizikokimyasal adsorpsiyon (redoks reaksiyonu) sağlandığı psödokapasitif kategori altındadırlar [45].



Şekil 2.6: Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmasına ve elektrot malzemesine göre sınıflandırılması [45].

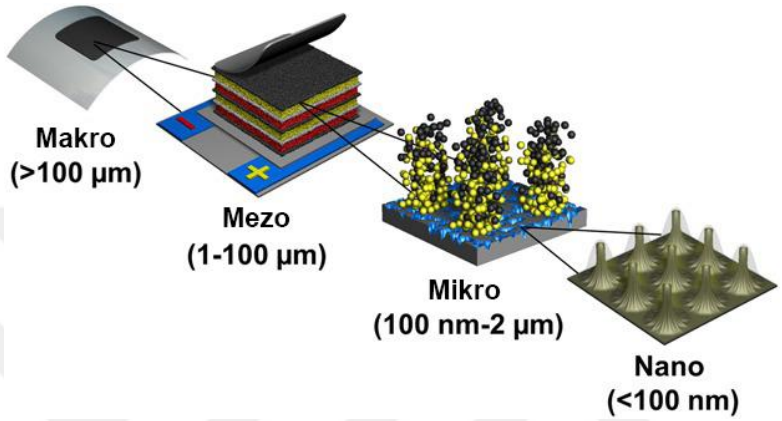
Süperkapasitör elektrotları, yüksek iletkenlik, yüksek spesifik yüzey alanı, termal kararlılık, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, korozyona dirençli, çevre dostu ve daha ucuz olması gibi belirli nitelikleri karşılamalıdır. Bunlara ek olarak, bir malzemenin Faraday yük transferini gerçekleştirme yeteneği kümülatif spesifik kapasiteyi arttırır. Genel olarak, gözenek boyutu ne kadar küçükse, özgül kapasitans ve dolayısıyla spesifik enerji o kadar fazladır. Ancak daha küçük gözenekler ESR'yi arttırır ve böylece psödokapasitansı (PC) düşürür. Bu nedenle, daha yüksek bir tepe akımı gerektiren uygulamalar, süperkapasitör elektrotlarında daha büyük gözeneklere sahipken, elektrot malzemeleri daha küçüktür. Gözenekler, daha yüksek bir spesifik enerjinin gerekli olduğu uygulamalarda kullanışlıdır [28,45].

2.4.2.1. Karbon Malzemeler

Süperkapasitörlerde kullanılan geleneksel elektrot malzemeleri yüksek spesifik yüzey alanına sahip karbon nano malzemelerdir. Bu malzemeler düşük fiyat, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık ve yüksek elektriksel iletkenlik sunar. Ayrıca döngüsel voltammetri (CV) eğrilerinin dikdörtgensel şeklinin baskın olması ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) grafiğinin simetrik profili, karbon malzemelerin süperkapasitörler için daha uygun kapasitif malzemeler olduğunu göstermektedir. Elektrokimyasal özellikleri etkileyen en önemli faktörler, elektrotun spesifik yüzey alanı, gözeneklerinin yapısı ve şekli, gözenek boyutunun dağılımı, elektriksel iletkenliği ve yüzey işlevselliğidir [46].

Aktif karbonlar, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör elektrot malzemesi olarak en çok tercih edilen ve yüksek düzeyde spesifik yüzey alanına sahip gözenekli karbon malzemelerdir.

Elektriksel iletkenliği nispeten düşük olmasına rağmen (1250–2500 cm^{-1}), süperkapasitörler için yeterlidir. Gözenekli bileşimi, daha yüksek spesifik yüzey alanı elde etmek için mikro gözeneklere (~ 100 nm-2 µm), mezo gözeneklere (1 µm-100 µm) ve makro gözeneklere (>100 µm) sahiptir (Şekil 2.7). Aktif karbonlarda, küçük mikro gözeneklere sığamayacak kadar büyük olan elektrolit iyonları yükün depolanmasına yardımcı olmadığından, spesifik yüzey alanının tamamından kapasitans için yararlanılamaz.



Şekil 2.7: Gözenek boyutlarının şematik gösterimi [47].

Araştırmacılar, bir iyon boyutu için en uygun olan gözeneklerin boyutunu tahmin etmiş ve üretim sürecinde gözenek boyutunun dağılımını ayarlamak için etkili yollar araştırmıştır. Bazı çalışmalar, sulu elektrolit için 0,4 veya 0,7 nm'lik, organik elektrolit için ise 0,8 nm'lik gözenek boyutunun uygun olduğu ortaya konulmuştur. Bazı çalışmalarda ise gözenek boyutu ile iyon boyutu arasındaki korelasyon maksimum C_{sp} hesaplanarak tahmin edilmiştir. Ayrıca, karbonlu malzemelerin yüzeyi ile ilişkili fonksiyonel gruplar, Faraday redoks reaksiyonlarını artırarak C_{sp}'nin %5-10 oranında artmasını sağlamıştır [47].

Yaklaşık 1000 m^2/g spesifik yüzey alanı içeren elektrot, 10 F/cm^2 (100 F/g) C_{sp} sağlar. Çoğu ticari süperkapasitör ürününde, hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanır. Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbonlar, kömürden elde edilenlerden daha fazla sayıda mikro gözenek içerir. Aktif karbondan elde edilen aktif karbon fiberler (yüzey ~ 2.500 m^2/g) küçük ve kolayca kontrol edilen gözenek dağılımına sahip mikro gözenekler içerebilir. Bu elektrotun en önemli avantajı, düşük elektriksel direnç ve akım toplayıcı temasının iyi olmasıdır [47]. Bu tür elektrotlar büyük ölçüde EDLC davranışı sergilerler ve mikro gözenekler nedeniyle çok az PC davranışı vardır.

Karbon aerojeller, karışık mezogözenekli karbon nanoparçacıklarından sürekli ağdan elde edilen devasa gözenekli, ultra hafif, sentetik malzemelerdir. Akım toplayıcı ile yeterince güçlü bir şekilde yapışabildiği için herhangi bir bağlayıcı madde kullanımına gerek yoktur. Bu nedenle, daha yüksek bir PC sağlayan daha düşük bir ESR'ye sahiptir [47]. Resorsinol-formaldehitin pirolizi ile elde edilen aerojel elektrot malzemelerinin aktif karbonlardan daha iletken olduğu bulunmuştur. İnce ve yapışan elektrotlar, yüksek titreşimli ortam uygulamalarında süperkapasitörler için mekanik ve titreşim kararlılığı sunar.

CNT (hem tek duvarlı karbon nanotüpler, hem de çok duvarlı karbon nanotüpler) elektrotlar, açık ve erişilebilir bir mezogözenek ağı ile birbiriyle iç içe geçmiş bir ızgara şeklinde geliştirilmiştir. CNT mezogözenekleri birbirine bağlıdır ve spesifik yüzey alanını daha verimli kullanarak sürekli bir dağılım oluşturur. CNT elektrodu aktif karbondan daha düşük bir ESR'ye sahiptir çünkü elektrolit iyonları mezogözenekli ağa kolayca nüfuz edebilir [25,48].

Grafen, temel olarak 2D yapısı, yüksek elektrik veya termal iletkenliği, büyük mekanik mukavemeti, doğal esnekliği ve devasa spesifik yüzey alanı nedeniyle enerji ile ilgili sistemlerde geniş uygulamalara sahiptir. Özellikle, grafen levhalar yüksek özgül alanı (2630 m^2/g) sayesinde süperkapasitörler ve piller gibi enerji depolama cihazları için büyük ilgi görmüştür [40]. Bu kullanılabilir yüzey alanı, siyah karbondan (< 900 m^2/g) ve CNT'lerden (50-1.315 m^2/g) çok daha yüksektir, ancak aktif karbonlara benzerdir [49].

CNF'ler, CNT'ler gibi silindirik bir şekle sahip ancak CNT'lerden farklı yapısal ve dokusal özelliklere sahip karbon malzemelerdir. CNF'ler genellikle 100-300 nm aralığında çaplar ve birkaç mikrometre uzunluk (200 μm'ye kadar) sergiler. CNF'ler, benzersiz yapıları, yüksek yüzey alanları, esneklikleri ve elektronik iletkenlikleri nedeniyle oldukça umut verici bir süperkapasitör elektrot malzemesidir. Genel olarak, CNF'ler elektrospin işlemi ve sonrasında ısıl işlem ile hazırlanır [50,51]. Elektrospun CNF'lerin süperkapasitif özellikleri, elektroeğirme yoluyla çapı ve gözenekliliği kontrol edilerek kolayca ayarlanabilir. Ancak, elektrospun CNF bazlı elektrotların performans oranı ve zayıf elektronik iletkenliği birincil sorunlarından biridir. CNF elektrotlarının elektrokimyasal performansı, yüzey alanları ve iletkenlikleri artırılarak geliştirilebilir.

2.4.2.2. Metal Oksitler

Geçiş metal oksitleri (TMO), yüksek iletkenliğe sahip oldukları için öne çıkan bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kabul edilir. Conway, yüksek PC'ye sahip olan RuO_2,

Fe_3O_4, IrO_2, MnO_2, Co_3O_4, NiO, vb. gibi TMO'ları tanımlamıştır [52,53]. RuO_2'nin ESR'si diğer elektrot malzemelerine göre çok daha düşüktür. Bu nedenle, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ve iletken polimer bazlı süperkapasitörlerden daha yüksek spesifik enerji ve spesifik güce sahiptir, ancak maliyeti yüksektir ve yüksek akım yoğunluklarında daha az performans sergiler [54]. TMO'lar, stabiliteleri ve değişen değerlikleri açısından süperkapasitör elektrotları için daha uygun malzemelerdir. Co_3O_4, $NiCo_2O_4$ ve $MnCo_2O_4$, şarj depolama olgusu sırasında oksihidroksit oluşumu nedeniyle pil tipi davranışı aydınlatır. Bu elektroaktif malzemeler, gelişmiş kapasitans değerleri sergiler. Bunun nedeni, bir alkalin elektrolitte depolama prosedürünün şarj edilmesi sırasında geçiş metali oksihidroksitlerin oluşmasıdır [53].

2.4.2.3. İletken Polimerler

İletken polimerler, yüksek spesifik kapasitans (redoks davranışlarından dolayı), daha hızlı şarj-deşarj süresi, karbon bazlı malzemelere göre daha düşük maliyetler ve düşük ESR sundukları için araştırmacılar tarafından çok dikkat çeken malzemelerdir. Özellikle, n/p-tipinin polimer konfigürasyonu, daha yüksek spesifik enerji ve spesifik güç değerleri için yüksek bir potansiyele sahiptir [55], ancak iletken n-katkılı malzemelerin azlığı ve daha düşük çevrim kararlılığı, iletken polimer esaslı psödokapasitörlerin gelişimini yavaşlatır. Polianilin (PANI) daha hafiftir, daha iletkendir, mekanik olarak esnektir, ucuzdur, çevre dostudur ve daha yüksek bir teorik kapasitansa sahiptir. Fakat iyon katkılama veya uzaklaştırmanın PANI'nin şarj-deşarj döngüsü sırasında kasılmasına ve şişmesine neden olması önemli bir sorundur. Bu sorunu çözmek için, PANI katmanı, iyi döngü kararlılığına ve spesifik kapasiteye sahip olan PANI/MOs/üçlü hibrit nanokarbonu oluşturmak için MO/karbon malzemeleri ile kaplanabilir [55]. Ayrıca PANI, birçok protonasyon ve oksidasyon biçimi nedeniyle geniş bir renk yelpazesine sahiptir. Poliasetilen, havada kolayca oksitlenen devasa bir kristal polimerdir. Polipirol ve politiyofen katkılı formda doğrudan sentezlenebilir ve daha kararlıdır [55]. Polipirol (PPy), diğer iletken polimerlere kıyasla daha yüksek bir yoğunluğa ve gelişmiş esnekliğe sahiptir. Daha yüksek elektrik iletkenliği (10 - 500 S/cm) sunar ve yükü korumak için hızlı redoks reaksiyonuna izin verebilir [55]. PEDOT bir iç iletken polimerdir. İç iletken polimerin iletkenliği metallere göre daha düşük olmasına rağmen, esneklik, çalışma kolaylığı, düşük kurutma sıcaklıkları gibi diğer özelliklerinden dolayı yine de kullanışlıdır [55].

2.4.2.4. Hibrit Malzemeler

Bir elektrotun performansı, iki şarj depolama mekanizmasını aynı anda sunan hibrit nanokompozit elektrotlar üretilerek süperkapasitörlerin yapısal bütünlüğünden ve çalışma

ömründen ödün vermeden daha da iyileştirilebilir. Karbon malzemeler; iletken polimerler ve metal oksitler gibi psödokapasitif malzemeler içine gömüldüğünde, geleneksel elektrotlara kıyasla genellikle üstün süperkapasitör performansı sağlayan hibrit elektrotlar oluşur. Birçok grafitik karbon yapısı arasında, grafen ve CNT'ler, atomik olarak ince karbon (2D) yapısının bir sonucu olan son derece geniş spesifik yüzey alanları ve son derece yüksek elektrik iletkenliği ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle son zamanlarda çok dikkat çekmiştir. CNF, CNT ve grafen spesifik kapasitans açısından üstün performans sergileyen süperkapasitörlerdeki elektrotlar için aktif bir malzeme olarak kullanılmıştır; örneğin, lazerle çizilen grafen yaklaşık 202 F/g verirken, biyoesinlenmiş grafen bazlı süperkapasitörler yaklaşık 215 F/g ve kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen yaklaşık 135 F/g vermiştir [56,57]. Öte yandan; PPy, PANI ve poli (3-metil tiyofen) gibi birçok psödokapasitif malzeme arasında PPy kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve düşük maliyet, çevresel kararlılık ve büyük ölçekli işlenebilirlik dahil olmak üzere üstün redoks performans özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur [58].

Nanokompozit elektrotlar yüksek özgül kapasitans sergilemelerine rağmen, düşük enerji/güç yoğunlukları ve yüksek deşarj hızları ile sınırlıdır. Bu filmlerin performansını iyileştirmenin bir yolu da, üretim tekniğidir. Hibrit ince filmleri katman katman, elektrostatik kendi kendine montaj ve bir alt tabaka üzerinde homojen olarak karıştırılmış çözeltileri döndürerek kaplama gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bununla birlikte, bu imalat teknikleri elektrot filminde aglomere edilmiş grafitik malzeme katmanları ile sonuçlanmakta, bu da filmin yapısal oluşumu ve sonuç olarak malzeme özelliği üzerinde zayıf kontrole yol açmaktadır. Bu bağlamda, elektrot filminin özelliklerini, bileşimini ve yapısını nanometre ölçeğindeki sentezi üzerinden kontrol ederek uyarlamak çok önemlidir [59].

Karbon nanoyapıları, enerji, çevre ve otomobil uygulamalarında üstün performansları nedeniyle araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Üstelik bunlar, hızlı reaksiyon dinamikleri, kârlı güç yoğunlukları ve önemli çevrim stabiliteleri sayesinde enerji depolama cihazları için mükemmel adaylardır. Karbon nanoyapılar, içsel tane sınırı saçılmaları ve yüksek yüzey aktif bölgelerin olmaması nedeniyle ayrı ayrı daha düşük bir elektrokimyasal performans gösterir. Enerji depolama cihazları için istenen karbon nanoyapı özelliklerini elde etmek amacıyla metal oksitler, iletken polimerler, katmanlı çift hidroksitler, heteroatomlar ile katkılanarak kompozitler ve hibrit elektrotlar elde edilir.

Malzemeler arasındaki arayüz etkileşimleri, elektrotların süper kapasitans performansını iyileştirmede çok önemli bir rol oynar. Bu arayüzler, elektrokimyasal araştırmalarda kütle

transferi, kapasitif ve iletken performansları iyileştirmiştir. Bununla birlikte, karbon nanoyapılar, karmaşık morfolojileri ve Van der Waals etkileşimlerinin sayısı nedeniyle organik çözücülerde iyi dağılmazlar. Karbon nanoyapılar bu zayıf dağılımı, metal oksitlerle güçlü arayüz etkileşimlerini önler [59]. Son zamanlarda, karbon malzemeler enerji yoğunluğunu iyileştirilmiş süperkapasitörler tasarlamak için TMO'lar ile büyük ölçüde entegre edilmiştir. Yüksek elektrik iletkenliği ve spesifik yüzey alanının varlığı nedeniyle, CNF'ler, MnO_2, RuO_2 ve V_2O_5 gibi farklı TMO'lar ile hibrit süperkapasitör elektrotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [60].

Nadir toprak elektrokimyası, gelişmiş enerji depolama sistemleri için gereklidir. Nadir toprak elementleri (La, Ce, Nd, Eu, Gd, Y, Er vb.) içeren malzemeler, fizikokimyasal özelliklerine dayalı olarak süperkapasitör uygulamaları için bir elektrot malzemesi olarak önemli araştırmaların ilgisini çekmiştir [1,61]. Nadir toprak elementlerinin metalleri, oksitleri, hidroksitleri, kalkojenitleri ve kompozitleri süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak literatürde çalışılmıştır. Özellikle, nadir toprak elementleri içeren metal oksit ve hidroksit bazlı elektrotlar daha iyi elektrokimyasal performanslar sergiler ve bu nedenle daha iyi kapasitanslar elde etmek için nadir toprak metal oksitleri/hidroksitleri karbon ile birleştirilmiştir [62,63]. Benzer şekilde, iletken polimerler ve TMO'lar ile birleştirilmiş nadir toprak metal oksitlerinin ilavesinin süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunlukları gibi genel süperkapasitif performanslarını arttırdığı rapor edilmiştir [1]. Ayrıca boyut, şekil vb.'yi kontrol etmek için optimize edilmesi gereken birçok parametre bulunmaktadır. Kontrollü boyut ve bileşime sahip nadir toprak bazlı elektrot malzemelerinin elde edilmesi için yeni sentez yöntemlerine ihtiyaç vardır.

Nadir toprak elementi içeren elektrot malzemeleri alanında çok sayıda fırsat mevcuttur. Farklı morfolojilere (yani nanoçubuklar, nanotüpler, nanoteller, nanolevhalar vb.) sahip nanoyapıya dayalı nadir toprak elektrotlarının ve hibrit malzemelerin sentezi geleceğe yön verecektir. Son olarak, topluma ve endüstrilere fayda sağlayacak bir atılım gerçekleştirmek için, nadir toprak bazlı elektrot malzemeleri ve bunların karbon, grafen, metal oksit (veya) iletken polimerler vb. ile hibritlerinin geliştirmesi gerekmektedir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda nadir toprak elementlerini içeren CNF'lerin süperkapasitörlerde ve farklı alanlarda kullanımına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bağlamda bu tezde literatürdeki bu açığı kapatmak için gerekli çalışmalar yapılmıştır.

3. YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Elektrospin işlemi için gerekli olan kimyasallardan poliakrilonitril (PAN, M_A=150.000 g/mol), polimetilmetakrilat (PMMA, M_A=120.000 g/mol), zirkonyum (IV) klorür ($ZrCl_4$), Niyobyum(V) klorür ($NbCl_5$), lantan(III) asetat seskihidrat ($La(CH_3CO_2)_3 \cdot 1,5H_2O$, LaAc), evropiyum(III) nitrat pentahidrat ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), gadolinyum(III) oksit (Gd_2O_3), N,N-Dimetilformamid (DMF) ve Whatman GF/D seperatör Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Tiyoüre (CH_4N_2S, TU) Labshop41 firmasından alınmıştır. Nikel köpük ve 2032 buton hücre parçaları ise MTI Corporation firmasından temin edilmiştir.

3.2. Karbon Nanofiber (CNF) Üretimi

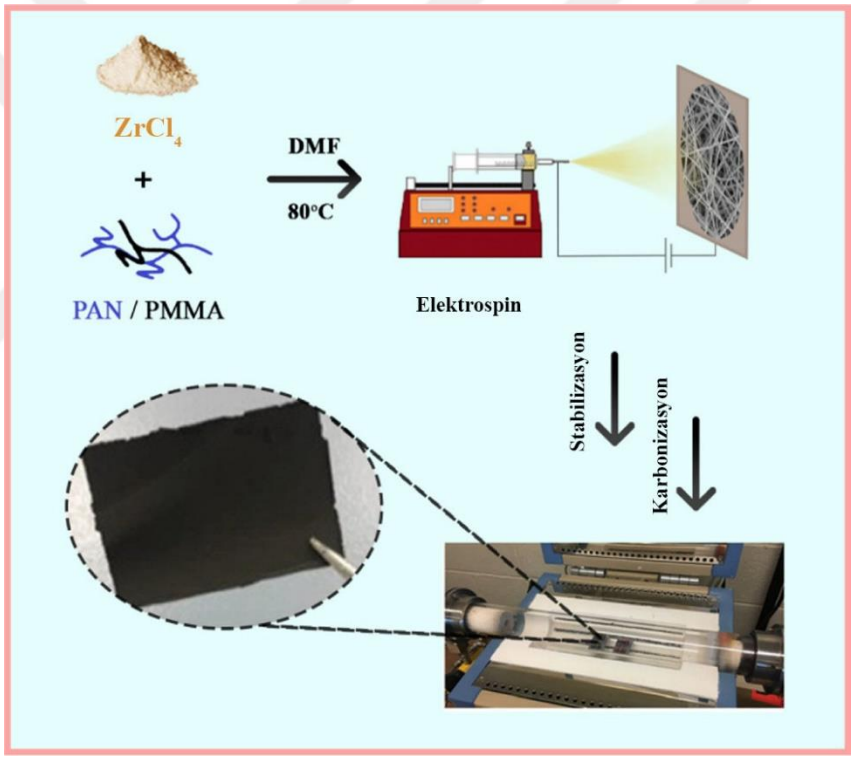
CNF üretmek için yapılan deneyler genel olarak polimer çözeltilerinin hazırlanması, elektrospin işlemi ve karbonizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Polimer nanofiber üretimi için kullanılacak olan elektrospin yönteminde ilk aşama uygun viskozitede çözeltinin hazırlanmasıdır. Literatürde yer alan çalışmalar incelenerek ve bazı denemeler yapılarak optimize değerler belirlenmiş ve bu çalışmada kimyasallar bu oranlarda kullanılmıştır.

Elektrospin cihazı temel olarak, yüksek voltaj kaynağı, pompa ve toplayıcı altlıktan oluşmaktadır. Hazırlanan çözeltiler 10 ml enjektöre alındı ve perfüzör pompasına yerleştirilerek 1 mL/saat akış hızıyla besleme gerçekleştirildi. Enjektör ucuna ve toplayıcı olarak alüminyum plakaya bağlı elektrotlar arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlandı ve 20 kV voltaj kullanılarak fiberler metal plaka üzerine kaplandı.

Karbonizasyon işlemleri MTI marka 1.200 ^oC'ye kadar ısıl işlem uygulanabilen ve Quartz tüp içeren tüp fırın ile yapıldı ve iki aşamada gerçekleştirildi. Stabilizasyon aşamasında nanofiberler hava ortamında 1°C/dk ısıtma hızıyla 250 °C'de 2 saat stabilize edildi ve böylece nanofiber yapısı kararlı hale getirildi. Karbonizasyon aşamasında ise azot atmosferinde 5 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek gibi kendi kendine durabilen nanoparçacık içeren CNF bazlı elektrot malzemeleri elde edildi.

3.2.1. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotların Sentezi

Elektrospin işlemi için gerekli $ZrCl_4$ katkılı polimer çözeltisi hazırlamak için PAN'a göre ağırlıkça %10 ve %20 oranında $ZrCl_4$ bir kaba alındı ve DMF çözücüsünde 1 saat boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra üzerine DMF'e göre kütlece %8'lik PAN/PMMA (ağırlıkça 7/3 oranında) polimerleri eklenerek 1 gece 80 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karşılaştırma yapabilmek için saf polimer çözeltisi (%8'lik PAN) de hazırlandı. Böylece elektrospin işlemine tabi tutulacak PAN/PMMA, PAN/PMMA-10$ZrCl_4$ ve PAN/PMMA-20$ZrCl_4$ çözeltileri hazırlanmış oldu. Elde edilen polimer nanofiberler ısıl işlemlerle kontrollü atmosferde yakılarak Şekil 3.1'deki gibi kendi kendine durabilen CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrot malzemeleri elde edildi.

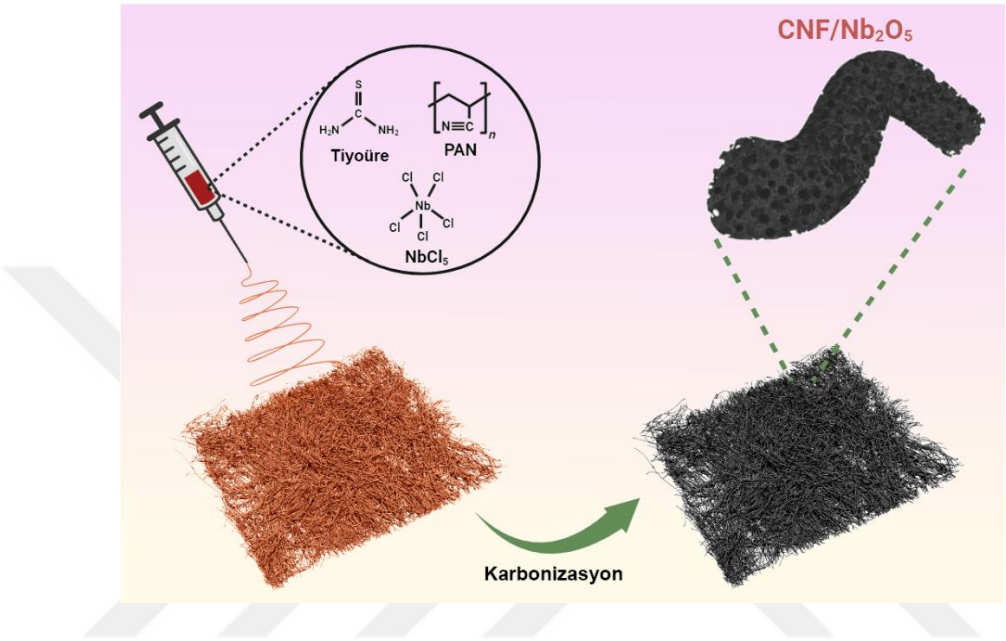


Şekil 3.1: Kendi kendine durabilen CNF-ZrO_2 elektrotlarının üretim şeması.

3.2.2. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotların Sentezi

Elektrospin işlemi için gerekli Tiyoüre (TU) ve $NbCl_5$ katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için PAN'a göre ağırlıkça %5 oranında TU ve TU'ya göre molce 1/8 oranında $NbCl_5$ bir kaba alındı ve DMF çözücüsünde 1 saat boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra üzerine DMF'e göre kütlece %6'lık PAN eklenerek 1 gece 80 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. TU'ya göre molce 2/8 $NbCl_5$ katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için de aynı yöntem kullanıldı.

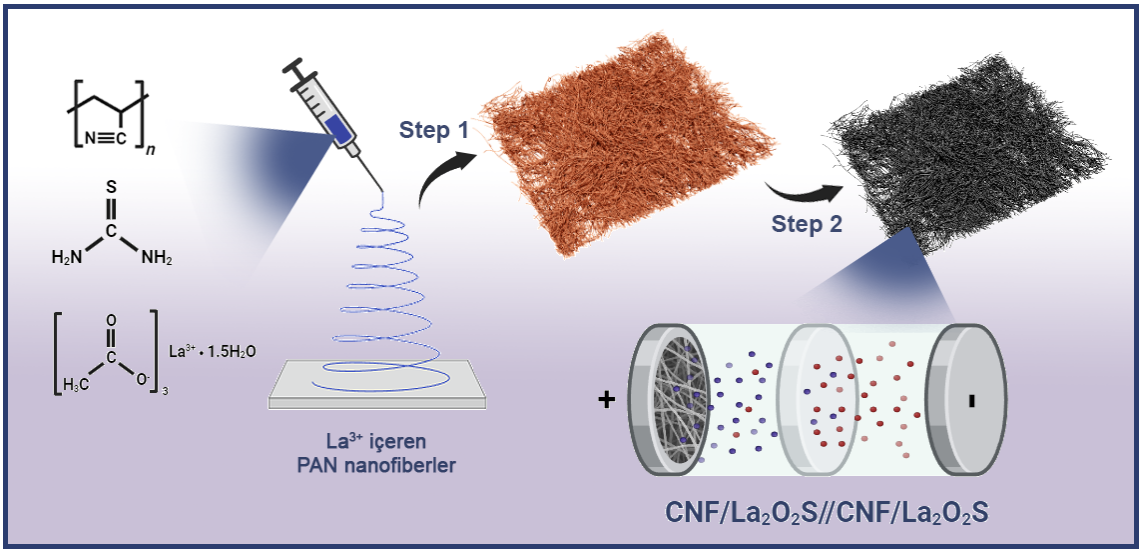
Karşılaştırma yapabilmek için saf polimer çözeltisi (%6'lık PAN) de hazırlandı. Böylece elektrospin işlemine tabi tutulacak PAN, PAN-TU/$NbCl_5$-1 ve PAN-TU/$NbCl_5$-2 çözeltileri hazırlanmış oldu. Elde edilen polimer nanofiberler ısıl işlemlerle kontrollü atmosferde yakılarak Şekil 3.2'deki gibi kendi kendine durabilen CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrot malzemeleri elde edildi.



Şekil 3.2: Kendi kendine durabilen CNF/Nb_2O_5 elektrotlarının üretim şeması.

3.2.3. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotların Sentezi

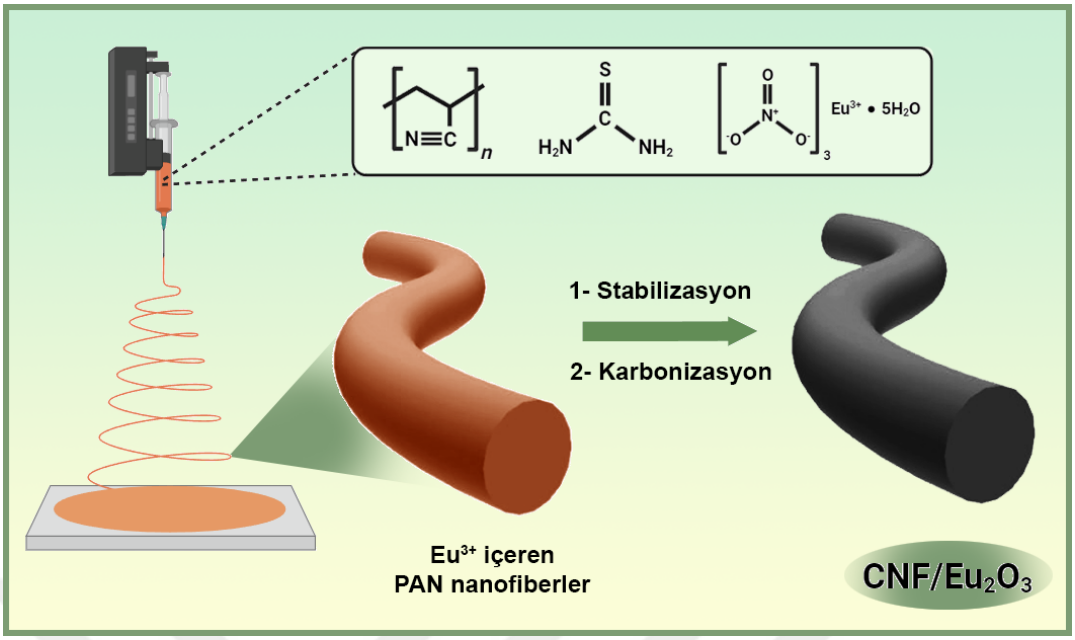
Elektrospin işlemi için gerekli TU ve LaAc katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için PAN'a göre ağırlıkça %5 oranında TU ve TU'ya göre molce 1/8 oranında LaAc bir kaba alındı ve DMF çözücüsünde 1 saat boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra üzerine DMF'e göre kütlece %10'luk PAN eklenerek 1 gece 80 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. TU'ya göre molce 2/8 LaAc katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için de aynı yöntem kullanıldı. Karşılaştırma yapabilmek için saf polimer çözeltisi (%10'luk PAN) de hazırlandı. Böylece elektrospin işlemine tabi tutulacak PAN, PAN-TU/LaAc-1 ve PAN-TU/LaAc-2 çözeltileri hazırlanmış oldu. Elde edilen polimer nanofiberler ısıl işlemlerle kontrollü atmosferde yakılarak Şekil 3.3'deki gibi kendi kendine durabilen CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrot malzemeleri elde edildi.



Şekil 3.3: Kendi kendine durabilen CNF/La_2O_2S elektrotlarının üretim şeması.

3.2.4. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotların Sentezi

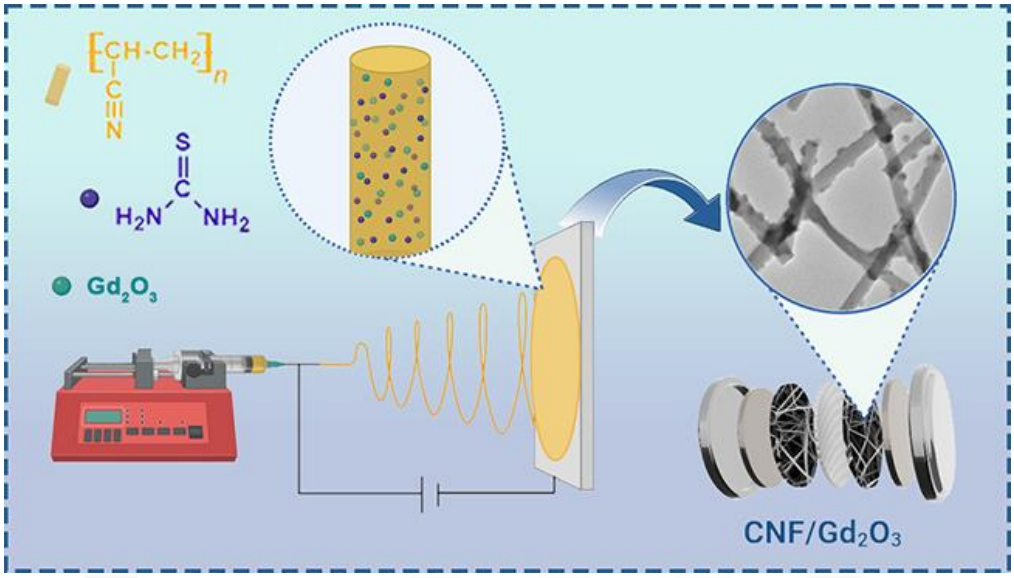
Elektrospin işlemi için gerekli TU ve $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için PAN'a göre ağırlıkça %5 oranında TU ve TU'ya göre molce 1/8 oranında $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ bir kaba alındı ve DMF çözücüsünde 1 saat boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra üzerine DMF'e göre kütlece %6'lık PAN eklenerek 1 gece 80 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. TU'ya göre molce 2/8 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için de aynı yöntem kullanıldı. Karşılaştırma yapabilmek için saf polimer çözeltisi (%6'lık PAN) de hazırlandı. Böylece elektrospin işlemine tabi tutulacak PAN, PAN-TU/$Eu(NO_3)_3$-1 ve PAN-TU/$Eu(NO_3)_3$-2 çözeltileri hazırlanmış oldu. Elde edilen polimer nanofiberler ısıl işlemlerle kontrollü atmosferde yakılarak Şekil 3.4'deki gibi kendi kendine durabilen CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3 elektrot malzemeleri elde edildi.



Şekil 3.4: Kendi kendine durabilen CNF/Eu_2O_3 elektrotlarının üretim şeması.

3.2.5. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotların Sentezi

Elektrospin işlemi için gerekli TU ve Gd_2O_3 katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için PAN'a göre ağırlıkça %5 oranında TU ve TU'ya göre molce 1/8 oranında Gd_2O_3 bir kaba alındı ve DMF çözücüsünde 1 saat boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra üzerine DMF'e göre kütlece %6'lık PAN eklenerek 1 gece 80 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. TU'ya göre molce 2/8 Gd_2O_3 katkılı PAN çözeltisi hazırlamak için de aynı yöntem kullanıldı. Karşılaştırma yapabilmek için saf polimer çözeltisi (%6'lık PAN) de hazırlandı. Böylece elektrospin işlemine tabi tutulacak PAN, PAN-TU/Gd_2O_3-1 ve PAN-TU/Gd_2O_3-2 çözeltileri hazırlanmış oldu. Elde edilen polimer nanofiberler ısıl işlemlerle kontrollü atmosferde yakılarak Şekil 3.5'deki gibi kendi kendine durabilen CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrot malzemeleri elde edildi.



Şekil 3.5: Kendi kendine durabilen CNF/Gd_2O_3 elektrotlarının üretim şeması.

3.3. Karbon Nanofiberlerin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları

Elde edilen nano malzemelerin kompozisyonlarını, yapısal ve morfolojik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki karakterizasyon teknikleri kullanıldı.

3.3.1. X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)

XRD analizi, bir malzemenin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi, fiziksel özellikleri ve birim hücre boyutları hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan, hızlı bir analitik tekniktir. Genellikle, XRD analizinin kırınım modelinin kalitatif faz analizi, çok çeşitli kristal numunelerdeki bir malzemenin faz tanımlanmasının yapılabilmesi için Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) gibi standart kristalografik veri tabanında kıyaslanmaktadır. XRD modelinin zirveleri, nanopartiküllerin özelliklerinin yanı sıra fazların tanımlanmasında da önemli bir rol oynar. Bu durumda, tepe noktasının genişliği bir nanoparçacığın ortalama kristal boyutunu ortaya çıkarır; keskin tepe noktaları kristallerin büyük boyutuna işaret ederken, geniş tepe noktaları daha küçük kristallere işaret etmektedir.

3.3.2. Raman Spektroskopisi

Raman Spektroskopisi, titreşim spektroskopisi olarak bilinir. Bu yöntemde, ışık kaynağından yayılan fotonlar, atom veya moleküllerden saçılarak malzemeyi oluşturan atom veya moleküllerin yapıları hakkında bilgi sağlar. Raman spektrometresi ve mikroskopları, geniş bir bilimsel alanı kapsayan hassas ölçüm yöntemleridir ve temel bilimlerden eczacılığa, tıptan

çeşitli mühendislik disiplinlerine kadar birçok alanda kullanılabilirler. Özellikle karbon bazlı malzemelerin grafitleşmesi, kusurları, katmanlarının sayısı ve geriliminin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

3.3.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS analizi, malzeme yüzeyindeki atomlardan elektronların koparılmasıyla oluşan fotoelektronları ölçerek elektronların bağlanma enerjilerini belirleme yöntemidir. XPS, metallerin oksidasyon durumlarını, polimerlerin ve organik veya inorganik maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede kullanılır. Bu çalışmada, Thermo Scientific K-Alpha X-ışını fotoelektron spektrometresi kullanılarak Al Ka X-ışını kaynağıyla malzeme yüzeyi X-ışınları etkisi altında bırakılarak X-ışını fotoelektron spektrumları elde edildi.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, malzeme yüzeyinin taranarak görüntü elde edilmesi için elektron demeti kullanılan bir yöntemdir. Elektronların maddedeki atomlarla etkileşimi yüzey yapısı, kusurlar, korozyon ve kompozisyonu hakkında bilgi sağlar.

3.3.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu, inorganik ve organik maddelerin mikro/nano ve kristal yapılarının görüntülenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Yüksek enerjili elektronların maddeye çarpması sonucu oluşan saçılımları izleyerek görüntü elde etme prensibine dayanır. Bu çalışmada, Hitachi HT7700 geçirimli elektron mikroskobunda TEM görüntüleri elde edildi.

3.3.6. Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi (EDX)

EDX analizi bir malzemenin yüzey bileşenlerinin kapsamlı bir incelemesine olanak sağlar. Aynı zamanda bir numunenin elementel bileşimini yüzde ağırlık ve atomik olarak elde etmek için kullanılır ve sadece SEM veya TEM cihazına entegre olarak kullanılan bir sistemdir.

3.3.7. Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı (BET)

Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı teorisine dayanan bu yöntem, malzemelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu hakkında bilgi sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde, malzeme yüzeyleriyle kimyasal olarak reaksiyona girmeyen gazlar kullanılarak adsorpsiyon ölçümleri yapılır. Bu çalışmada, Micromeritics tarafından 76 K'de N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri kullanılarak BET yöntemiyle nanoparçacık içeren karbon nanoliflerin

spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) modeli kullanılarak toplam gözenek hacmi hesaplanmıştır.

3.4. Karbon Nanofiberlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyonlar hem 3 elektrotlu ve hem de 2 elektrotlu sistemde gerçekleştirildi.

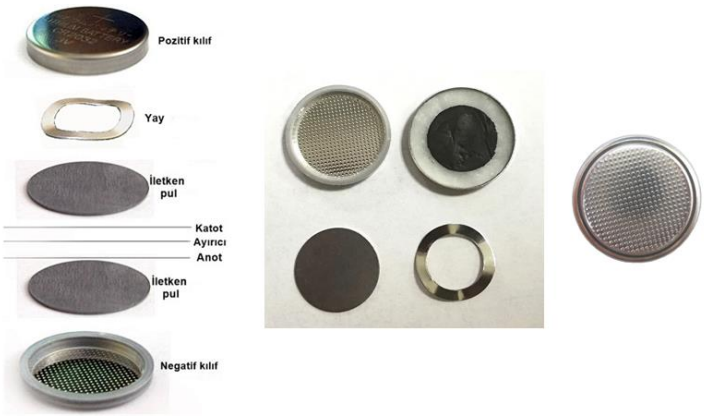
3-elektrotlu hücre konfigürasyonu kullanılarak döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj teknikleri ile CNF-ZrO_2 elektrotunun performansı ölçüldü. Çalışma elektrodu, CNF'nin iletken karbon ve bağlayıcı kullanılmaksızın bayrak şeklinde nikel köpüğe preslenmesiyle hazırlandı. Referans elektrot olarak platin tel, karşıt elektrot olarak Ag/AgCl ve elektrolit olarak 6 M KOH kullanıldı.

3-elektrotlu sistemde bir elektrotun spesifik kapasitesi,

$$Csp = (I \times \Delta t)/(m \times \Delta V) \quad (3.1)$$

formülüyle hesaplanır. I deşarj akımı, Δt deşarj süresi, m bir elektrottaki aktif madde miktarı ve ΔV voltaj aralığını ifade eder.

2-elektrot analizleri için buton süperkapasitör hücrelerinin hazırlanmasında Şekil 3.6'da görülen 2032 hücre kılıflarından yararlanılmış ve elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen CNF'ler elektrot, 25 µm gözenekliliğe sahip whatman camsı fiberler (GF-D) seperatör, 6 M KOH veya 1 M H_2SO_4 elektrolit olarak kullanılmıştır. Buton 2032 kılıflar arasına elektrotlar ve yeterince elektrolit çözeltisi ile ıslatılmış seperatörler Şekil 3.6'da belirtilen sıra ile yerleştirilmiş ve elektronik kontrollü pil basma presi ile basılmıştır. Böylece Şekil 3.6'da gösterilen prototip süperkapasitör hücreleri hazırlanmıştır. Ticari olarak mevcut olan batarya basma presi ve batarya test cihazı standartlarının 20XX hücre kılıflarına göre olmasından dolayı buton 2032 hücre kılıf kullanılmıştır.



Şekil 3.6: Buton tipi SSK hücrelerinin hazırlanması.

Süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarında kullanılan teknikler; Dönüşümlü Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj/Deşarj (GCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) metotlarıdır. CV ölçümleri Gamry marka Reference 3000 model potansiyostat/galvonastat/impedans cihazı kullanılarak 10, 25, 50, 100 ve 200 mV/s'lerde gerçekleştirilmiştir. GCD ölçümleri 0,02-10 mA aralığında ve 5 V'a kadar ölçüm alabilen MTI marka 8 kanallı batarya analizör cihazı kullanılarak 1, 2, 3, 5, 7 ve 10 A/g gibi farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri ise 0,01 Hz-100 Hz ile 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

2-elektrotlu sistemde bir elektrotun spesifik kapasite değeri, o elektrot kullanılarak hazırlanan simetrik süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitans (C_{SSK}), spesifik enerji (E, Wh/kg) ve spesifik güç (P, W/kg) değerleri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanır.

$$Csp = (2I \times \Delta t)/(m \times \Delta V) \quad (3.2)$$

$$Cssk = Csp/4 \quad (3.3)$$

$$E = (Cssk\, \Delta V^2) / (2 \times 3{,}6) \quad (3.4)$$

$$P = (3600 \times E) / \Delta t \quad (3.5)$$

4. BULGULAR

4.1. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular

4.1.1. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları

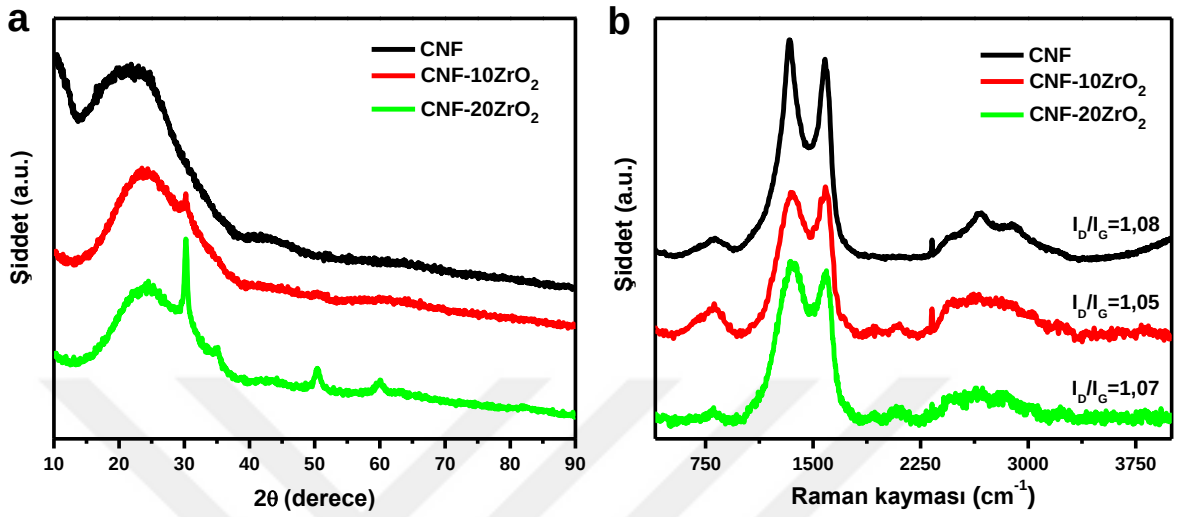
CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2'ye ait XRD grafiği Şekil 4.1a'da görülmektedir. Bütün malzemelerde 2θ=23,16°'de amorf karbon yapısına ait geniş bir pik yer almaktadır. CNF içerisinde ZrO_2 nanoparçacıklarının oluşumu ile birlikte yeni 30,35°, 35,19°, 50,80° ve 60,24° pikleri gözükmektedir [64]. Belirgin kırınım pikleri JCPDS data 50-1089 kart numarası ile uyuşmaktadır. Bu da yapı içinde ZrO_2 fazının oluştuğunu ispatlamaktadır [65]. Kristal piklerin CNF-20ZrO_2'de daha yoğun olması ZrO_2 nanoparçacıklarının oluşumunun kristalizasyon derecesini arttırdığını göstermektedir. CNF-20ZrO_2'nin ortalama kristal boyutunu hesaplamak için aşağıda belirtilen Debye-Scherrer eşitliği kullanılmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \mathrm{Cos}\theta} \tag{4.1}$$

Bu eşitlikte D ortalama kristal boyutu, K Scherrer sabiti, λ X-ışını dalga boyu (1,54060Å), β maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği (radyan) ve θ maksimum şiddetli pikin XRD kırınım açısıdır. Eşitlik 4.1 kullanılarak CNF-20ZrO_2'nin kristal boyutu yaklaşık 17 nm olarak hesaplanmıştır.

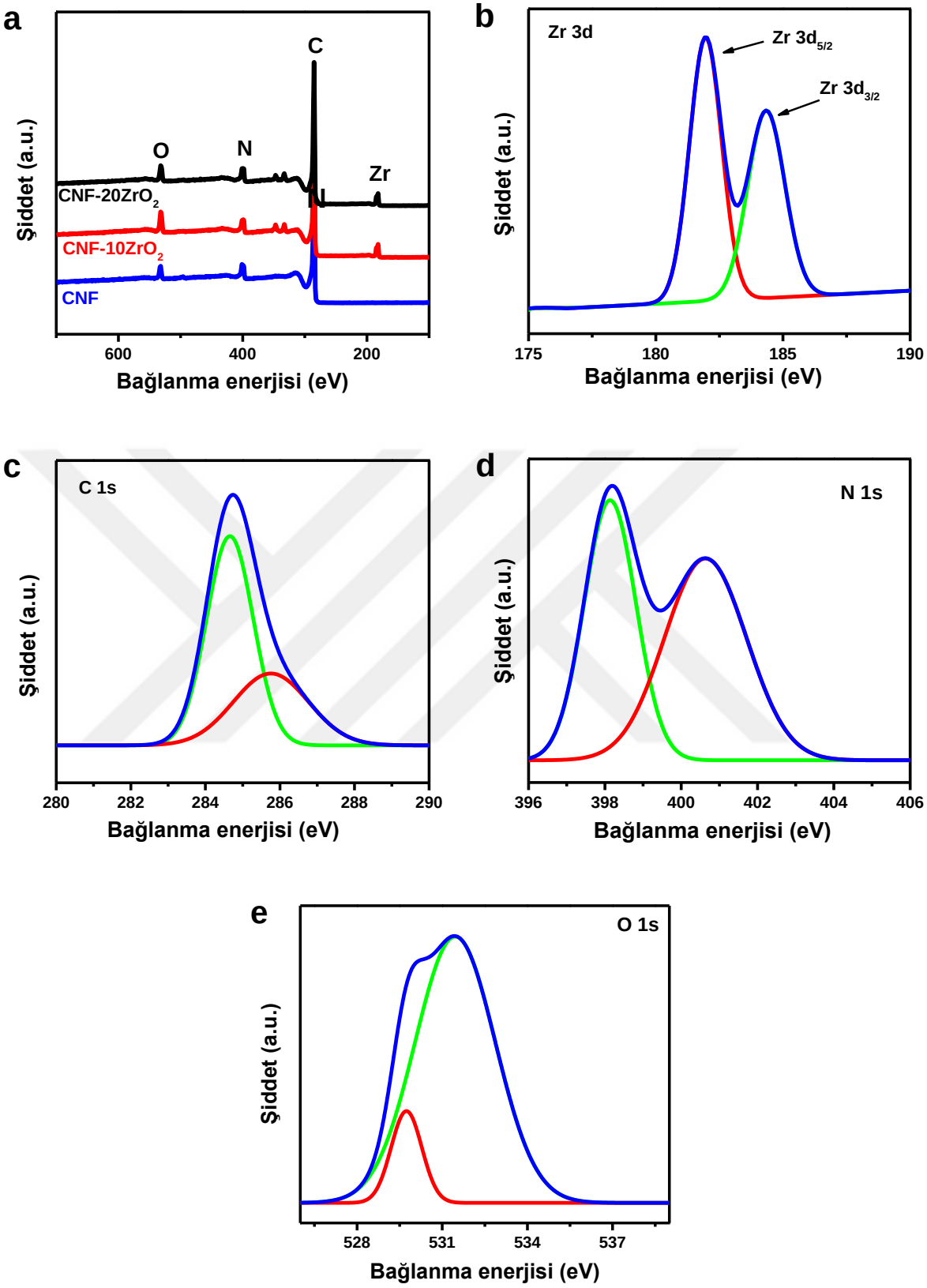
Karbonize edilmiş nanofiberlerin grafit yapısını daha iyi araştırmak için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4.1b'de CNF'ye ait grafikte sırasıyla D bandına ve G bandına karşılık gelen 1335 cm^{-1} ve 1584 cm^{-1}'de iki temel absorpsiyon piki görülmektedir [66,67]. G bandı altıgen grafit kafesten kaynaklanırken, D bandı karbon iskeletindeki kusur bölgesi anlamına gelir. D bandının G bandına yoğunluk oranı olan I_D/I_G, Raman spektroskopisinden elde edilen ve karbon bazlı malzemelerdeki yapısal bozukluk ve kusurlar hakkında bilgi sağlayan çok önemli bir parametredir [51,68]. D bandı ve G bandı yoğunluklarından CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2'ye ait I_D/I_G değerleri sırasıyla 1,08, 1,05, 1,07 olarak hesaplanmıştır. ZrO_2 içeren CNF'lerin I_D/I_G oranı saf CNF'den daha düşüktür, bu da karbon iskeletinde daha fazla sp^2 hibridize karbonun varlığını gösterir [9,69]. Daha düşük I_D/I_G değeri, CNF'de ZrO_2 nanoparçacıklarının oluşumunun, metalik tuz eklenmesiyle grafitleşme derecesini artırarak

kusur yoğunluğunu azalttığını göstermektedir. Bu durum, ZrO_2 içeren CNF'nin yüksek grafitik yapısının kimyasal stabiliteyi, iyonik iletkenliği ve mekanik stabiliteyi önemli ölçüde destekleyebileceğini göstermiştir.



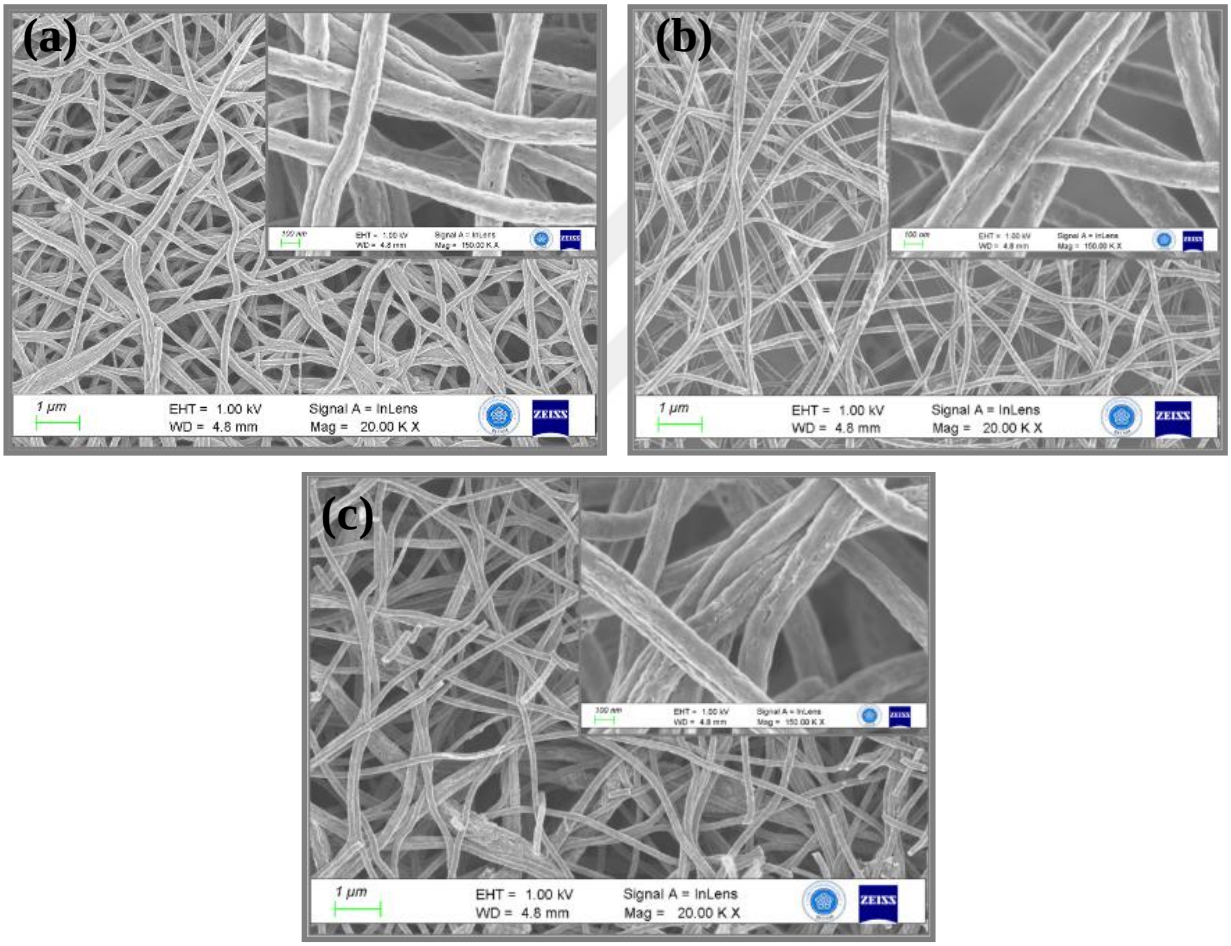
Şekil 4.1: CNF, CNF-$10ZrO_2$ ve CNF-$20ZrO_2$ malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri.

XPS analizi elektrot malzemelerin yüzeylerinin kimyasal bileşimini ve malzeme yüzeylerinin yüzeyden yaklaşık 4 nm kadar derinlikteki kimyasal durumlarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. [70,71]. Şekil 4.2a'da verilen CNF-$10ZrO_2$ ve CNF-$20ZrO_2$'nin XPS spektrumlarında karbon, oksijen, nitrojen ve zirkonyuma ait pikler yer alırken, saf CNF'nin XPS spektrumunda sadece karbon, oksijen ve nitrojen elementleri yer almaktadır. Şekil 4.2b'de CNF-$20ZrO_2$'nin Zr 3d spektrumunda 184,4 eV ve 181,9 eV'larda sırasıyla Zr $3d_{3/2}$ ve Zr $3d_{5/2}$'ye ait 2 temel pik yer almaktadır. Şekil 4.2c'de CNF-$20ZrO_2$'e ait C 1s çekirdek seviyesi piki görülmektedir. 284,6 eV'de bulunan pik noktası ve 285,7'de bulunan pik noktası sırasıyla C-C/C=C ve C=N&C–O'ya aittir [72]. Şekil 4.2d'de yüksek çözünürlüklü N 1s spektrumu hem piridinik (N-6: 398,1 eV) ve hem baskın quaterner (N-Q: 400,6 eV) atomların varlığını kanıtlamaktadır [73,74]. Şekil 4.2e'deki CNF-$20ZrO_2$'ye ait O 1s pikleri C-O, C–OH&C–O–C ve COOH karboksilik gruplarına ayrılabilir. C, N, O ve Zr içeriği sırasıyla ağırlıkça %75,98; %10,05; %7,10 ve %6,87'dir. CNF-$20ZrO_2$ elektrot malzemesinin üzerinde bulunan zengin fonksiyonel gruplar sayesinde yüzeyinin elektrolit tarafından ıslanabilirliğinin artması ve elektrokimyasal performansa pozitif katkı sağlaması beklenmektedir.



Şekil 4.2: CNF-20ZrO_2 malzemesine ait (a) XPS, (b) Zr 3d, (c) C 1s, (d) N 1s ve (e) O 1s grafikleri.

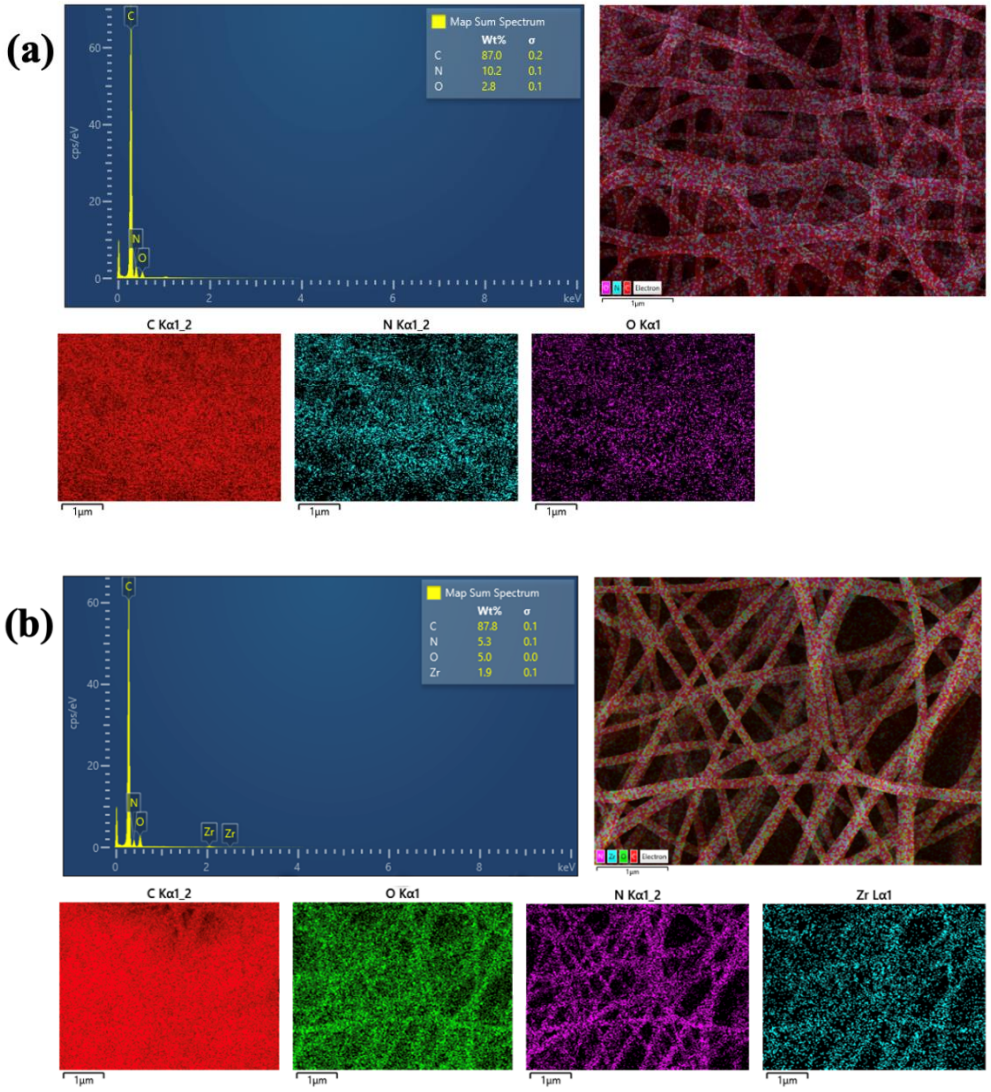
Sentezlenen CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2'lere ait SEM görüntüleri Şekil 4.3a-c'de yer almaktadır. Fiber yapısından CNF'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve yüksek sıcaklıktaki karbonizasyon işleminin malzemelerin morfolojik yapısına herhangi bir zarar vermediği açıkça görülmektedir. SEM görüntüleri, tüm nanofiberlerin tekdüze, homojen bir dağılıma ve düzenli bir morfolojiye sahip olduklarını ve ZrO_2 nanoparçacıklarının herhangi bir topaklanma olmadan nanofiber içerisine gömüldüğünü göstermiştir. Daha yüksek oranda ZrO_2 içeren CNF-20ZrO_2 malzemesine ait SEM görüntüsünde yer yer kırılmalar görülmektedir (Şekil 4.3c). Ortalama lif çapları CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 için sırasıyla 135 nm, 145 nm ve 160 nm olarak ölçülmüştür.

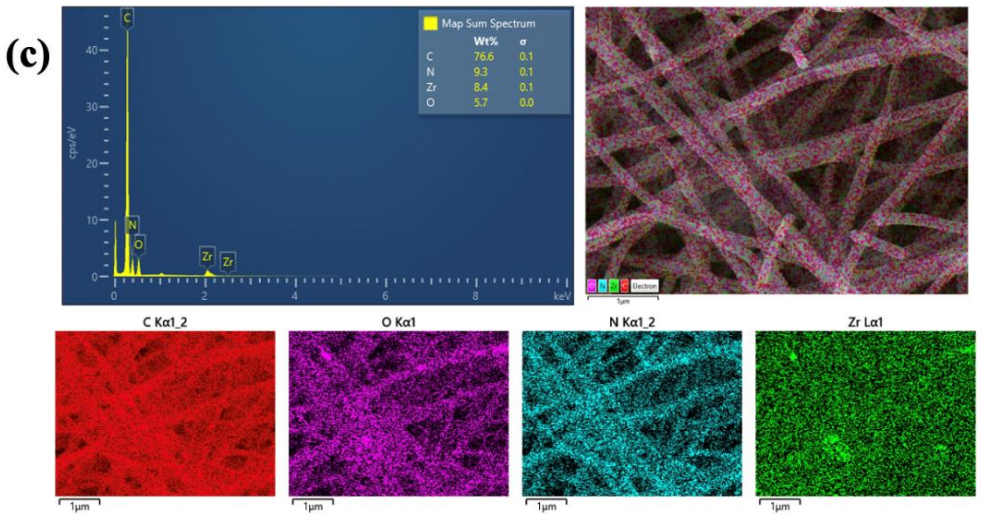


Şekil 4.3: (a) CNF, (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 100 nm).

CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2'nin EDX spektrumu ve element haritalaması Şekil 4.4a-c'de yer almaktadır. CNF elektrotu C, N ve O elementlerini içerirken, CNF-10ZrO_2 ve CNF-

20ZrO_2 elektrotları C, N, O ve Zr elementlerini içermektedir. CNF elektrotu ağırlıkça %87 C, %10,2 N ve %2,8 O elementlerini içerirken, CNF-10ZrO_2 elektrotu ağırlıkça %87,8 C, %5,3 N, %5,0 O ve %1,9 Zr elementlerini ve CNF-20ZrO_2 elektrotu ağırlıkça %76,6 C, %9,3 N, %5,7 O ve %8,4 Zr elementlerini içermektedir. CNF-20ZrO_2 elektrotu daha yüksek miktarda N ve O elementi içermektedir, bu elementler elektrotun elektrolit tarafından ıslanabilirliğini arttırmaktadır. C, N, O ve Zr elementlerine ait elementel haritalama görüntüleri bu elementlerin homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Karakterizasyon sonuçları literatürle uyumludur ve ZrO_2 nanoparçacıkları CNF içerisinde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir [75].



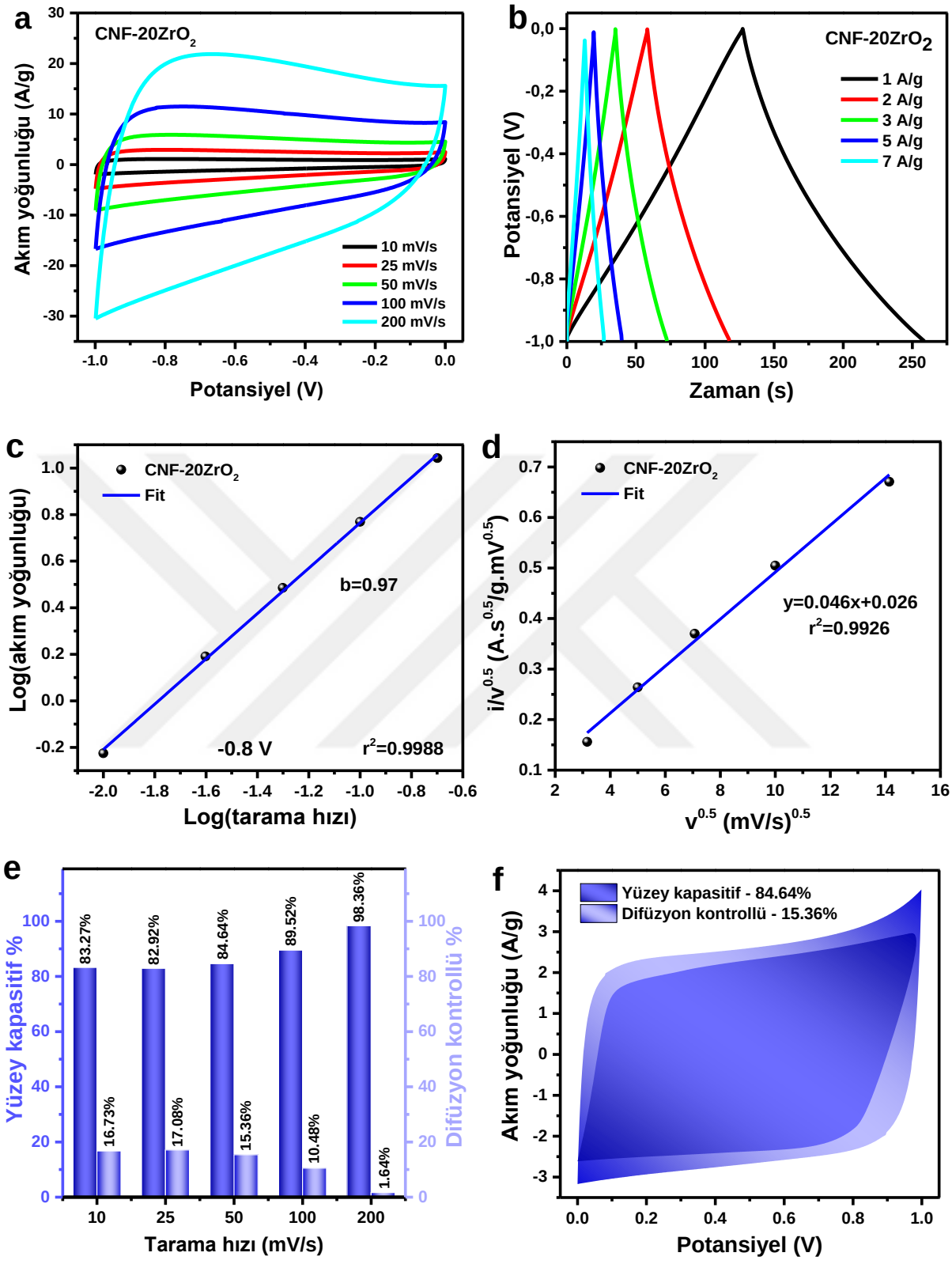


Şekil 4.4: (a) CNF, (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 malzemelerine ait EDX spektrumları ve elementel (C, O, N ve Zr) haritalama görüntüleri

4.1.2. CNF/ZrO_2 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Sentezlenen CNF-20ZrO_2 elektrotlarının bayrak şeklindeki nikel köpüğe preslenmesiyle hazırlanan çalışma elektrotlarına ait 3-elektrotlu sistemde 6 M KOH elektrolitinde gerçekleştirilen CV analizi Şekil 4.5a'da gösterilmiştir. Farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri incelendiğinde CNF-20ZrO_2'nin akım değerinin tarama hızı ile arttığı görülmektedir. 10 mV/s tarama hızında elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler için tipik bir davranış olan neredeyse dikdörtgensel bir eğri elde edilmiştir. Tarama hızı 200 mV/s olduğunda çok az sapma olsa da dikdörtgensel şekil hala korunmuştur, bu da iyi bir hız kabiliyetine işaret etmektedir. Yüksek tarama hızlarında (100 mV/s ve 200 mV/s) gözüken ideal dikdörtgensel şekilden sapmanın sebebinin elektrotun direncinin artması ve gözeneklerde yük taşınımının yavaşlaması olduğu düşünülmektedir [66]. Sonuç olarak; CV eğrilerinden anlaşıldığı üzere CNF-20ZrO_2 elektrotu ideale yakın süperkapasitif performans sergilemiştir.

Şekil 4.5b, CNF-20ZrO_2 elektrotunun 1 A/g ile 7 A/g arasındaki çeşitli akım yoğunluklarında GCD eğrilerini göstermektedir. Spesifik kapasite, Eşitlik 3.1 kullanılarak 1 A/g'de 125 F/g olarak hesaplanmıştır. Neredeyse simetrik olan şarj ve deşarj eğrileri, yüksek kapasitif performans sağlamıştır ve GCD eğrilerinin daha yüksek akım yoğunluklarında (7 A/g'ye kadar) üçgen şeklini koruduğu görülmektedir (Şekil 4.5a-b).



Şekil 4.5: CNF-20ZrO$_2$ elektrotuna ait 3-elektrotlu sistemde (a) farklı tarama hızlarında CV, (b) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri. (c) log $\boldsymbol{i}$ ile log $\boldsymbol{v}$ arasındaki doğrusal grafik, (d) $\boldsymbol{iv}^{-0,5}$ ile $\boldsymbol{v}^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (e) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (f) 50 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı.

Yukarıdaki elektrokimyasal analizlerden, CNF içerisinde ZrO_2 oluşumunun alkalin sulu elektrolit ortamında elektrokimyasal özellikler üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Yük depolamanın difüzyon kontrollü süreçten de katkı sağlaması beklenmektedir [76]. Bu nedenle CV eğrisinden yüzey kontrollü ve difüzyon kontrollü yük depolama katkısının niceliksel olarak incelenmesi, yük depolama kinetiğinin daha iyi anlaşılması için önemli bir adımdır. Kinetik çalışması ve kapsamlı yük depolama mekanizması, 3-elektrotlu sistemde tarama hızına bağlı CV grafiği (Şekil 4.5a) kullanılarak araştırılmıştır. CV testlerindeki akımlar, güç yasasına uygun olarak tarama hızlarıyla doğru orantılıdır. Bu bağlamda, farklı tarama hızlarında (10-200 mV/s) belirli bir potansiyel aralığında (Ag/AgCl'ye karşı) ölçülen CV verilerinden kapasitif ve psödokapasitif katkılar aşağıdaki güç yasası eşitliği (Eşitlik 4.2) kullanılarak analiz edilmiştir [72].

$$i = av^b \tag{4.2}$$

$$logi = loga + blogv \tag{4.3}$$

burada i tepe akımını (A), v tarama hızını (V/s) gösterir ve a ile b değişken deneysel parametrelerdir. Yük depolama mekanizması, log (i) ve log (v) diyagramının eğiminden elde edilen kinetik parametre b'nin değerine göre tanımlanır (Şekil 4.5c).

Özellikle b değeri, yüzey kapasitif davranış ile difüzyon kontrollü davranışı ayırt etmek için kullanılan anahtar bir parametredir. Eşitlik 4.3'te 'log (i)' ve 'log (v)' grafiği arasındaki eğim 'b' değerine eşittir. Hesaplanan b değerinin 1'e yakın olması elektrot reaksiyonunun yüzey kapasitif bir süreç (EDLC) tarafından kontrol edildiğini, b değerinin 0,5'e yakın olması elektrot reaksiyonunun tamamen difüzyon kontrollü bir süreç (redoks PC) tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [77]. Şekil 4.5c'de, CNF-20ZrO_2 örneği için b değeri 0,8 V potansiyelde ve 10 mV ile 200 mV arasında değişen tarama hızlarında yaklaşık 0,97 olarak bulunmuştur. b'nin 1'e yakın bir değerde olması, yük depolama mekanizmasının büyük oranda yüzey kapasitif düşük oranda ise difüzyon kontrollü bir süreç tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Kapasitans katkı oranına daha derin bir bakış açısı kazandırmak için yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların yüzdesi, Dunn ve diğerleri tarafından verilen Eşitlik 4.4 kullanılarak niceliksel olarak hesaplanmıştır [78,79].

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{4.4}$$

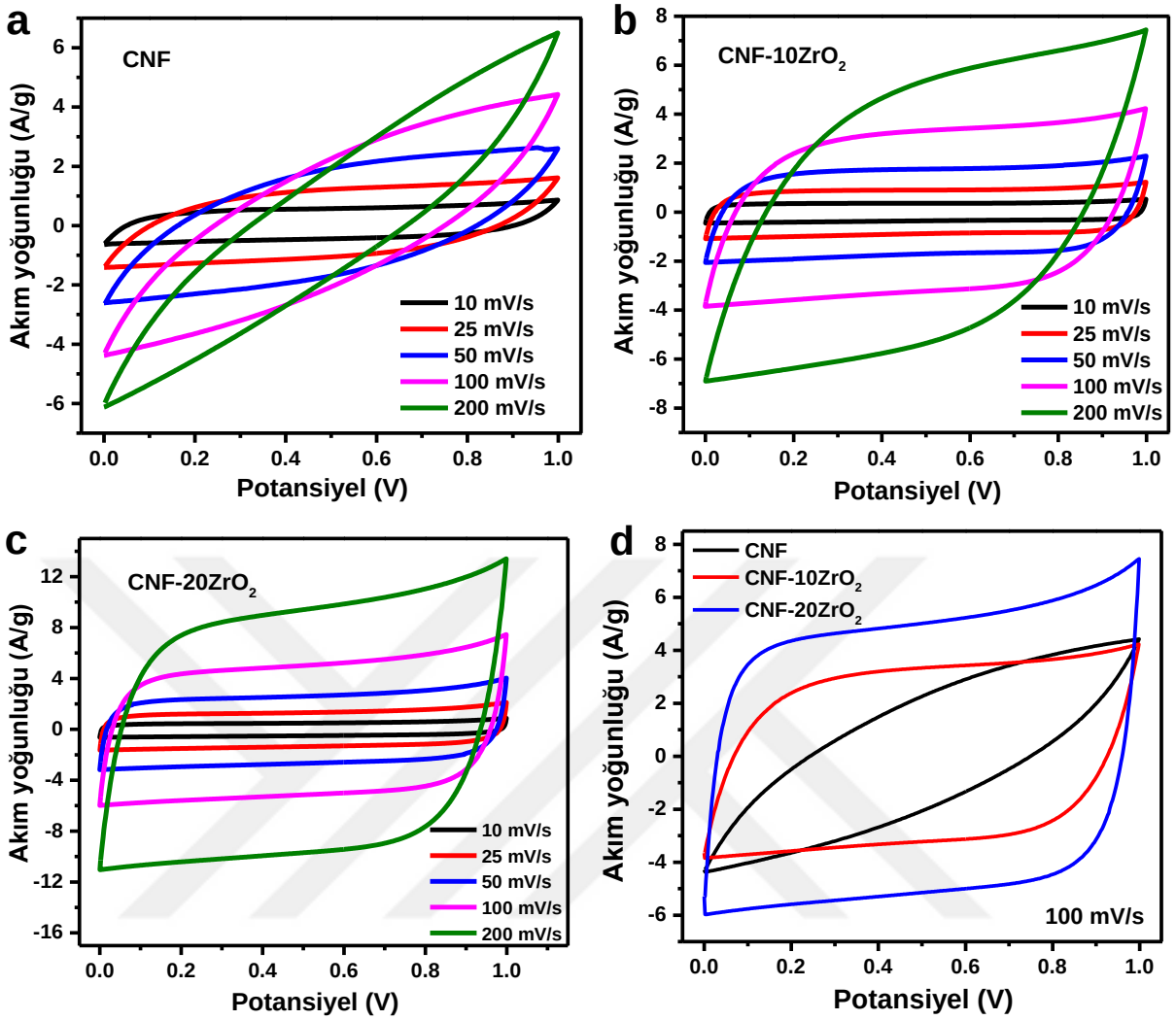
Bu eşitlikte $k_1 v$ kapasitif akım, $k_2 v^{1/2}$ difüzyon kontrollü akım ve i sabit bir potansiyelde (V) toplam akım katkısıdır. Eşitlik 4.4'ün her bileşeni $v^{1/2}$'ye bölünmesiyle Eşitlik 4.5 şeklinde de ifade edilebilir.

$$i/_{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \tag{4.5}$$

Sabit parametreler k_1 ve k_2, $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ arasındaki grafiğin eğiminden ve kesişme noktasından belirlenebilir. Şarj ve deşarj için sabit bir potansiyelde $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ eğrisi Şekil 4.5d'de gösterilmektedir.

Şekil 4.5e'de, Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile hesaplanan yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların farklı tarama hızlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Tarama hızı 10 mV/s'den 200 mV/s'e yükseldiğinde yüzey kapasitif katkı oranı ~%83,27'den ~%98,36'ya çıkmaktadır. Tarama hızı arttıkça elektrotun kapasitif katkısı giderek iyileşmektedir. Buna göre, CNF-20ZrO_2'nin enerji depolama kinetiği kapasitif-sınırlı davranışa aittir, bu da hızlı şarj depolaması ve iyi kapasitans performansı ile sonuçlanır [77]. Yüksek tarama hızlarında elektrolit erişiminin sınırlandırılması nedeniyle difüzyon kontrollü katkının büyük oranda azaldığı düşünülmektedir.

50 mV/s tarama hızında yüzey kapasitif katkı akımını ($k_1 v$) temsil eden koyu mavi alanlar ve difüzyon kontrollü katkı akımını ($k_2 v^{1/2}$) temsil eden açık mavi alanlar Şekil 4.5f'deki CV grafiğinde gösterilmektedir. Yüzey kapasitif katkı akımını temsil eden koyu mavi renkli bölgenin yüzdesi %84,64 iken difüzyon kontrollü katkı akımını temsil eden açık mavi renkli bölgenin yüzdesi %15,36 olarak hesaplanmıştır. Bu analiz, yük depolamanın baskın olarak EDLC tarafından kontrol edildiğini ve tüm tarama hızları için kısmen redoks PC tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [80–83]. Kapasitif yük depolama işleminin yüksek yüzdesi, ultra yüksek geri dönüştürülebilirlik ve iyi hız kararlılığından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.6: (a) CNF (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait farklı tarama hızlarında CV grafikleri ve (d) 100 mV/s'de karşılaştırmalı CV grafikleri.

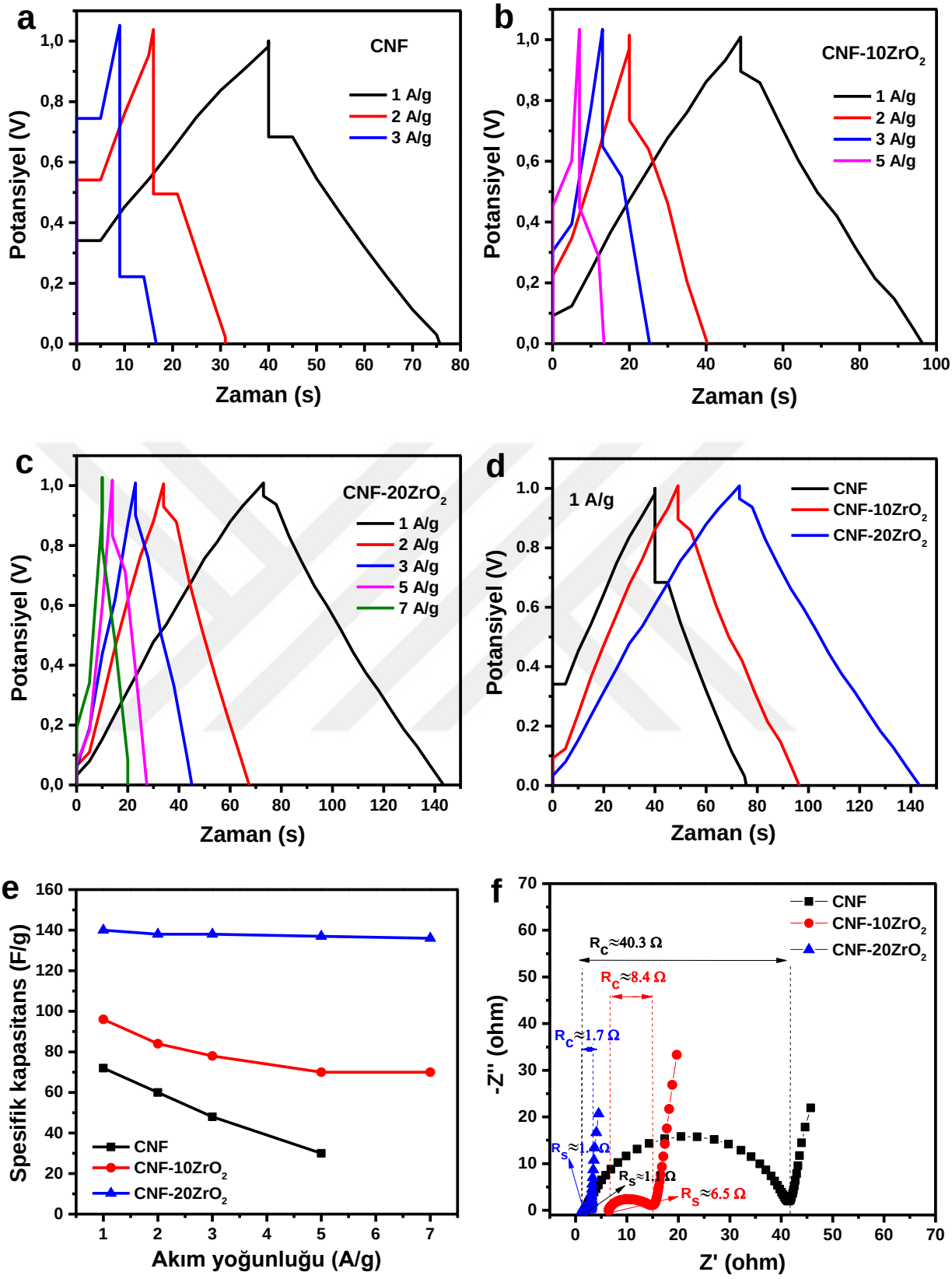
CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin CV grafikleri Şekil 4.6a-c'de yer almaktadır. Farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin akım değerinin tarama hızı ile arttığı görülmektedir. Ancak yüksek tarama hızlarında (100 mV/s ve 200 mV/s) ideal dikdörtgensel şekilden sapma gözükmekte bunun sebebinin ise yüksek tarama hızlarında elektrotun direncinin artması sonucu, gözeneklerde yük taşınımının yavaşlaması olduğu düşünülmektedir. Özellikle CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha ideale yakın dikdörtgensel şekilde olduğu görülmektedir. CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin Şekil 4.6d'de gösterilen 100 mV/s'deki karşılaştırmalı CV eğrilerinden anlaşıldığı üzere ZrO_2 nanoparçacıklarının oluşumu saf CNF'nin kapasitesinde artışa sebep olmuştur. CNF-20ZrO_2

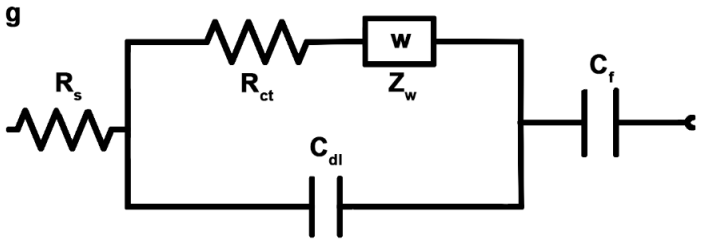
elektrot kullanılarak hazırlanmış SSK hücresinin en yüksek alana dolayısıyla en yüksek süperkapasitif performansa sahip olduğu görülmektedir. PAN polimerine PMMA katkısının kalsinleme esnasında CNF yapısında poroziteyi arttırdığı ve bu porlara yerleşen ZrO_2'nin iletkenliğe pozitif bir katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait farklı akım yoğunluklarında ve 1 A/g'da karşılaştırmalı GCD eğrileri Şekil 4.7a-d'de gösterilmektedir. İyi elektrokimyasal aktiviteye sahip hızlı ve tersine çevrilebilir bir mekanizma sergileyen neredeyse simetrik üçgen eğriler elde edilmiştir. CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin Eşitlik 3.2 ile hesaplanan spesifik kapasiteleri 1 A/g'da sırasıyla 72, 96 ve 140 F/g'dır. En yüksek kapasiteyi CNF-20ZrO_2 elektrotu sergilemiştir.

CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasite grafiği Şekil 4.7e'de gösterilmektedir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin akım yoğunluğu 1 A/g'dan 5 A/g'a arttırıldığında kapasitesinin yaklaşık %43,7'sini korumaktadır. CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin akım yoğunluğu 1 A/g'dan 7 A/g'a arttırıldığında kapasitesinin yaklaşık %97'sini korumaktadır. CNF'lerin içerisinde ZrO_2 nanoparçacıklarının oluşumu ile yüksek akım yoğunluklarında bile kapasitesinin büyük oranda korunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum CNF-20ZrO_2 elektrot malzemesinin elektrolit ile uyumundan ve optimum gözenek boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır [84–86].

Şekil 4.7f'de sentezlenen CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine Nyquist grafikleri verilmiş ve EIS grafiğinin düşük frekans alanında dikey bir çizgi ve yüksek frekansta bir yarım daireden oluştuğu görülmüştür. CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin R_{ct} değerleri sırasıyla 40,3; 8,4; 1,7 Ω olarak ölçülmüştür. CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin daha küçük bir yarım daire çapına sahip olması daha iletken olması ile açıklanabilir. EIS sonuçları CV ve GCD sonuçları ile uyumludur ve bütün bu sonuçlar CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin en iyi performansa sahip olduğunu göstermektedir. CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait devre modeli Şekil 4.7g'de verilmiştir.

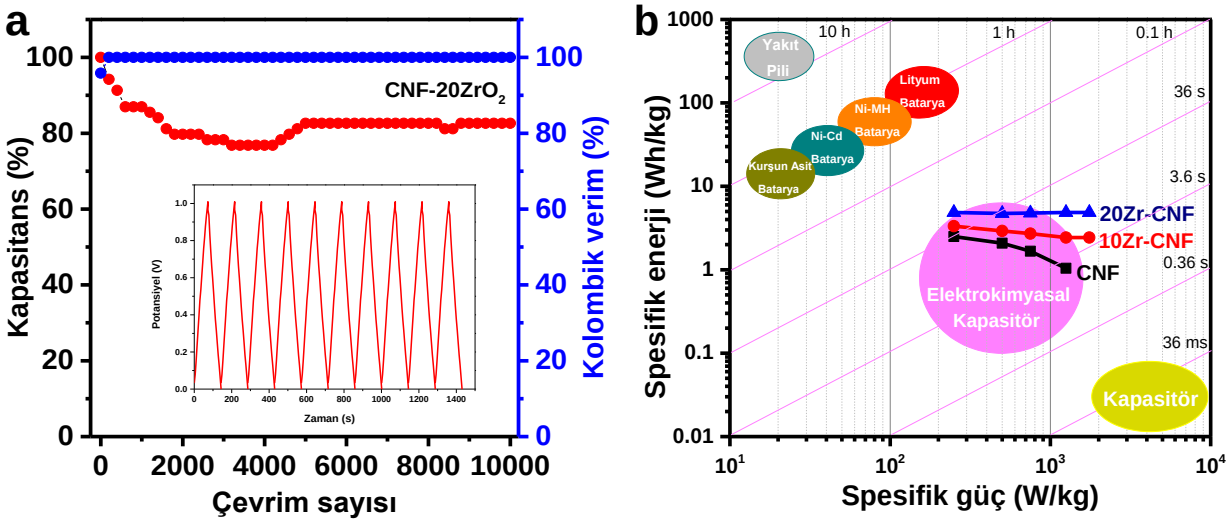

a
CNF
1 A/g
2 A/g
3 A/g
Potansiyel (V)
Zaman (s)
b
CNF-10ZrO2
1 A/g
2 A/g
3 A/g
5 A/g
Potansiyel (V)
Zaman (s)
c
CNF-20ZrO2
1 A/g
2 A/g
3 A/g
5 A/g
7 A/g
Potansiyel (V)
Zaman (s)
d
1 A/g
CNF
CNF-10ZrO2
CNF-20ZrO2
Potansiyel (V)
Zaman (s)
e
CNF
CNF-10ZrO2
CNF-20ZrO2
Spesifik kapasitans (F/g)
Akım yoğunluğu (A/g)
f
CNF
CNF-10ZrO2
CNF-20ZrO2
Rc≈40.3 Ω
Rc≈8.4 Ω
Rc≈1.7 Ω
Rs≈1.1 Ω
Rs≈1.1 Ω
Rs≈6.5 Ω
-Z'' (ohm)
Z' (ohm)



Şekil 4.7: (a) CNF (b) CNF-10ZrO_2 ve (c) CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait farklı akım yoğunluklarında GCD, (d) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (e) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim ve (f) EIS grafikleri. (g) Devre modeli

Şekil 4.8a'da CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim sayısına karşı yüzde kapasite değişim grafiği verilmiştir. 1 A/g'da 10.000 şarj-deşarj çevrimi yapılmış ve kapasitesinin %82,6'sını koruduğu tespit edilmiştir. Bu değer CNF-20ZrO_2 elektrotunun iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Bir süperkapasitörün spesifik enerji ve spesifik değerleri en önemli elektrokimyasal parametrelerdendir. Şekil 4.8b'de CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait Ragone grafiği görülmektedir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin 1 A/g'da yapılan ölçümlerde 250 W/kg spesifik güçteki spesifik enerjisi 2,50 Wh/kg iken; CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin spesifik enerjisi 4,86 Wh/kg'dır. CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. CNF-20ZrO_2 elektrotu yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir ve elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar için ideal bir elektrot malzemesidir [85–87].



Şekil 4.8: CNF-20ZrO_2 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği ve (b) CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait karşılaştırmalı spesifik güç ve spesifik enerji grafiği (Ragone plot)

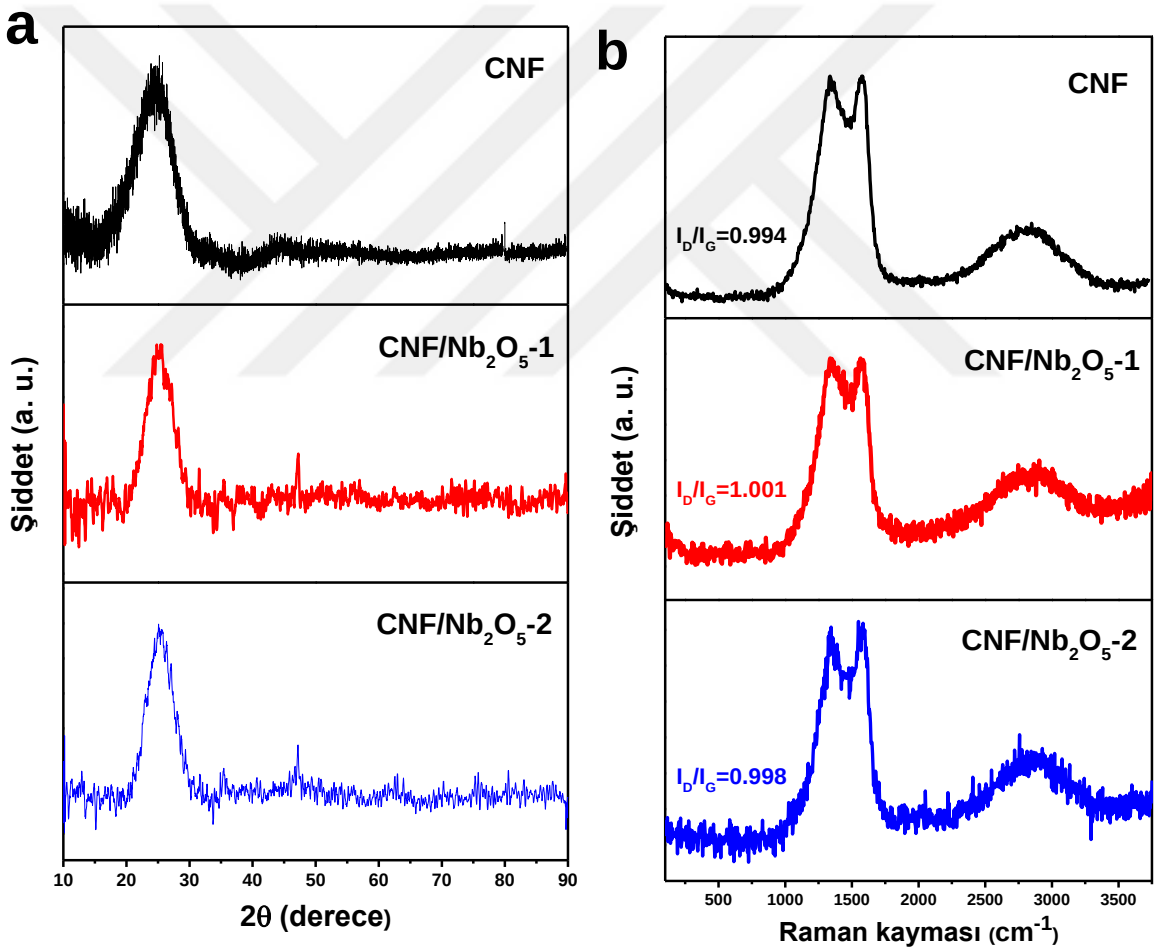
Tablo 4.1: CNF, CNF-10ZrO_2 ve CNF-20ZrO_2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri.

Malzeme Kodu		**CNF**		**CNF-10ZrO_2**		**CNF-20ZrO_2**	
Akım yoğunluğu (A/g)	**Spesifik Güç (W/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**
1	**250**	72	2,50	96	3,33	140	4,86
2	**500**	60	2,08	84	2,91	139	4,82
3	**750**	48	1,66	78	2,70	138	4,79
5	**1250**	30	1,04	70	2,43	137	4,76

4.2. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular

4.2.1. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları

CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2'ye ait XRD dataları Şekil 4.9a'da görülmektedir. Bütün malzemelerde 2θ = 25° civarında amorf bir karbon yapısının varlığıyla ilişkilendirilen geniş bir tepe noktası yer almaktadır. Geniş tepe noktaları nano liflerin göreceli grafitleşmesini göstermektedir. Nb_2O_5 nanoparçacığı içeren ve heteroatom katkılı malzemelerde ekstra belirgin bir pik gözlenmemesi Nb_2O_5 nanoparçacıklarının amorf yapısını teyit etmektedir. Oluşan yapının Nb_2O_5 olduğu ve CNF'nin yüzeyinde etkili bir şekilde biriktiği düşünülmektedir. Bu durum TEM görüntüsü ve XPS analizi ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4.9: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri

Şekil 4.9b'de, CNF/Nb_2O_5 numunelerine ait 100 ila 3750 cm^{-1} frekans aralığında Raman spektrumları görülmektedir. D ve G bandına karşılık gelen sırasıyla ~1340 cm^{-1} ve ~1570

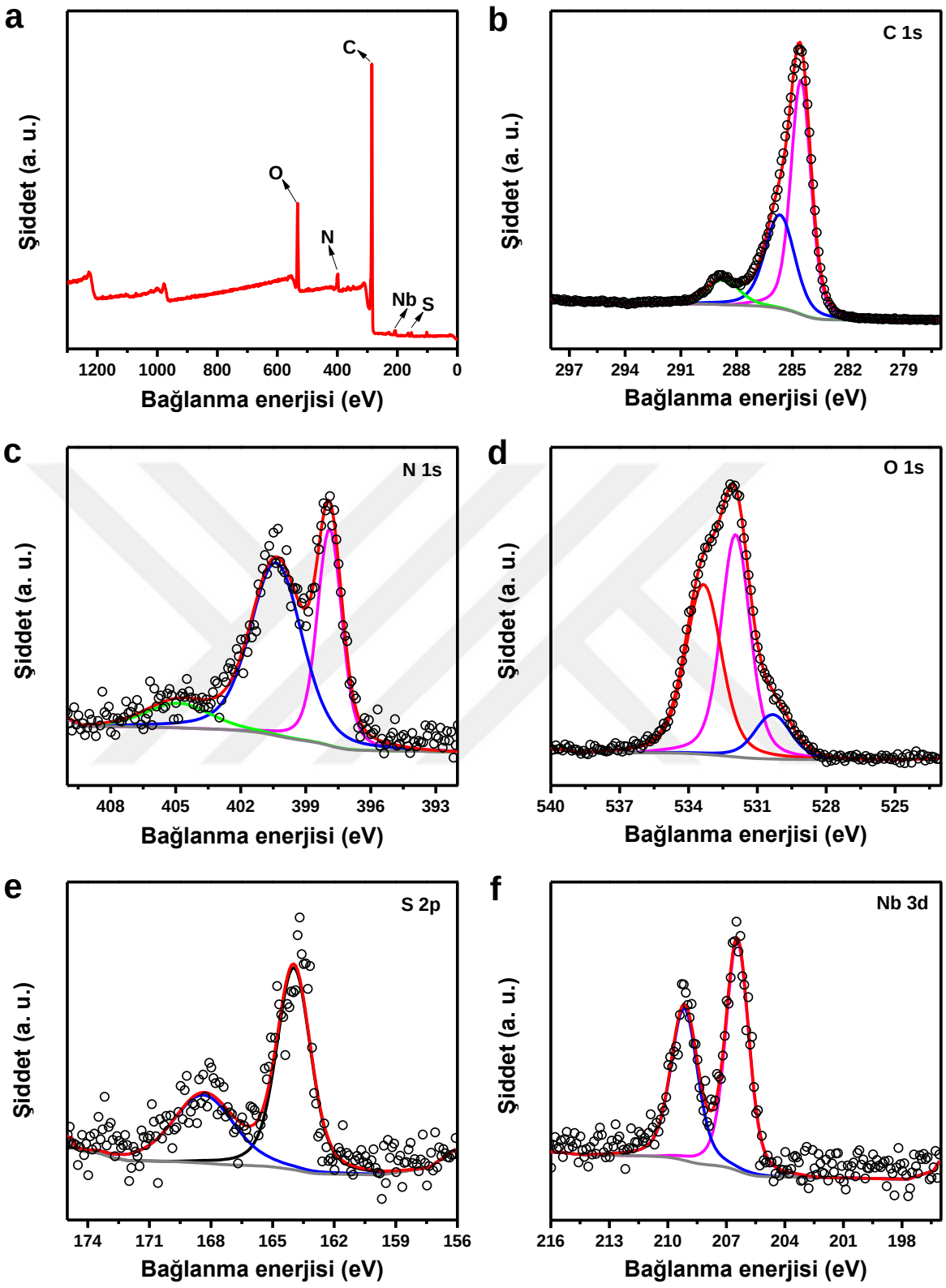
cm^{-1}'de iki farklı tepe gözlenmektedir [67]. Saf CNF'de, D ve G bandının yoğunluk oranını 0,994 civarında iken, CNF/Nb_2O_5-1'de yaklaşık 1,001 gibi biraz daha yüksek bir değerdedir. CNF/Nb_2O_5-2 için ise bu değer çok az miktarda düşüş göstererek 0,998 olarak hesaplanmıştır. CNF/Nb_2O_5-1'in daha yüksek I_D/I_G oranı, Nb_2O_5 nanoparçacık varlığının karbon yapısında daha fazla kusura yol açtığını gösterir [88,89].

XRD sonuçlarında yapı içerisinde amorf Nb_2O_5'in oluştuğu sonucuna varılmıştır, fakat S katkısı ile ilgili bir çıkarım yapılamamıştır. Bu yüzden hem malzemelerin elementel bileşimini belirlemek hem de ilgili elementlerin kimyasal ortamını aydınlatmak için XPS analizi yapılmıştır. Bu analiz ile Nb_2O_5 varlığı ve tiyoüre eklenmesiyle yapıya S katkısı daha detaylı incelenmiştir. Heteroatom katkılı CNF/Nb_2O_5-1 örneğinin Şekil 4.10a'da gösterilen genel tarama spektrumuna bakıldığında temel olarak C, N, O, S ve Nb elementlerini içerdiği görülmektedir. Tüm örneklerde C 1s ve O 1s'in tepe yoğunlukları güçlüyken N 1s, S 2p ve Nb 3d'nin tepe yoğunlukları zayıftır, bu da CNF/Nb_2O_5-1 örneğinin yüksek düzeyde C ve O elementlerini içerirken, düşük düzeyde N, S ve Nb elementlerini içerdiğine işaret etmektedir.

Şekil 4.10b'de CNF/Nb_2O_5-1'e ait C 1s çekirdek seviyesi pikleri görülmektedir. C 1s spektrumunda üç tepe noktası görülmektedir. 284,5 eV civarındaki ana pik, komşu karbon atomlarına veya hidrojene bağlı aromatik veya diğer sp^2-hibritlenmiş karbon atomlarından gelmektedir. Daha az belirgin olan yaklaşık 285,6 ve 288,7 eV'deki ayrıştırılmış tepe noktaları, sırasıyla oksijen ve nitrojen veya kükürde bağlı elektronca fakir karbona atfedilebilir [79,90,91]. C-N ve C-O bağlarının varlığı, N ve O'nun karbon matrisine nüfuz ettiğini ve bunun da psödokapasitansı arttırmak için uygun olduğunu göstermektedir [92]. Yüksek çözünürlüklü N 1s spektrumunda (Şekil 4.10c) piridinik-N, pirolik-N ve oksitlenmiş-N'nin varlığını kanıtlayan sırasıyla 397,9 eV, 400,3 eV ve 404,8'de üç tepe noktası yer almaktadır [93–96]. Karbon iskeletinin kenarında bulunan baskın piridinik-N ve pirolik-N'nin kapasitif performansı etkili bir şekilde artırabildiği, grafitik-N'nin ise karbon malzemelerin elektrik iletkenliğini geliştirebildiği rapor edilmiştir [97,98]. Şekil 4.10d'deki O 1s pikleri Nb-O, C=O ve C-O gruplarına karşılık gelen ve sırasıyla 530,3 eV, 531,9 eV ve 533,35 eV bölgesinde merkezlenen 3 tür bileşeni ifade etmektedir [77]. Bu sonuç malzemenin elektrokimyasal özellikleri temel olarak iki farklı şekilde iyileştirebilen bazı oksijen içeren işlevselliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bir yandan oksijen fonksiyonel grupları, karbon malzemenin elektrolite karşı ıslanabilirliğini arttırmak için karbonlara yüzey polaritesi kazandırabilir. Öte yandan, bildirilen literatüre göre, karbonil (C=O) ve hidroksil (C-OH) grupları, elektrokimyasal redoks aktif bazik

oksijen fonksiyonel gruplarına aittir ve bu gruplar, aşırı EDLC'yi teşvik etmek için ek psödokapasitans üretebilir [92]. Ayrıca N ve O fonksiyonel gruplarının varlığı, Nb_2O_5 ve CNF arasında köprü kurmak için etkili sabitleme bölgeleri görevi görebilir ve ayrıca kompozitin elektrokimyasal aktivitesini iyileştirmek için sinerjistik etkiye katkıda bulunabilir [99].

Şekil 4.10e ise S 2p bandının iki tepe noktasına dekonvolüsyonunu göstermektedir ve yaklaşık 163,9 eV ve 168,4 eV'deki bu tepe noktaları sırasıyla tiyol grubu (R-SH) ve sülfon köprüleri (-C-S(O_2)-C-) ile ilişkilidir [92,95,100]. Bu bulgular S'nin, Nb_2O_5 nanopartikülleri üzerinde yoğunlaşmak yerine fiber boyunca dağıtıldığını, karbon çerçevesine bağlandığını gösterir [91]. Şekil 4.10f'te Nb $3d_{5/2}$ ve Nb $3d_{3/2}$'ye karşılık gelen, sırasıyla 206,48 eV ve 209,18 eV bağlanma enerjisine sahip iki tepe noktası sunan Nb 3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu görülmektedir. Nb $3d_{5/2}$ ve Nb $3d_{3/2}$ tepe noktaları arasındaki mesafe 2,7 eV'dir. Bu, CNF/Nb_2O_5-1 örneğindeki Nb iyonunun +5 değerlik durumunda olduğunu göstermektedir ve Nb_2O_5'in çekirdek seviye spektrumundaki bulgularla iyi bir uyum içindedir [77,101,102]. CNF/Nb_2O_5-1 örneğinin C, N, O, S ve Nb içerikleri atomik yüzde olarak Tablo 4.2'de verilmiştir. Bu bulgular, yapıya başarılı bir şekilde heteroatom katkılandığını ve Nb_2O_5'in yapıda varlığını doğrulamaktadır.

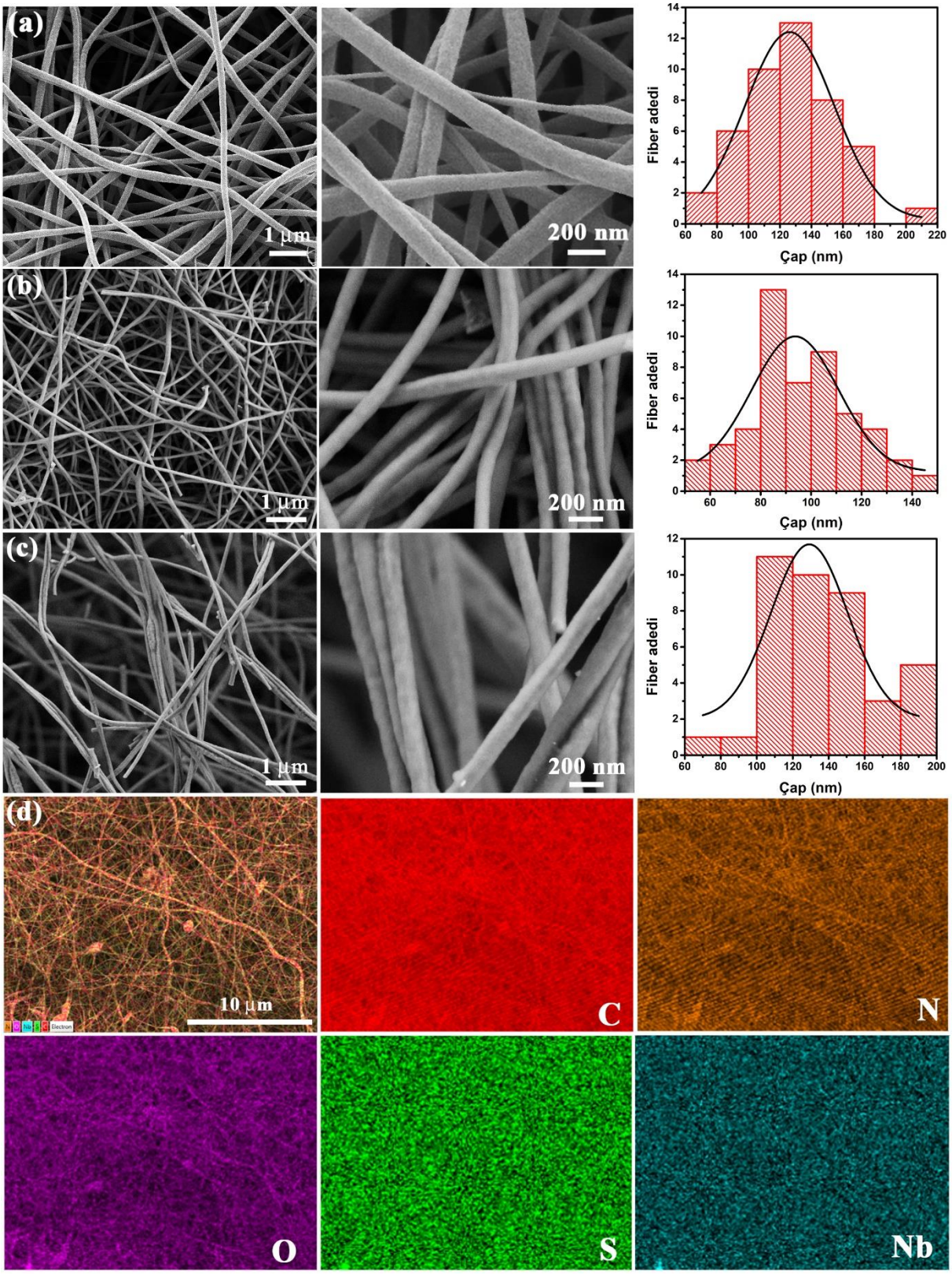


Şekil 4.10: CNF/Nb_2O_5-1 malzemesine ait (a) XPS, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p ve (f) Nb 3d grafikleri.

Tablo 4.2: CNF/Nb_2O_5-1 malzemesinin XPS analizi elde edilen yüzey element oranları

Element (% at.)		C 1s (% at.)		N 1s (% at.)		O 1s (% at.)		S 2p (% at.)		Nb 3d (% at.)	
C	84,72	**C_1**	58,82	**N_1**	51,26	**O_1**	49,55	**S_1**	62,22	**Nb_1**	56,52
N	3,11										
O	11,5	**C_2**	31,75	**N_2**	38,84	**O_2**	36,78				
S	0,52							**S_2**	37,78	**Nb_2**	43,48
Nb	0,15	**C_3**	9,43	**N_3**	9,90	**O_3**	13,67				

Şekil 4.11a-c'de, üretilen CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. CNF'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve yüksek sıcaklıktaki karbonizasyon işleminin malzemelerin morfolojik yapısına herhangi bir zarar vermediği açıkça görülmektedir. Ortalama lif çapları CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-1 için sırasıyla 126,16±2,2, 93,68±3,7 ve 129,22±6,9 nm olarak ölçülmüştür. Heteroatom katkısı ve Nb_2O_5 oluşumu ile birlikte fiber çapı azalmıştır, fakat daha fazla Nb_2O_5'in varlığı fiber çapında artışa sebep olmuştur. Ayrıca heteroatom katkısı ve Nb_2O_5 oluşumu fiberlerde yer yer kırılmalara sebep olsa da genel olarak lifli yapı korunmuştur. Şekil 4.11d'de CNF/Gd_2O_3-1'e ait C, N, O, S ve Gd elementlerinin haritalama görüntülerinde her bir elementin homojen bir şekilde dağılımı görülmektedir. EDX analizi, bir malzemenin element kombinasyonunu belirlemek için kullanılır. Tablo 4.2'de CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerinin içerdiği atomlara ait kütlece yüzdeler verilmiştir. CNF elektrotu ağırlıkça %82,2 C, %7,92 N ve %9,87 O elementlerini içermektedir. CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ağırlıkça %80,5 C, %10,8 N, %4,8 O, %1,0 S ve %2,8 Nb elementlerini içermektedir. CNF/Nb_2O_5-2 elektrotu ise ağırlıkça %76,0 C, %12,1 N, %6,1 O, %0,6 S ve %5,1 Nb elementlerini içermektedir. Sonuç olarak, karakterizasyon sonuçları literatürle uyumludur ve CNF'ye istenilen miktarda Nb_2O_5 nano parçacıkları içeren ve heteroatom katkılı CNF'lerin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir [50,95].

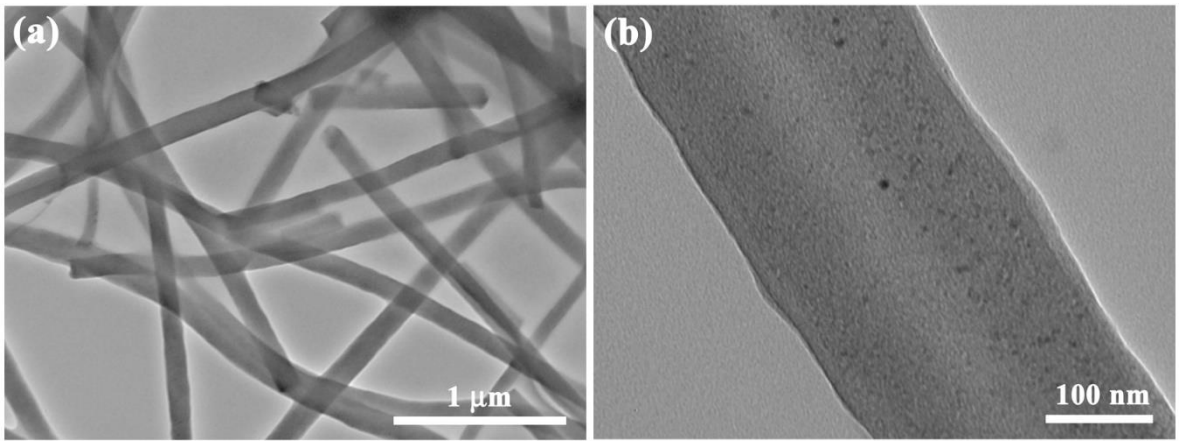


Şekil 4.11: (a) CNF, (b) CNF/Nb_2O_5-1 ve (c) CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 200 nm) ve fiber çapı dağılım grafikleri. (d) CNF/Nb_2O_5-1 malzemesine ait elementel (C, N, O, S ve Nb) haritalama görüntüleri.

Tablo 4.3: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve Nb elementlerinin ağırlıkça yüzde oranları.

Malzeme Kodu	C (% wt)	N (% wt)	O (% wt)	S (% wt)	Nb (% wt)
CNF	82,2	7,92	9,87	-	-
CNF/Nb_2O_5-1	80,5	10,80	4,8	1,0	2,8
CNF/Nb_2O_5-2	76,0	12,10	6,1	0,6	5,1

Heteroatom katkılı CNF'ler üzerine dekore edilmiş Nb_2O_5 nanoparçacıklarını içeren nanoyapının daha ayrıntılı bir yüzey incelemesi için TEM analizi yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu görüntüler, 120 nm çapa sahip, heteroatom katkılı CNF'lerin 3 boyutlu (3D) ağında biriken Nb_2O_5 nanoparçacıklarının homojen bir şekilde dağılımını açıkça göstermektedir. Ek olarak, Şekil 4.12b'de sunulan TEM görüntüleri, CNF/Nb_2O_5-1 örneğinin 10 nm'nin altında çok küçük bir parçacık boyutuna sahip olduğunu göstermektedir. Farklı büyütmelerdeki TEM sonuçları, CNF/Nb_2O_5-1'in tekdüze dağılımını ortaya çıkararak, CNF'lerin oluşturduğu 3D ağın karmaşık nanoyapılarını gözlemleme fırsatı sağlamaktadır.

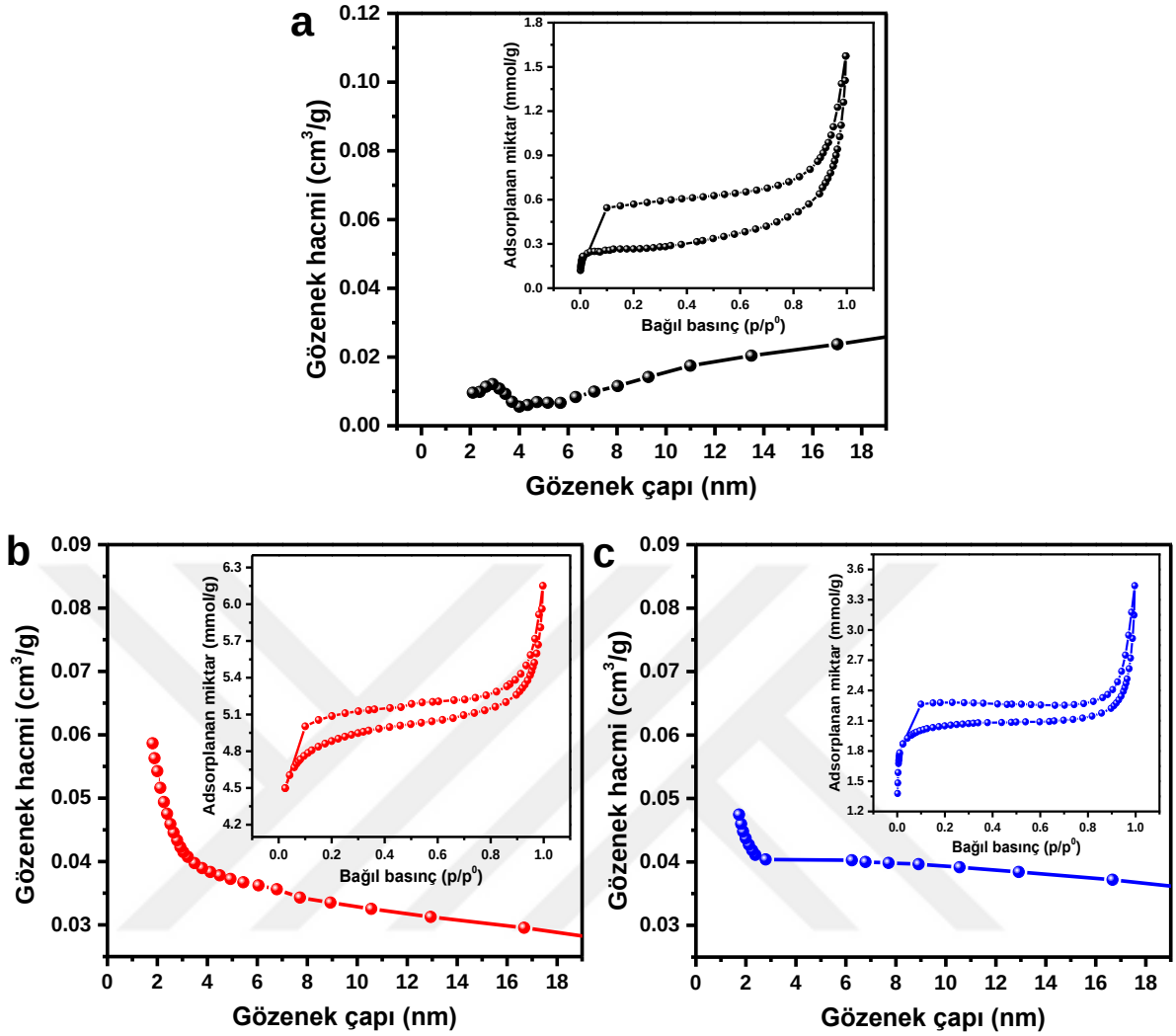


Şekil 4.12: CNF/Nb_2O_5-1 malzemesine ait (a) 1 μm ve (b) 100 nm'de TEM görüntüleri

CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotlarına ait gözenek boyutu dağılımı (PSD) grafikleri ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri (içteki grafik) Şekil 4.13a-c'de yer almaktadır. Hem CNF/Nb_2O_5-1 hem de CNF/Nb_2O_5-2 elektrodu, nispeten düşük basınçlarda keskin bir artışla tipik Tip-I izotermler sergiler; bu da mikro gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Ek olarak, PSD eğrileri mezo gözenekleri göstermektedir; bu da CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotlarının hiyerarşik gözenek yapılarına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Elektrotların dokusal özellikleri süperkapasitif performanslarıyla yakından ilişkilidir.

Mikro gözenekler iyon depolamadan sorumludur, mezo gözenekler ise yük aktarımını kolaylaştırarak üstün süperkapasitör performansına katkıda bulunur [87]. CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2'nin BET spesifik yüzey alanları sırasıyla yaklaşık olarak 23 m^2/g, 428 m^2/g ve 179 m^2/g olarak bulunmuştur; bu da %6 PAN çözeltisinden sentezlenen saf CNF'ye kıyasla daha yüksek bir yüzey alanı ve gözenek hacmini temsil etmektedir. Bu artış, tiyoürenin ayrışmasına neden olan ve piroliz sırasında NH_3, H_2S ve CS_2 gibi oldukça reaktif nitrojen ve kükürt türlerinin oluşumuna yol açan ısıl işlemlere atfedilmektedir [103,104]. Bu türlerin karbon iskeleti üzerinde aşındırma etkisi vardır ve bu da mikro gözenekliliğe neden olmaktadır. Nb_2O_5 nanoparçacıklarının miktarındaki artış gözenek özelliklerinde önemli ölçüde azalmaya sebep olmuştur. Tüm yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Böylece, hazırlanan karbon malzemelerin hiyerarşik gözenekli yapıya sahip olduğu sonucuna varılabilir. Mikro gözeneklerin elektrolit iyon birikimini desteklediği, mezo/makro gözeneklerin elektrotta iyon taşıma mesafesini kısaltarak elektrolit iyonlarının mikro gözeneklere transferini/difüzyonunu teşvik ettiği ve mükemmel iletkenliğe yol açtığı rapor edilmiştir [92,97].



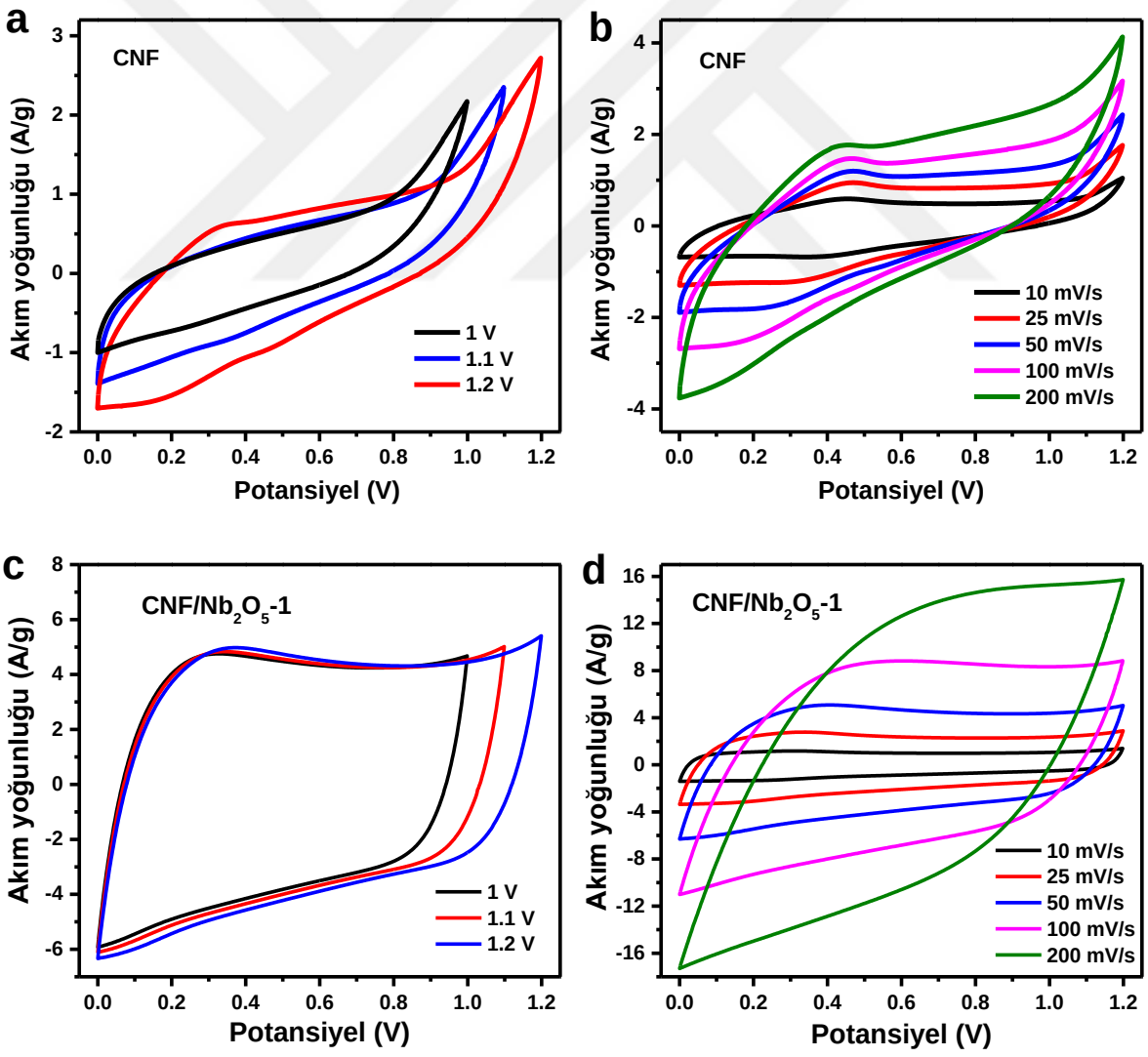
Şekil 4.13: (a) CNF, (b) CNF/Nb_2O_5-1 ve (c) CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerine ait gözenek dağılım ve BET (içteki) grafikleri.

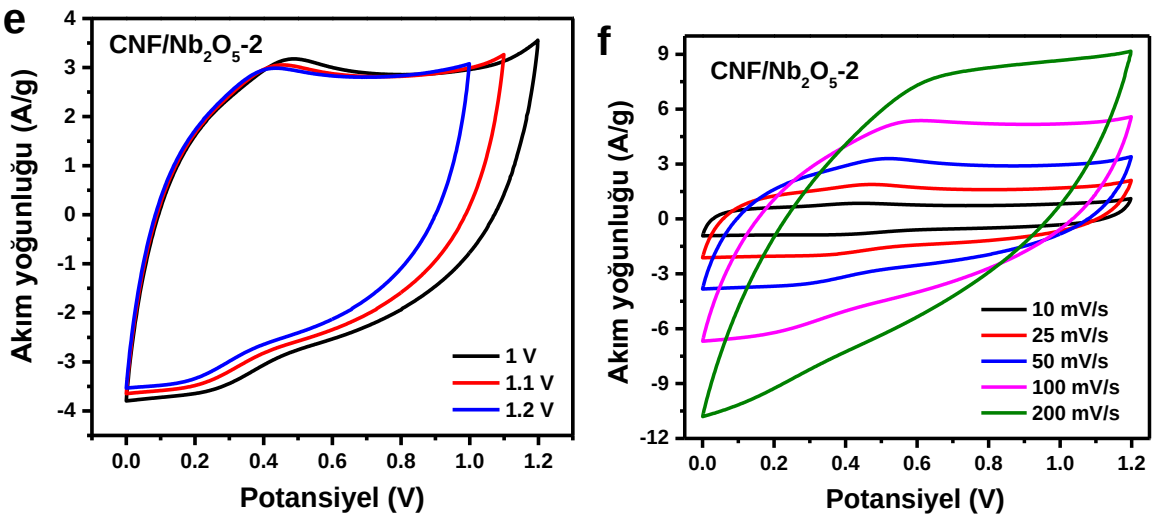
Tablo 4.4: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri.

Malzeme Kodu	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	Gözenek hacmi oranı (%)		D (nm)
			Mikrogözenek	Mezogözenek	
CNF	23,00	0,038	3,66	96,34	15,00
CNF/Nb_2O_5-1	428,88	0,197	80,86	19,14	6,14
CNF/Nb_2O_5-2	179,19	0,101	68,15	31,85	33,10

4.2.2. CNF/Nb_2O_5 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları

CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de ve farklı tarama hızlarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ölçülen CV grafikleri Şekil 4.14a-f'de yer almaktadır. SSK hücreleri iki özdeş elektrot kullanılarak hazırlanmıştır ve elektrokimyasal testler 1 M H_2SO_4 içerisinde gerçekleştirilmiştir. Farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de CV eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin 0-1,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduğu ve eğrilerin dikdörtgensel şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri incelendiğinde ise her bir hücrenin akım değerinin tarama hızı ile arttığı görülmektedir. Özellikle CNF/Nb_2O_5-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha ideale yakın dikdörtgensel şekilde olduğu görülmektedir.





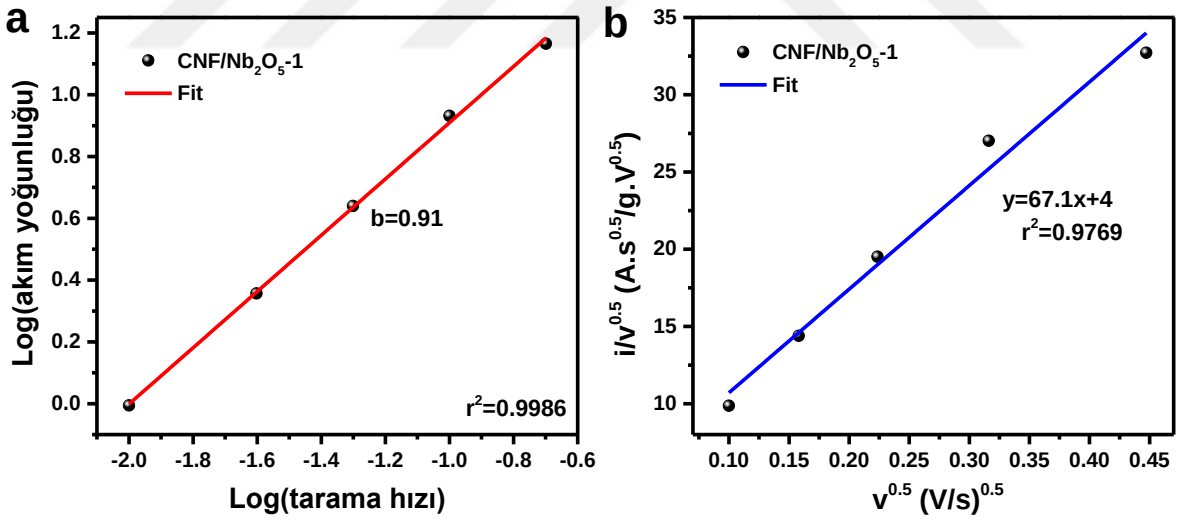
Şekil 4.14: Sırasıyla CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı potansiyel aralıklarında ve (b, d, e) farklı tarama hızlarında karşılaştırmalı CV grafikleri**.**

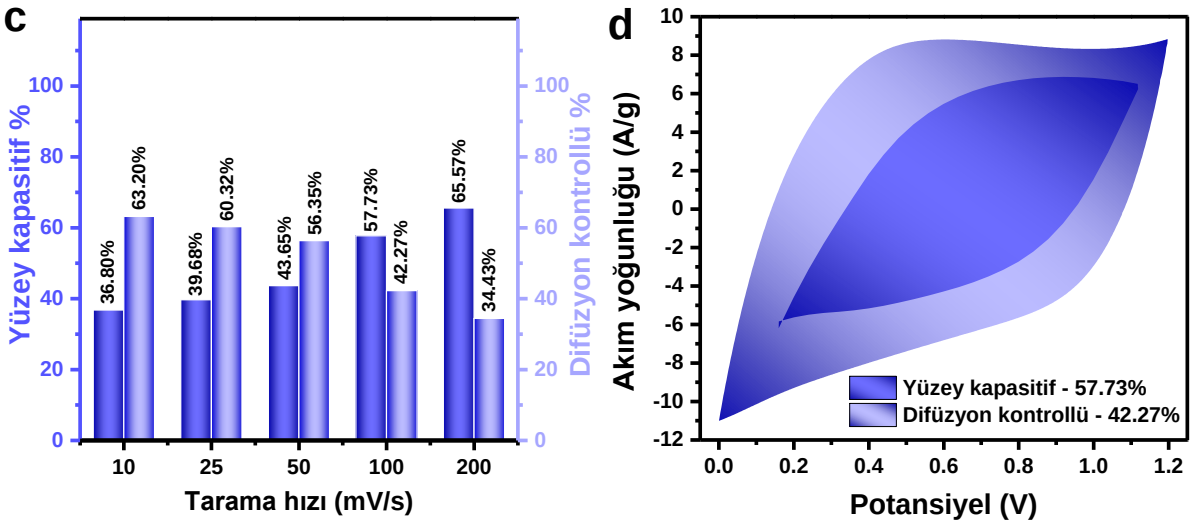
Yukarıdaki verilen ve sulu H_2SO_4 elektroliti ile yapılan CV sonuçlarından CNF içerisinde Nb_2O_5 oluşumunun elektrokimyasal özellikler üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Nb_2O_5 varlığının ve heteroatom katkısının yük depolamaya difüzyon kontrollü süreç ile de katkı sağlaması beklenmektedir [76]. Bu nedenle CV eğrisinden yüzey kontrollü ve difüzyon kontrollü yük depolama katkılarının niceliksel olarak incelenmesi, yük depolama kinetiğinin daha iyi anlaşılması için önemli bir adımdır. Kinetik çalışması ve kapsamlı yük depolama mekanizması, iki elektrotlu sistemde tarama hızına bağlı CV eğrileri (Şekil 4.14a-d) kullanılarak araştırılmıştır. CV testlerindeki akımlar, güç yasasına uygun olarak tarama hızlarıyla doğru orantılıdır. Bu bağlamda, farklı tarama hızlarında (10-200 m/Vs) belirli bir potansiyel aralığında ölçülen CV verilerinden kapasitif ve psödokapasitif katkılar Eşitlik 4.2'deki güç yasası eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir [72]. Şekil 4.15a'da, CNF/Nb_2O_5-1 örneği için 10 mV ile 200 mV arasında değişen tarama hızlarında elde edilen b değeri yaklaşık 0,91 olarak bulunmuştur. b'nin 1'e yakın bir değerde olması, yük depolama mekanizmasının büyük oranda yüzey kapasitif düşük oranda ise difüzyon kontrollü bir süreç tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Kapasitans katkı oranına daha derin bir bakış açısı kazandırmak için yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların yüzdesi, Dunn ve diğerleri tarafından verilen Eşitlik 4.4 ve 4.5 kullanılarak niceliksel olarak bulunabilir [78,79]. Bu bağlamda şarj ve deşarj için sabit bir potansiyelde $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ eğrisi Şekil 4.15b'de gösterilmektedir.

Şekil 4.15c'de, Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile hesaplanan yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların farklı tarama hızlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Tarama hızı 10 mV/s'den 200 mV/sn'ye yükseldiğinde yüzey kapasitif katkı oranı ~%36,80'ten ~%65,57'ye çıkmaktadır. Tarama hızı arttıkça elektrotun kapasitif katkısı giderek iyileşmektedir. Buna göre, CNF/Nb_2O_5-1'in enerji depolama kinetiği kapasitif-sınırlı davranışa aittir, bu da hızlı şarj depolaması ve iyi kapasitans performansı ile sonuçlanır [77]. Yüksek tarama hızlarında difüzyon kontrollü katkının büyük oranda etkinliğini koruduğu söylenebilir.

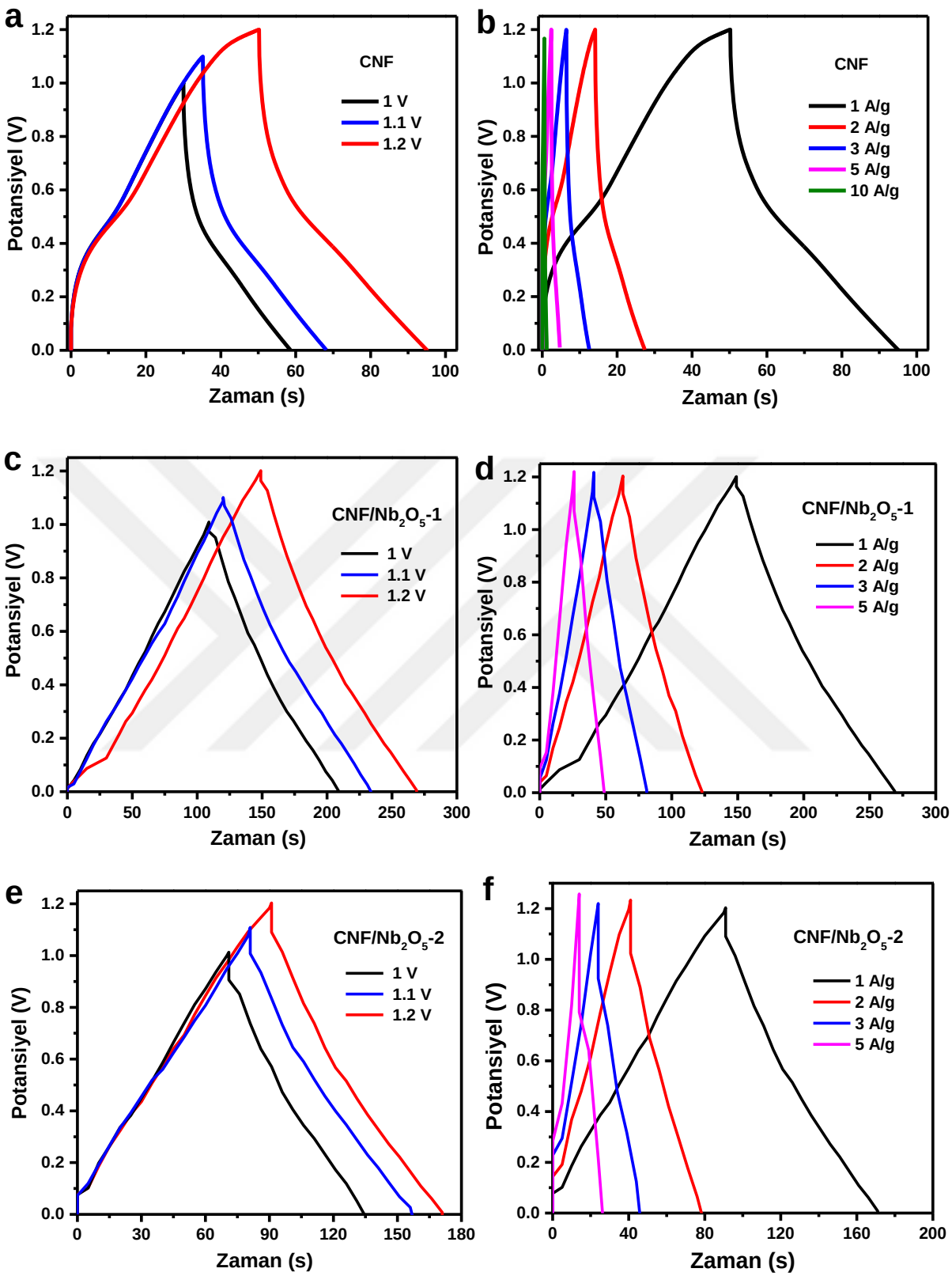
100 mV/s tarama hızında yüzey kapasitif katkı akımını ($k_1 v$) temsil eden koyu mavi alanlar ve difüzyon kontrollü katkı akımını ($k_2 v^{1/2}$) temsil eden açık mavi alanlar Şekil 4.15f'deki CV grafiğinde görülmektedir. Yüzey kapasitif katkı akımını temsil eden koyu mavi renkli bölgenin yüzdesi %57,73 iken difüzyon kontrollü katkı akımını temsil eden açık mavi renkli bölgenin yüzdesi %42,27 olarak hesaplanmıştır. Bu analiz, yük depolamanın daha çok EDLC tarafından kontrol edildiğini ve tüm tarama hızları için kayda değer bir oranda redoks PC tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [80–83].





Şekil 4.15: CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) log $\boldsymbol{i}$ ile log $\boldsymbol{v}$ arasındaki doğrusal grafik, (b) $\boldsymbol{iv}^{-0,5}$ ile $\boldsymbol{v}^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 100 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı.

CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı potansiyel penceresinde 1 A/g'da ve farklı akım yoğunluklarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ölçülen GCD grafikleri Şekil 4.16a-f'de yer almaktadır. İyi elektrokimyasal aktiviteye sahip hızlı ve tersine çevrilebilir bir mekanizma sergileyen neredeyse simetrik üçgen eğriler elde edilmiştir. Farklı potansiyel penceresinde 1 A/g'da ölçülen GCD eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin 0-1,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduğu ve üçgen şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri incelendiğinde ise her bir hücrenin deşarj süresinin akım yoğunluğu ile azaldığı görülmektedir. Özellikle CNF/Nb_2O_5-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha geniş üçgensel alana ve IR düşüşe sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.16: Sırasıyla CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı potansiyel aralıklarında ve (b, d, f) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri.

CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin Şekil 4.17a'da gösterilen 100 mV/s'deki karşılaştırmalı CV eğrilerinden anlaşıldığı üzere Nb_2O_5 oluşumu saf CNF'nin kapasitesinde artışa sebep olmuştur. CNF/Nb_2O_5-1 elektrot kullanılarak hazırlanmış SSK hücresinin en yüksek alana dolayısıyla en yüksek süperkapasitif performansa sahip olduğu görülmektedir.

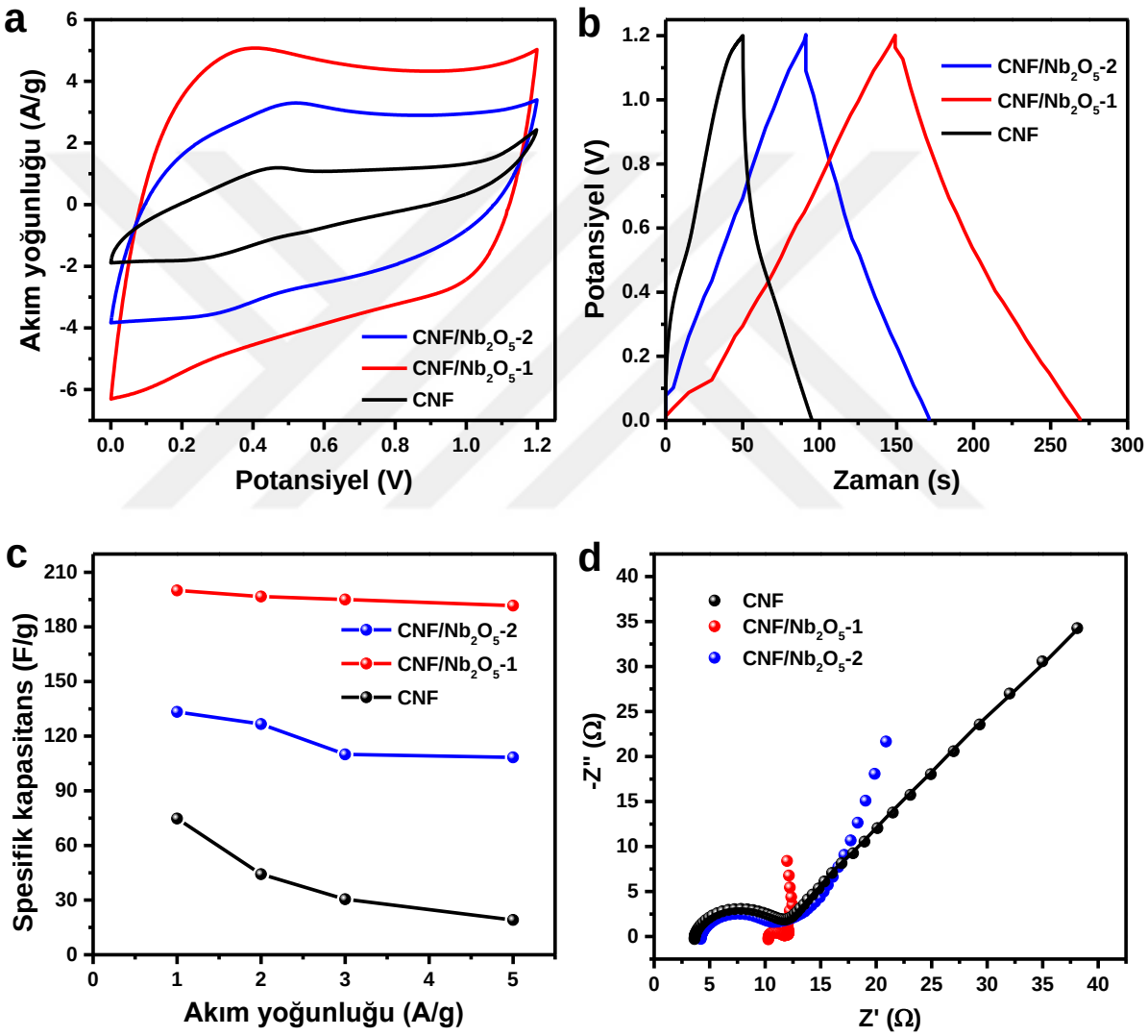
CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait 1 A/g akım yoğunluğunda ve 0-1,2 V potansiyel penceresinde karşılaştırmalı GCD eğrileri Şekil 4.17b'de gösterilmektedir. CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin hesaplanan spesifik kapasiteleri 1 A/g'da sırasıyla yaklaşık olarak 75, 200 ve 133 F/g civarındadır.

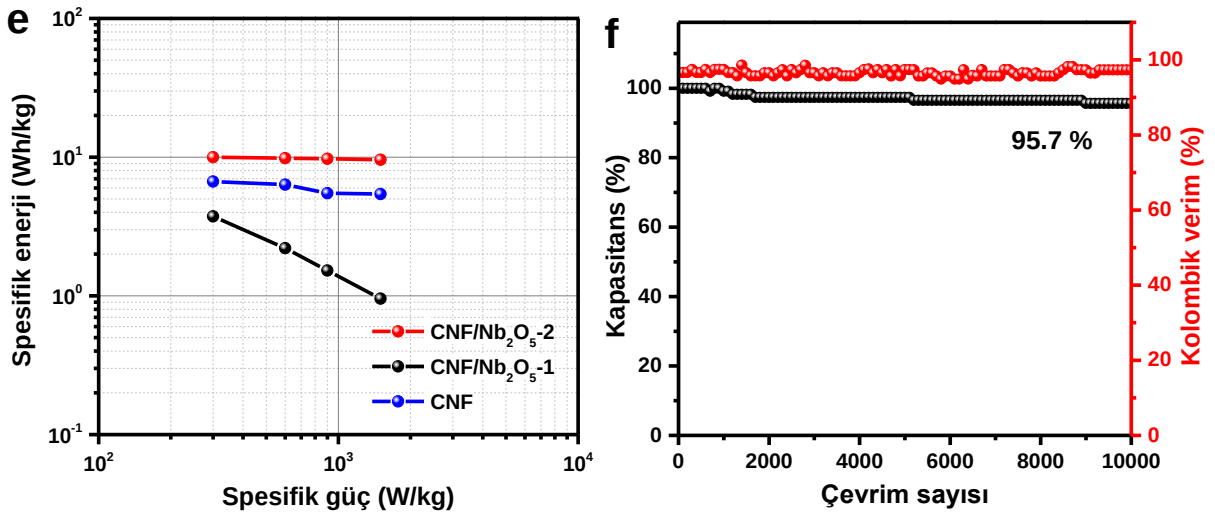
CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasite grafiği Şekil 4.17c'de gösterilmektedir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi akım yoğunluğu 1 A/g'dan 5 A/g'a arttırıldığında kapasitesinin yaklaşık %25'ini korurken, CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi kapasitesinin yaklaşık %95,8'ini korumaktadır. CNF içerisinde Nb_2O_5 oluşumu ile yüksek akım yoğunluklarında bile kapasitesinin büyük bir kısmını koruduğu anlaşılmaktadır. Bu durum CNF/Nb_2O_5-1 elektrot malzemesinin elektrolit ile uyumundan ve optimum gözenek boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır [84–86].

Şekil 4.17d'de sentezlenen CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine Nyquist grafikleri verilmiştir. CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin en düşük R_{ct} değerine sahiptir. CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin daha küçük bir yarım daire çapına sahip olması daha iletken olması ile açıklanabilir. EIS sonuçları CV ve GCD sonuçları ile uyumludur ve bütün bu sonuçlar CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin en iyi performansa sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.17e'de CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait Ragone grafiği görülmektedir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin 1 A/g'da yapılan ölçümlerde 1500 W/kg spesifik güçteki spesifik enerjisi 0,95 Wh/kg iken; CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin spesifik enerjisi 10,00 Wh/kg'dır. CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.17f'de CNF/Nb_2O_5-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim sayısına karşı yüzde kapasite değişim grafiği verilmiştir. 1 A/g'da 10.000 şarj-deşarj çevrimi yapılmış ve kapasitesinin %95,7'sini koruduğu tespit edilmiştir. Bu değer CNF/Nb_2O_5-1 elektrotunun iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu oldukça yüksek enerji depolama kapasitesine ve döngü kararlılığına sahiptir ve elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar için ideal bir elektrot malzemesidir [85–87].





Şekil 4.17: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a) 50 mV/s'de karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği.

Tablo 4.5: CNF, CNF/Nb_2O_5-1 ve CNF/Nb_2O_5-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri.

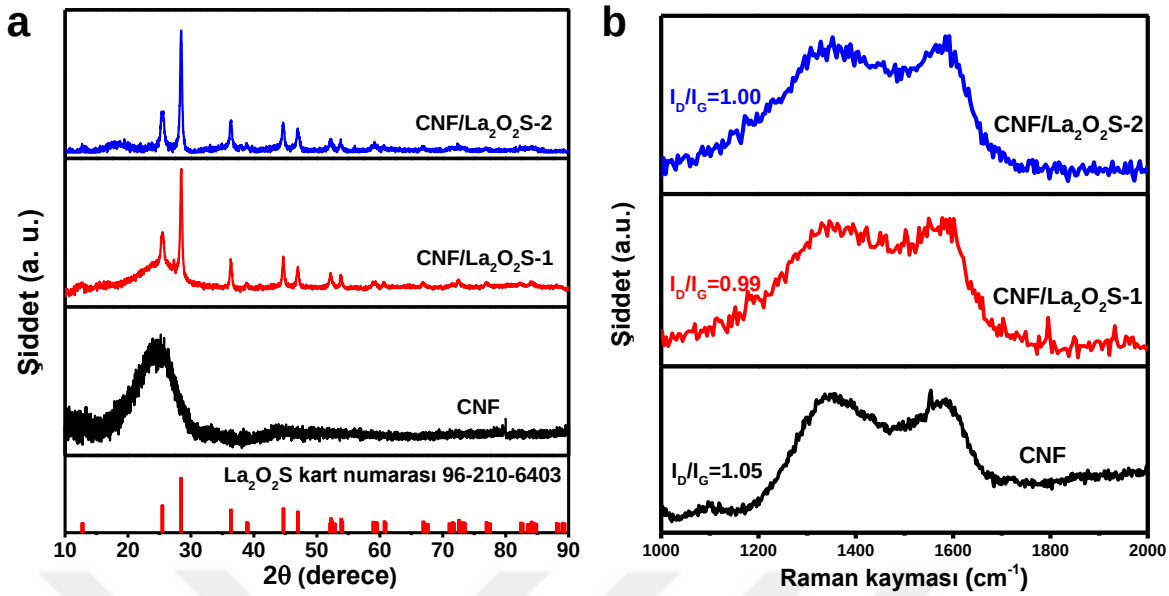
Malzeme Kodu		**CNF**		**CNF/Nb_2O_5-1**		**CNF/Nb_2O_5-2**	
Akım yoğunluğu (A/g)	**Spesifik Güç (W/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**
1	**300**	74,80	3,74	200,00	10,00	133,30	6,66
2	**600**	44,20	2,21	196,60	9,83	126,60	6,33
3	**900**	30,50	1,52	195,00	9,75	110,00	5,50
5	**1500**	19,10	0,95	191,60	9,58	108,30	5,42

4.3. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular

4.3.1. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları

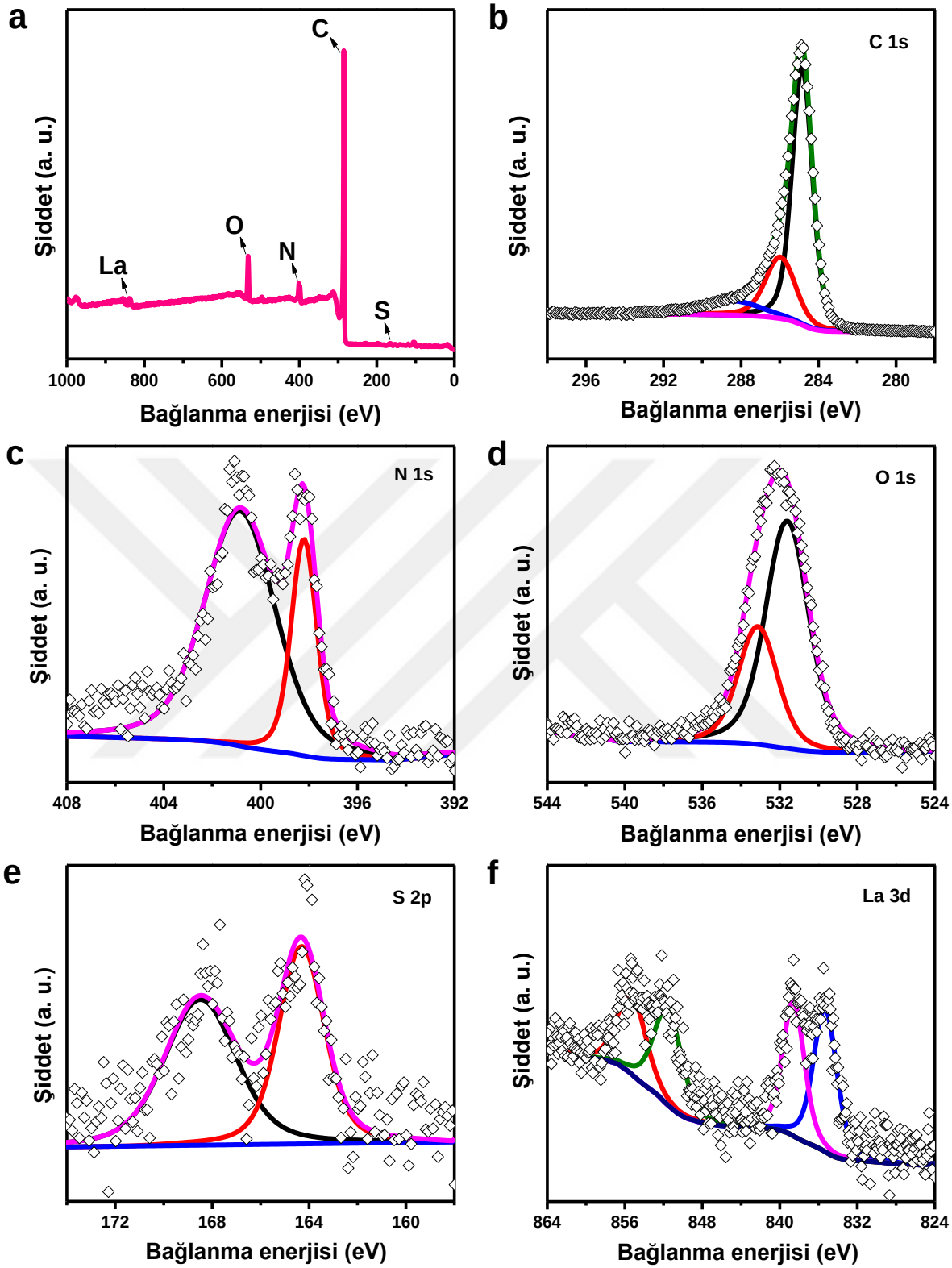
CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'ye ait XRD dataları Şekil 4.18a'da görülmektedir. Bütün malzemelerde $2\theta = 24{,}84°$'te amorf karbon yapısına ait geniş bir pik yer almaktadır. TU ve LaAc eklendikten sonra 25,48°, 28,40°, 36,30°, 44,62°, 46,98, 52,16° ve 53,79°'da keskin pikler ve bazı küçük pikler ortaya çıkmıştır [105]. Belirgin kırınım pikleri La_2O_2S'e ait JCPDS data 96-210-6403 kart numarası ile uyuşmaktadır. Bu da yapı içinde La_2O_2S fazının oluştuğunu ve her hangi bir kirlilik içermediğini ispatlamaktadır [105]. Kristal piklerin belirgin bir şekilde ortaya çıkması La_2O_2S oluşumunun kristalizasyon derecesini büyük oranda arttırdığını göstermektedir. CNF'lerin kristal boyutları, Debye-Scherrer eşiliği (Eşitlik 4.1) ile hesaplanmış ve CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'nin kristal boyutları sırasıyla yaklaşık 19,41 ve 21,58 nm olarak bulunmuştur.

Karbonize edilmiş nanofiberlerin Raman spektroskopisi Şekil 4.18b'de yer almaktadır. CNF'ye ait sırasıyla D bandına ve G bandına karşılık gelen 1335 cm^{-1} ve 1584 cm^{-1}'de iki temel absorpsiyon piki görülmektedir [67]. G bandı, altıgen grafit kafesten kaynaklanırken, D bandı, karbon iskeletindeki kusur bölgesi anlamına gelir. D ve G bantları (I_D/I_G) arasındaki yoğunluk oranı genellikle kusur yoğunluğunu veya grafitleşme derecesini anlamak için kullanılır. Raman D bandı ve G bandı yoğunluklarından CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'ye ait I_D/I_G değerleri sırasıyla 1,05, 0,99, 1,00 olarak hesaplanmıştır. CNF/La_2O_2S-1 malzemesinin I_D/I_G oranı saf CNF ve CNF/La_2O_2S-2'ye göre çok değişim göstermemekle birlikte daha düşüktür. Bu da karbon iskeletinde sp^2 hibridize olmuş karbonun CNF'nin içerisinde La_2O_2S oluşumu ile arttığını gösterir [69]. Daha düşük I_D/I_G değeri, CNF'de La_2O_2S nanoparçacıklarının oluşumunun grafitleşme derecesini artırarak kusur yoğunluğunu azalttığını göstermektedir. Bu durum, CNF/La_2O_2S-1'in yüksek grafitik yapısının kimyasal kararlılığı, iyonik iletkenliği ve mekanik kararlılığı önemli ölçüde destekleyebileceğini gösterdi.



Şekil 4.18: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri

Şekil 4.19a'da CNF/La_2O_2S-1'e ait XPS spektrumunda görüldüğü üzere CNF/La_2O_2S-1 elektrotu karbon, oksijen, nitrojen, kükürt ve lantan elementlerini içermektedir. Şekil 4.19b'de CNF/La_2O_2S-1'e ait C 1s çekirdek seviyesi piki görülmektedir. 284,8 eV'de bulunan pik noktası ve 285,9'de bulunan pik noktası sırasıyla C-C/C=C ve C=N&C–O'ya aittir [72]. Şekil 4.19c'de yüksek çözünürlüklü N 1s spektrumu hem pridinik (N-6, 398,2 eV) ve hem baskın quaterner (N-Q at 400,9 eV) atomların varlığını kanıtlamaktadır [73,74]. Şekil 4.19d'deki O 1s pikleri C=O ve C-O gruplarına karşılık gelen sırasıyla 531,6 eV ve 533,2 eV bölgesinde merkezlenen 2 tür bileşeni ifade etmektedir. Aynı zamanda 531,5-532 eV civarındaki O 1s zirvesi genellikle oksijen kusuruna bağlanır. La_2O_2S'de oksijenin kusurlu olmasının tek olasılığı, oksijen atomlarının kükürt atomları ile yer değiştirmesidir [106,107]. Oksijen boşluğunun varlığının elektron iletkenliğini artırabildiğini ve elektrokimyasal olarak daha fazla aktif bölge oluşturabildiğini, bunun da elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kapasitansını iyileştirmede yararlı olduğunu gösteren bazı araştırmalar vardır [106].



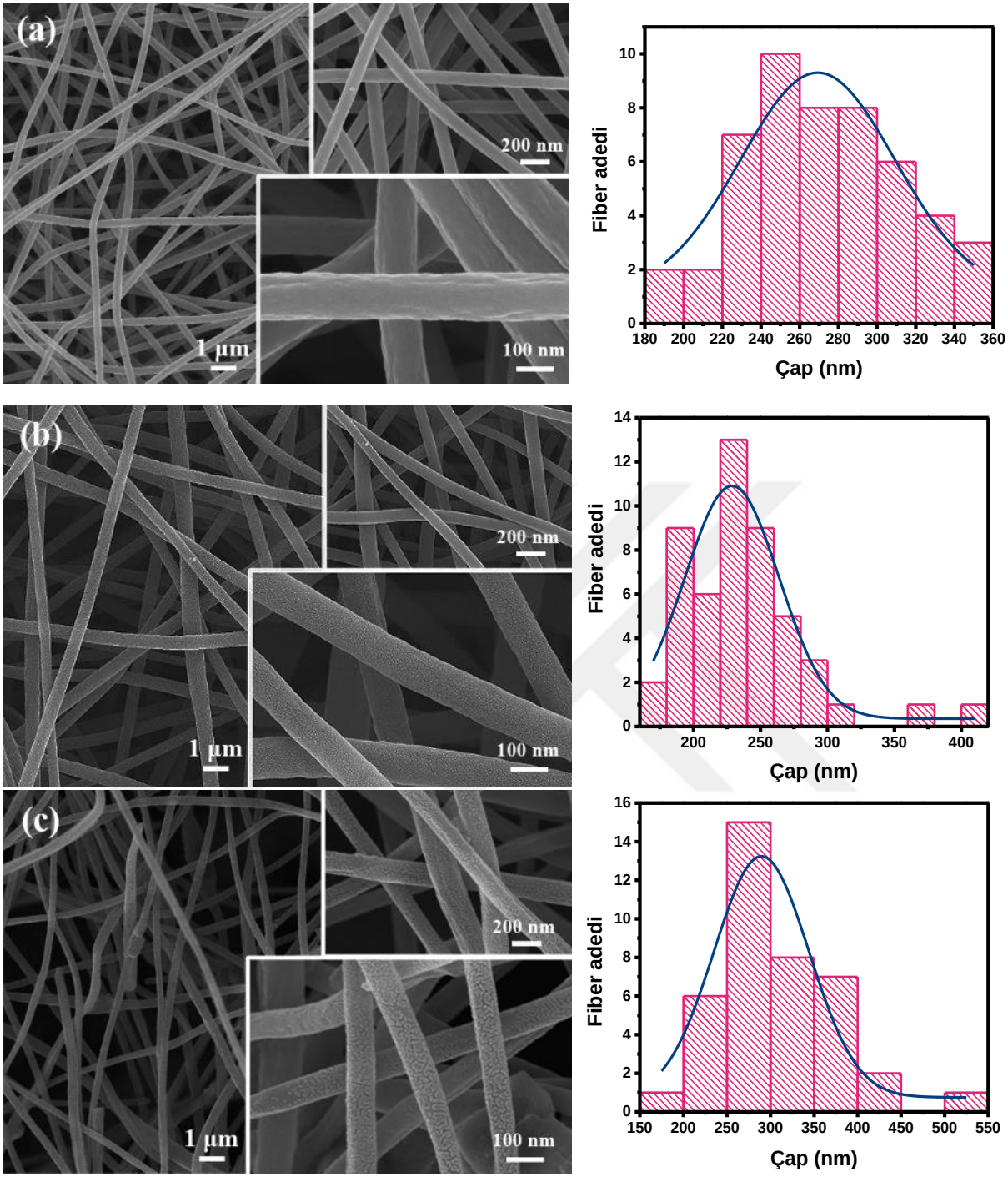
Şekil 4.19: CNF/La_2O_2S-1 malzemesine ait (a) XPS, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p ve (f) La 3d grafikleri.

Şekil 4.19e S 2p bandının iki tepe noktasına dekonvolüsyonunu göstermektedir ve yaklaşık 164,3 eV ve 168,4 eV'deki bu tepe noktaları sırasıyla tiyol grubu (R-SH) ve sülfon köprüleri (-C-S(O_2)-C-) ile ilişkilidir [92,95,100]. Şekil 4.19f'de CNF/La_2O_2S-1'in La 3d spektrumu, tipik olarak dört Gauss bileşeni ile $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ bölgelerinin bağlanma enerjileri için çoklu bölünme sergiler. 835,3 ve 851,8 eV'deki tepeler, $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$'ye karşılık gelen dönüş yörüngelerine atfedilir ve literatürden de doğrulanmıştır. Ayrıca, 838,6 ve 855,5 eV'deki zirveler, sırasıyla $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ dönüş yörüngelerinin uydu zirvelerine atfedilebilir. C, N, O, S ve La içerikleri atomik yüzde olarak Tablo 4.6'da verilmiştir. CNF/La_2O_2S-1 elektrot malzemesi üzerinde bulunan zengin fonksiyonel grupların elektrotun elektrokimyasal performansına pozitif katkı sağladığı düşünülmektedir.

Tablo 4.6: CNF/La_2O_2S-1 malzemesinin XPS analizi ile elde edilen yüzey element oranları.

Element (% at.)		**C 1s (% at.)**		**N 1s (% at.)**		**O 1s (% at.)**		**S 2p (% at.)**		**La 3d (% at.)**	
C	90,71									**La_1**	26,8
		C_1	65,1	**N_1**	50,5	**O_1**	54,3	**S_1**	47,5		
N	3,18									**La_2**	22,4
O	5,74										
		C_2	26,9							**La_3**	26,7
S	0,31			**N_2**	49,5	**O_2**	45,7	**S_2**	52,5		
La	0,06	**C_3**	8,0							**La_4**	24,1

Şekil 4.20'de, üretilen CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'lere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. CNF'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve yüksek sıcaklıktaki karbonizasyon işleminin malzemelerin morfolojik yapısına herhangi bir zarar vermediği açıkça görülmektedir. Ortalama lif çapları CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 için sırasıyla 269,3±5, 228,7±5, and 289,56±10 nm olarak ölçülmüştür. Yapıda La_2O_2S oluşumu ile birlikte daha porlu homojen fiberler oluşmuştur ve lifli yapı korunmuştur.



Şekil 4.20: (a) CNF, (b) CNF/La_2O_2S-1 ve (c) CNF/La_2O_2S-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm, 200 nm ve 100 nm) ve fiber çapı dağılım grafikleri.

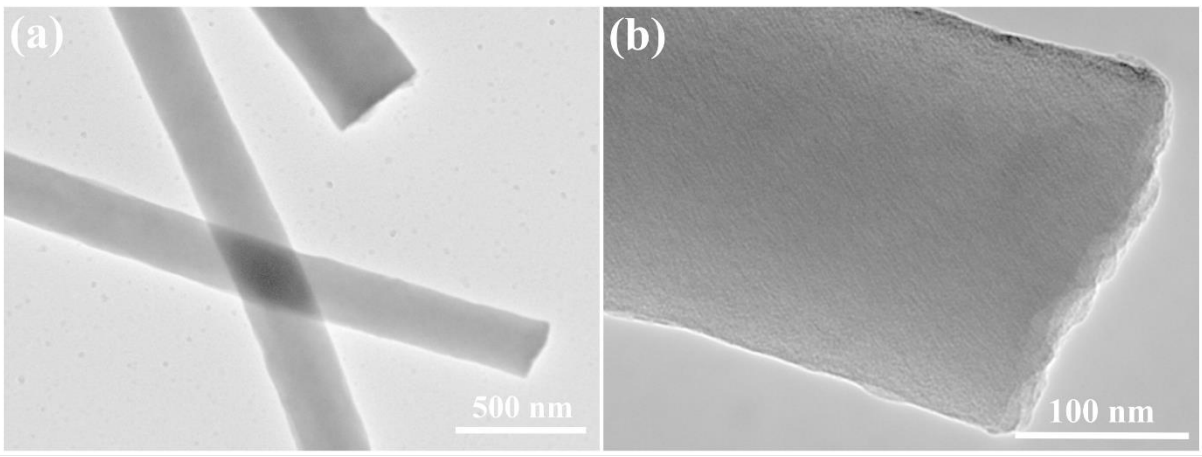
EDX analizi, bir malzemenin element kombinasyonunu belirlemek için kullanılır. Tablo 4.7'de EDX analizi ile elde edilen CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerinin içerdiği atomlara ait ağırlıkça yüzdeler verilmiştir. CNF elektrotu atomik olarak %80,51 C, %14,25 N ve %5,24 O içermektedir. CNF/La_2O_2S-1 elektrotu atomik olarak %80,09 C, %7,43 N, %5,16

O, %1,85 S ve %5,48 La içermektedir. CNF/La_2O_2S-2 elektrotu ise atomik olarak %87,53 C, %6,96 N, %4,23 O, %0,76 S ve %0,52 La içermektedir. La_2O_2S içeren elektrot malzemelerinin S ve La elementi içerdiği EDX analizi ile teyit edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları literatürle uyumludur ve istenilen miktarda La_2O_2S nano parçacıklarının CNF içerinde başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermiştir [108] .

Tablo 4.7: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve La elementlerinin ağırlıkça yüzde oranları.

Malzeme Kodu	C (% wt)	N (% wt)	O (% wt)	S (% wt)	La (% wt)
CNF	80,51	14,25	5,24	-	-
CNF/ La_2O_2S-1	80,09	7,43	5,16	1,85	5,48
CNF/ La_2O_2S-2	68,02	9,62	5,59	12,92	3,85

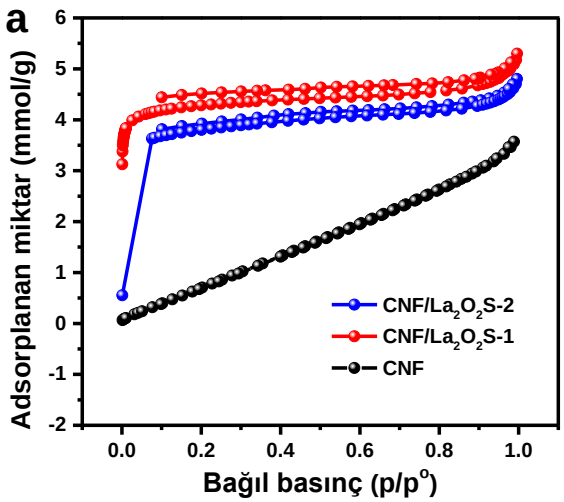
CNF/La_2O_2S-1 elektrodunun mikro yapısını detaylı olarak anlamak için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.21a-b'de verilmiştir. Nano lifler ~200 nm çapa sahiptir ve hiçbir ilave faz görülmemiştir. Kompozit nanofiberin amorf karakterini gösteren kırınım düzlemlerine sahip kristal fazlar gözlenmemiştir [109,110].



Şekil 4.21: CNF/La_2O_2S-1 malzemesine ait (a) 500 nm ve (b) 100 nm'deki TEM görüntüleri.

Şekil 4.22'de CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'ye ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri yer almaktadır. Hem CNF/La_2O_2S-1 hem de CNF/La_2O_2S-2 elektrotları, nispeten düşük basınçlarda keskin bir artışla tipik Tip-I izotermi sergiler; bu da mikro gözeneklerin varlığına işaret eder. Ek olarak, PSD eğrileri malzemelerin mezo gözeneklere de sahip olduğunu gösterdi; bu da CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-1 elektrotlarının hiyerarşik gözenek yapılarına sahip olduğunu ortaya koydu.

Mikro gözenekler iyon depolamadan sorumludur, mezo gözenekler ise yük aktarımını kolaylaştırarak üstün süperkapasitör performansına katkıda bulunur [87]. CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'nin BET spesifik yüzey alanları sırasıyla 373,67 m^2/g ve 321,90 m^2/g olarak bulunmuştur; bu da %10 PAN çözeltisinden sentezlenen saf CNF'ye kıyasla daha yüksek bir yüzey alanını (23,002 m^2/g) temsil etmektedir. Bu artış, tiyoürenin ayrışmasına neden olan ve piroliz sırasında NH_3, H_2S ve CS_2 gibi oldukça reaktif nitrojen ve kükürt türlerinin oluşumuna yol açan ısıl işlemlere atfedilmiştir [103,104]. Bu türlerin karbon iskeleti üzerinde aşındırma etkisi vardır ve bu da mikro gözenekliliğe neden olur. İlginç bir şekilde, La_2O_2S miktarındaki artış gözenek özelliklerini önemli ölçüde değiştirmedi, hatta daha fazla La_2O_2S oluşumu gözenek özelliklerin bir miktar azalmasına sebep oldu. Tüm yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.



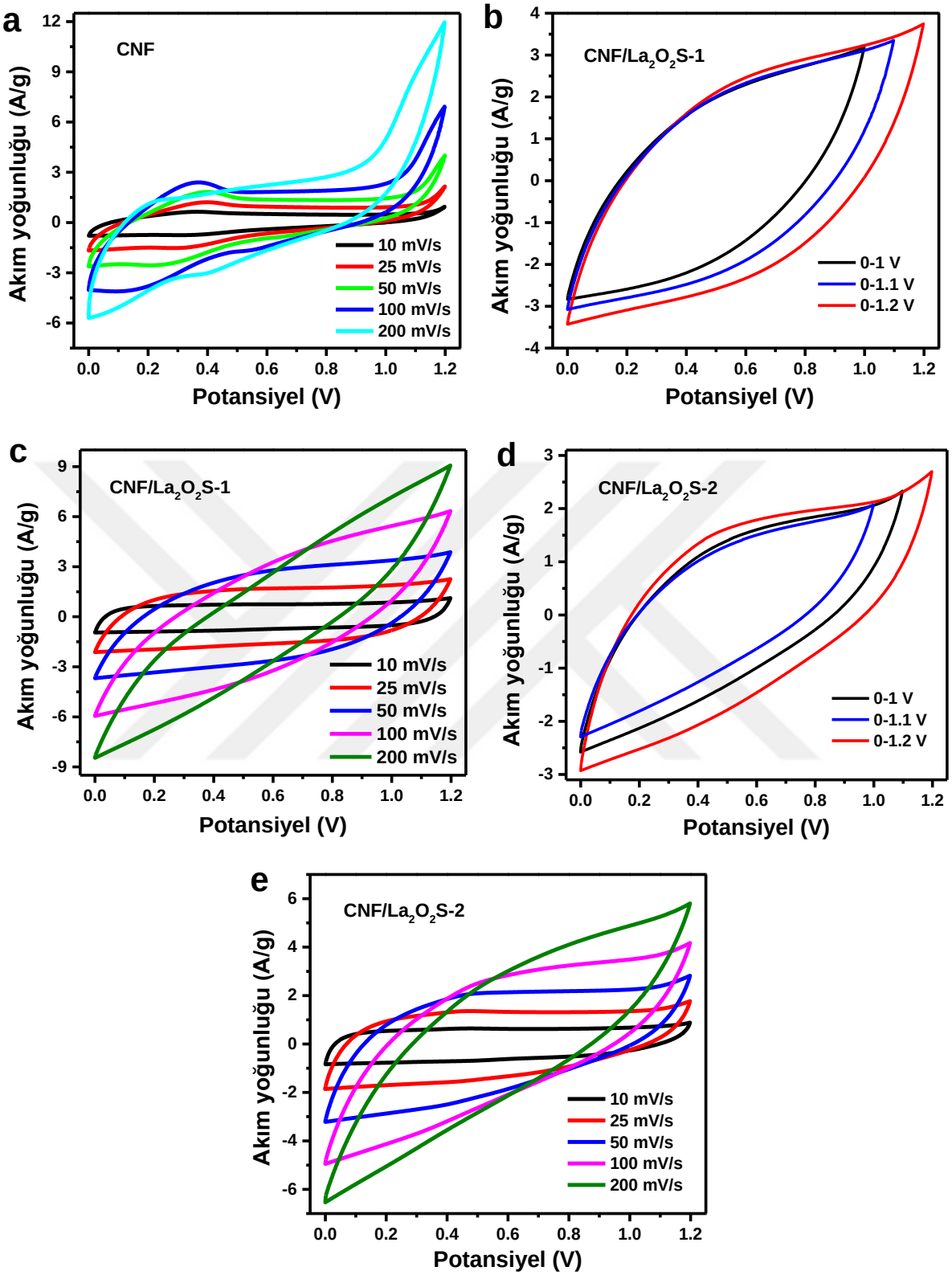
Şekil 4.22: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2'ye ait BET grafiği.

Tablo 4.8: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri.

Malzeme Kodu	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	Gözenek hacmi oranı (%)		D (nm)
			Mikrogözenek	Mezogözenek	
CNF	23,002	0,03828	3,66	96,34	15,00
CNF/La_2O_2S-1	373,670	0,17340	79,30	20,70	5,42
CNF/La_2O_2S-2	321,900	0,16000	70,44	29,56	4,79

4.3.2. CNF/La_2O_2S Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları

CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı tarama hızlarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ve farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de ölçülen CV grafikleri Şekil 4.23a-e'de yer almaktadır. SSK hücreleri iki özdeş elektrot kullanılarak hazırlanmıştır ve elektrokimyasal testler 1 M H_2SO_4 içerisinde gerçekleştirilmiştir. Farklı tarama hızlarındaki (10-200 mV/s) CV eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin akım değerinin tarama hızı ile arttığı görülmektedir. 10 mV/s tarama hızında elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler için tipik bir davranış olan neredeyse dikdörtgensel bir eğri elde edilmiştir. Tarama hızı 200 mV/s olduğunda sapma olsa da dikdörtgensel şekil hala korundu, bu da iyi bir hız kabiliyetine işaret etmektedir. Yüksek tarama hızlarında gözüken ideal dikdörtgensel şekilden sapmanın sebebinin bu tarama hızlarında (100 mV/s ve 200 mV/s) elektrotun direncinin artması sonucu, gözeneklerde yük taşınımının yavaşlaması olduğu düşünülmektedir [66].



Şekil 4.23: Sırasıyla CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı tarama hızlarında ve (b, d) faklı voltaj aralıklarında CV grafikleri.

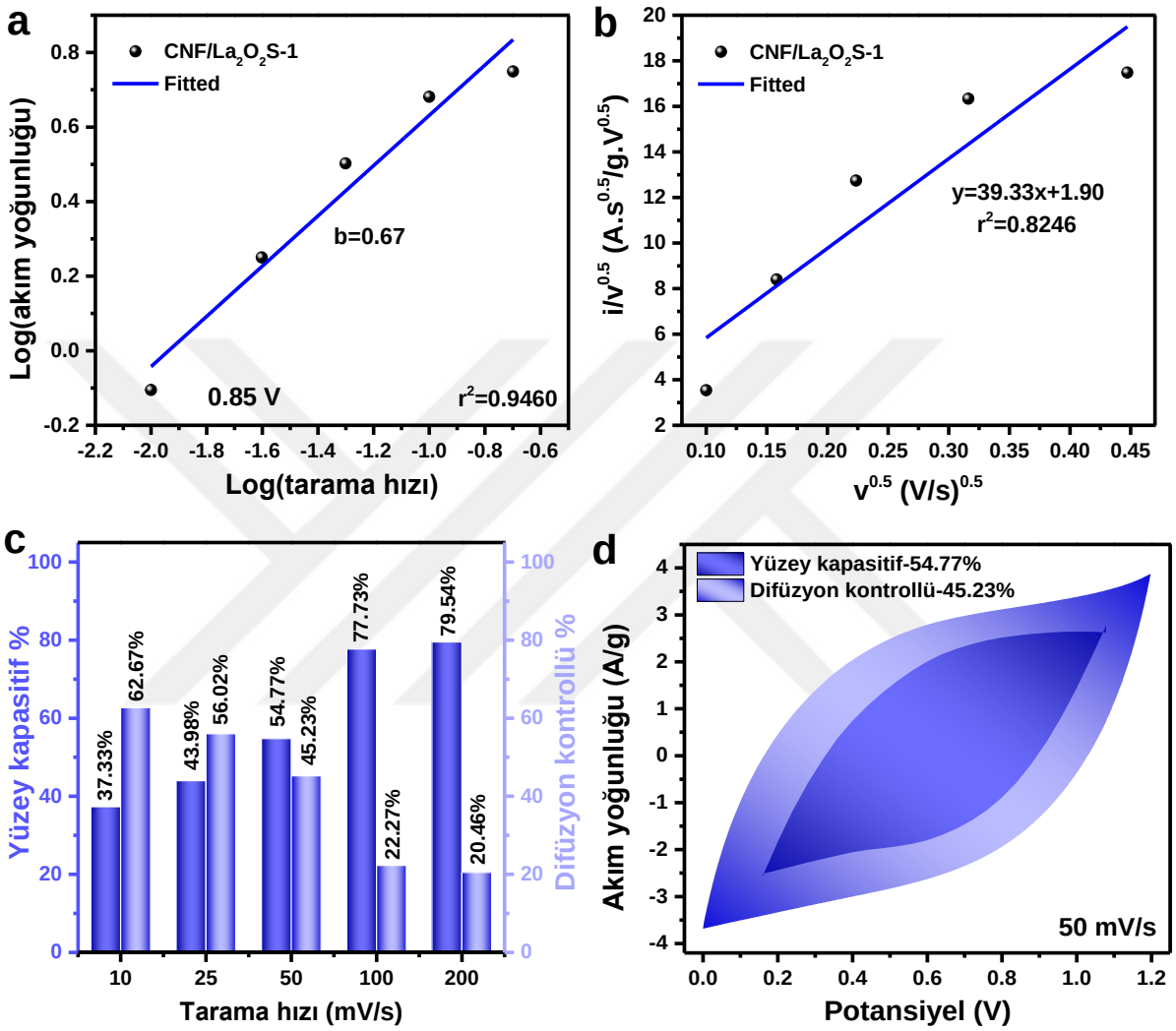
Yukarıdaki verilen ve sulu H_2SO_4 elektroliti ile yapılan CV sonuçlarından CNF içerisinde La_2O_2S oluşumunun elektrokimyasal özellikler üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. La_2O_2S varlığının ve heteroatom katkısının yük depolamaya difüzyon kontrollü süreç ile de katkı sağlaması beklenmektedir [76]. Bu nedenle CV eğrisinden yüzey kontrollü ve difüzyon kontrollü yük depolama katkılarının niceliksel olarak incelenmesi, yük depolama kinetiğinin daha iyi anlaşılması için önemli bir adımdır. Kinetik çalışması ve kapsamlı yük depolama mekanizması, iki elektrotlu sistemde tarama hızına bağlı CV eğrileri (Şekil 4.24a-b) kullanılarak araştırılmıştır. CV testlerindeki akımlar, güç yasasına uygun olarak tarama hızlarıyla doğru orantılıdır. Bu bağlamda, farklı tarama hızlarında (10-200 mVs^{-1}) belirli bir potansiyel aralığında ölçülen CV verilerinden kapasitif ve psödokapasitif katkılar Eşitlik 4.2'deki güç yasası eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir [72]. Şekil 4.24a'da, CNF/La_2O_2S-1 örneği için 10 mV ile 200 mV arasında değişen tarama hızlarında elde edilen b değeri yaklaşık 0,67 olarak bulunmuştur. b'nin 1'e yakın bir değerde olması, yük depolama mekanizmasının büyük oranda yüzey kapasitif düşük oranda ise difüzyon kontrollü bir süreç tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Kapasitans katkı oranına daha derin bir bakış açısı kazandırmak için yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların yüzdesi, Dunn ve diğerleri tarafından verilen Eşitlik 4.4 ve 4.5 kullanılarak niceliksel olarak bulunabilir [78,79]. Bu bağlamda şarj ve deşarj için sabit potansiyelde $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ eğrisi Şekil 4.24b'de gösterilmektedir.

Şekil 4.24c'de, Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile hesaplanan yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların farklı tarama hızlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Tarama hızı 10 mV/s'den 200 mV/sn'ye yükseldiğinde yüzey kapasitif katkı oranı ~%37,33'ten ~%79,54'e çıkmaktadır. Tarama hızı arttıkça elektrotun kapasitif katkısı giderek iyileşmektedir. Buna göre, CNF/La_2O_2S-1'in enerji depolama kinetiği kapasitif-sınırlı davranışa aittir, bu da hızlı şarj depolaması ve iyi kapasitans performansı ile sonuçlanır [77]. Yüksek tarama hızlarında elektrolit erişiminin sınırlandırılması nedeniyle difüzyon kontrollü katkının büyük oranda azaldığı düşünülmektedir.

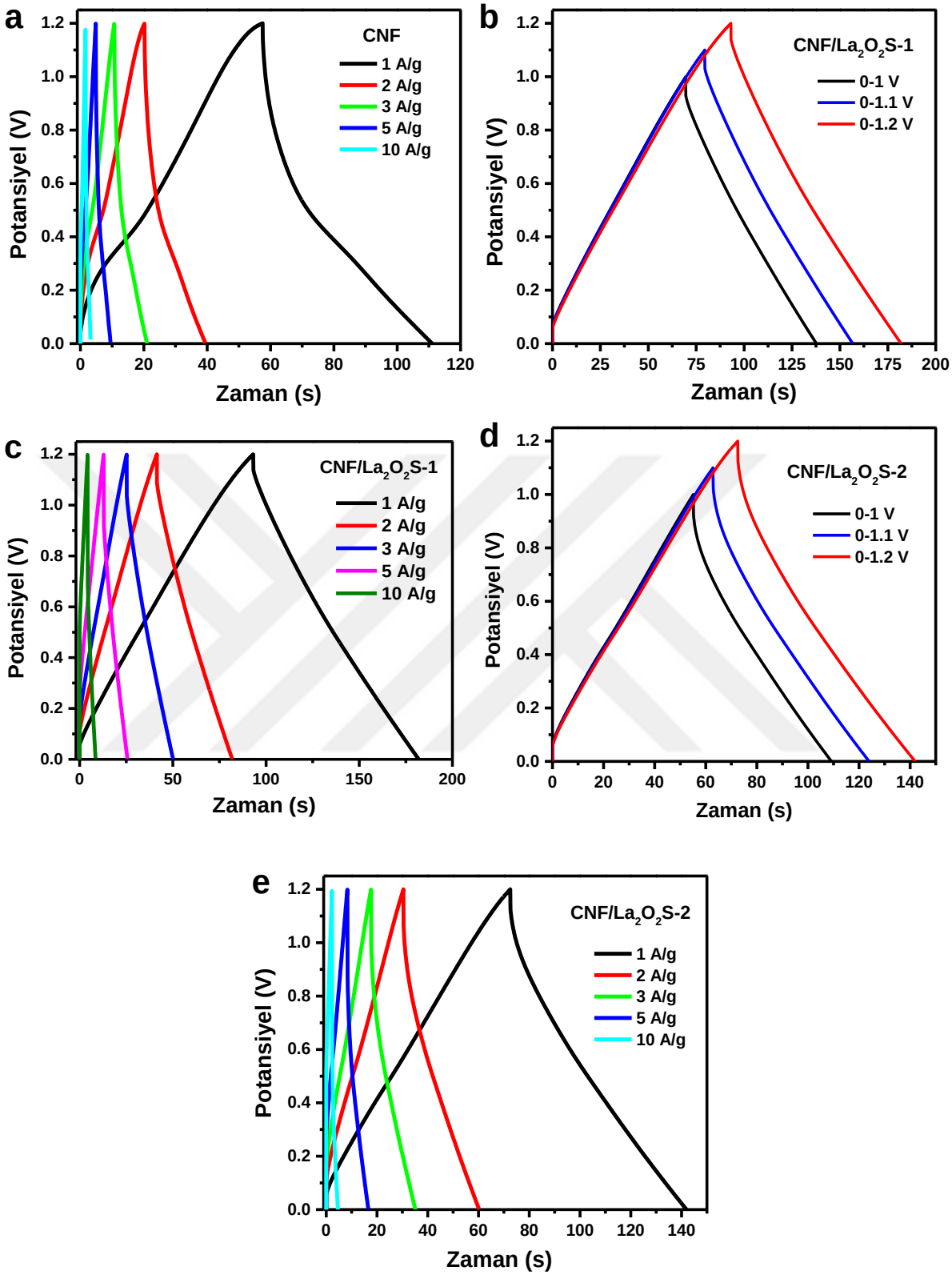
50 mV/s tarama hızında yüzey kapasitif katkı akımını ($k_1 v$) temsil eden koyu mavi alanlar ve difüzyon kontrollü katkı akımını ($k_2 v^{1/2}$) temsil eden açık mavi alanlar Şekil 4.24f'deki CV grafiğinde gösterilmektedir. Yüzey kapasitif katkı akımını temsil eden koyu mavi renkli bölgenin yüzdesi %54,77 iken difüzyon kontrollü katkı akımını temsil eden açık mavi renkli bölgenin yüzdesi %45,23 olarak hesaplanmıştır. Bu analiz, yük depolamanın baskın olarak

EDLC tarafından kontrol edildiğini ve tüm tarama hızları için kısmen redoks PC tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [80–83]. Kapasitif yük depolama işleminin yüksek yüzdesi, ultra yüksek geri dönüştürülebilirlik ve iyi hız kararlılığından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.24: CNF/La_2O_2S-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 0,85 V potansiyelde log $\boldsymbol{i}$ ile log $\boldsymbol{v}$ arasındaki doğrusal grafik, (b) $\boldsymbol{iv}^{-0,5}$ ile $\boldsymbol{v}^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 50 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı.

CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri Şekil 4.25a-c'de gösterilmektedir. İyi elektrokimyasal aktiviteye sahip hızlı ve tersine çevrilebilir bir mekanizma sergileyen neredeyse simetrik üçgen eğriler elde edilmiştir.



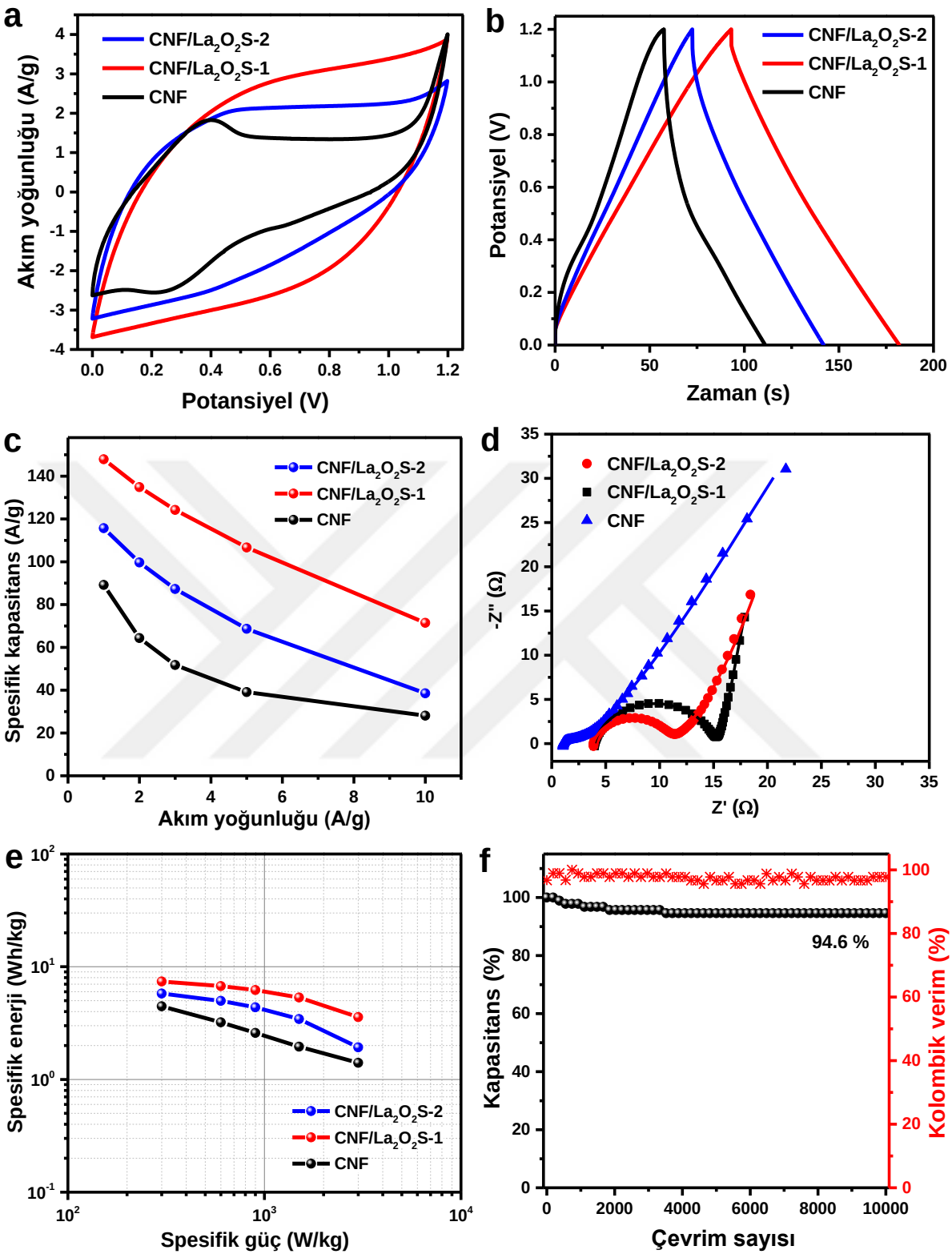
Şekil 4.25: Sırasıyla CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c, e) farklı akım yoğunluklarında ve (b, d) faklı voltaj aralıklarında GCD grafikleri.

CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 buton süperkapasitör hücrelerinin 4.26a'da gösterilen 50 mV/s'deki karşılaştırmalı CV eğrilerinden anlaşıldığı üzere CNF içerisinde La_2O_2S oluşumu saf CNF'nin kapasitesinde artışa sebep olmuştur. CNF/La_2O_2S-1 elektrot kullanılarak hazırlanmış SSK hücresi ideale en yakın eğriye ve en yüksek alana sahiptir dolayısıyla en yüksek süperkapasitif performansı CNF/La_2O_2S-1 elektrotu sergilemiştir. LaAc'daki organik gruplarının kalsinleme esnasında ortamdan uzaklaşarak CNF yapısındaki poroziteyi arttırdığı ve bu porlara yerleşen La_2O_2S'in iletkenliğe pozitif bir katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.26b'de 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD eğrileri görülmektedir. CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotlarının spesifik kapasite değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 89, 148 ve 116 F/g olarak hesaplanmıştır. Bütün akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasite değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan buton süperkapasitör hücrelerine ait akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasite grafiği Şekil 4.26c'de gösterilmektedir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi akım yoğunluğu 1 A/g'dan 10 A/g'a arttırıldığında kapasitesinin yaklaşık %43'ünü korumaktadır. CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi ise akım yoğunluğu 1 A/g'dan 5 A/g'a arttırıldığında kapasitesinin yaklaşık %71'sini korumaktadır. La_2O_2S oluşumu ile CNF'lerin yüksek akım yoğunluklarında bile kapasitesini koruduğu anlaşılmaktadır. Bu durum CNF/La_2O_2S-1 elektrot malzemesinin elektrolit ile uyumundan ve optimum gözenek boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır [84–86].

Şekil 4.26d'de CNF/La_2O_2S elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin Nyquist grafikleri verilmiş ve EIS grafiğinin düşük frekans alanında dikey bir çizgi ve yüksek frekansta bir yarım daireden oluştuğu görülmüştür. CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin daha küçük bir yarım daire çapına sahip olması daha iletken olması ile açıklanabilir. EIS sonuçları CV ve GCD sonuçları ile uyumludur ve bütün bu sonuçlar CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin en iyi performansa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.26: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait (a) 50 mV/s'de karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği.

Şekil 4.26e'de CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait Ragone grafiği görülmektedir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin 1 A/g'da yapılan ölçümlerde 300 W/kg spesifik güçteki spesifik enerjisi 4,45 Wh/kg iken; CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin spesifik enerjisi 7,40 Wh/kg'dır. CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 5 A/g akım yoğunluğunda yapılan ölçümlerde 1500 W/kg spesifik güçte 5,33 Wh/kg civarında yüksek bir spesifik enerji değerine sahiptir. Farklı spesifik güç değerlerinde hesaplanan spesifik enerji değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. CNF/La_2O_2S-1 elektrotu yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir ve elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar için ideal bir elektrot malzemesidir [85–87].

Şekil 4.26f'de CNF/La_2O_2S-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim sayısına karşı yüzde kapasite değişim grafiği verilmiştir. 1 A/g'da 10.000 şarj-deşarj çevrimi yapılmış ve kapasitesinin %94,6'sını koruduğu tespit edilmiştir. Bu değer CNF/La_2O_2S-1 elektrotunun iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.9: CNF, CNF/La_2O_2S-1 ve CNF/La_2O_2S-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri.

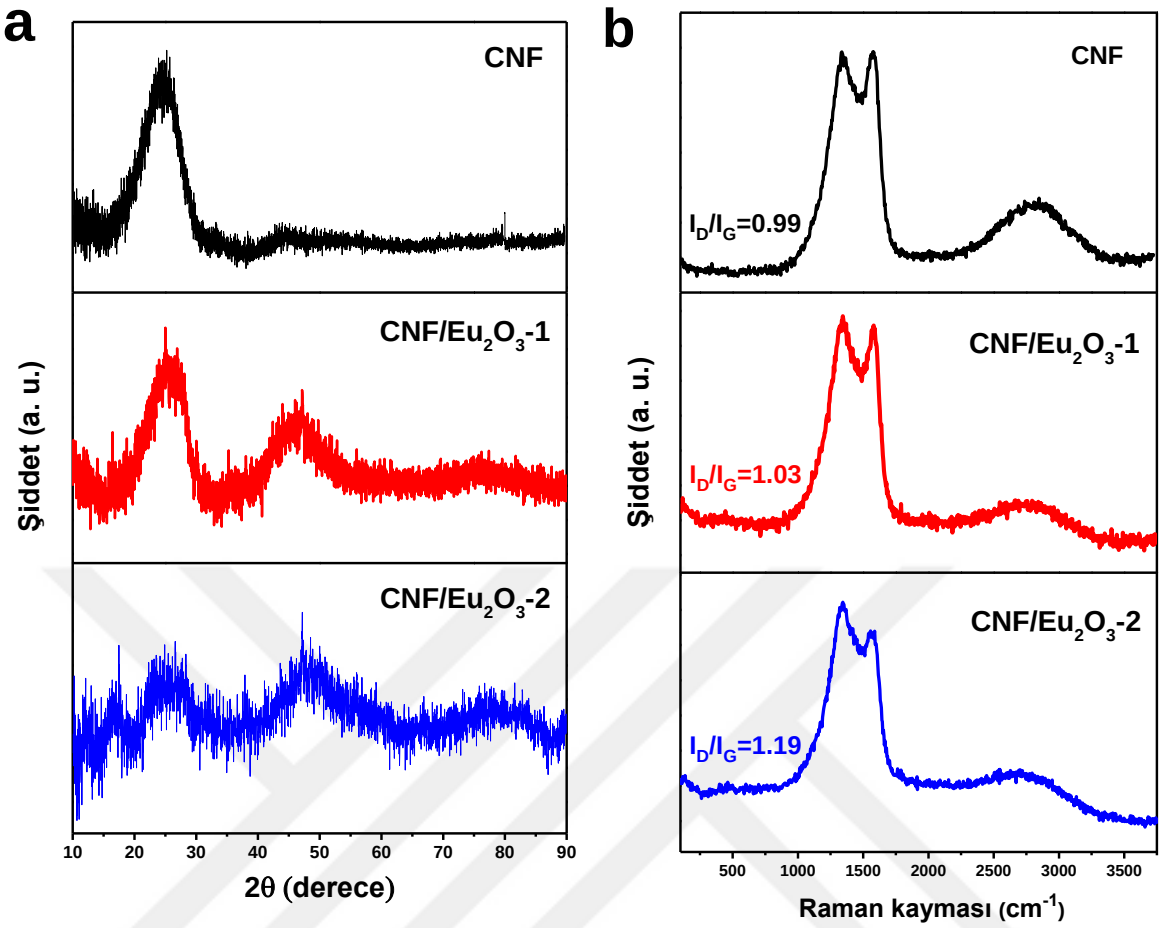
Malzeme Kodu		**CNF**		**CNF/ La_2O_2S-1**		**CNF/ La_2O_2S-2**	
Akım yoğunluğu (A/g)	**Spesifik Güç (W/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**
1	**300**	89,2	4,45	147,8	7,40	115,6	5,78
2	**600**	64,3	3,22	134,8	6,74	99,6	4,98
3	**900**	51,7	2,58	124,2	6,21	87,2	4,36
5	**1500**	39,1	1,95	106,6	5,33	68,6	3,43

4.4. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular

4.4.1. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları

CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerinin faz bileşimini araştırmak için XRD analizi yapılmıştır ve karşılaştırmalı spektrumlar Şekil 4.27a'da yer almaktadır. Tüm numunelere ait spektrumlarda, amorf karbonun varlığından kaynaklanan $2\theta \approx 24°$ civarında merkezlenmiş geniş bir tepe noktası görülmektedir. Bu geniş tepe noktaları nano liflerin bağıl grafitleşmesini göstermektedir. CNF içerisinde Eu_2O_3 oluşumu ile birlikte malzemelerde ekstra bir pik gözlemlenmedi fakat XRD piklerinin genişlemesi oluşan nanopartiküllerin çok küçük boyutta olduğunu teyit etmektedir ve sonuçların TEM görüntüsüyle uyumlu olduğu söylenebilir [111].

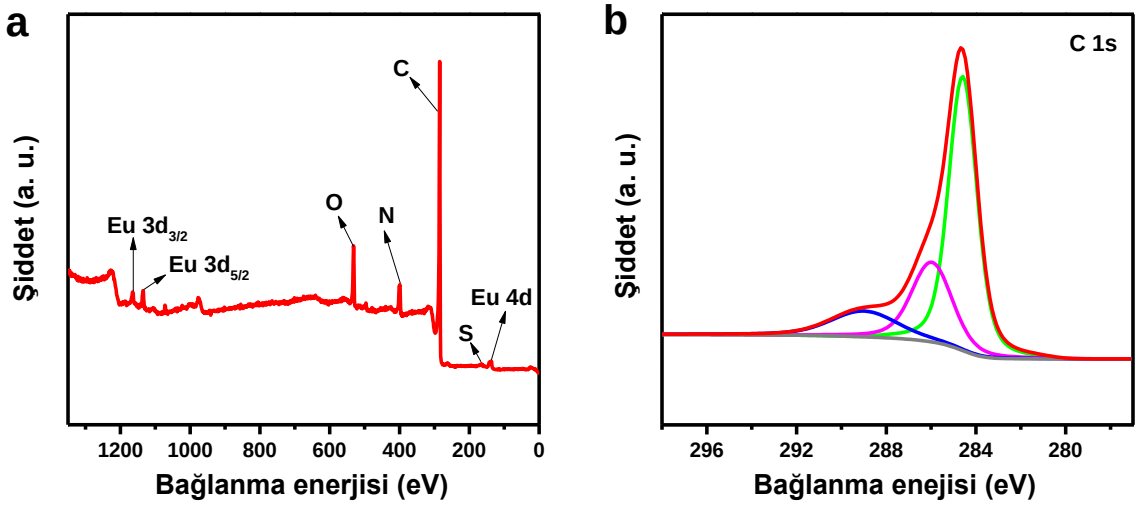
CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerinin yapısal özelliklerini daha detaylı araştırmak için Raman spektroskopisi kullanıldı. Şekil 4.27b'de görüldüğü üzere malzemelerin Raman spektrumlarında da bazı yapısal benzerlikler gözlendi. Tüm numunelerin spektrumlarında sırasıyla D ve G bantlarına karşılık gelen yaklaşık 1340 ve 1580 cm^{-1}'de pikler görülmektedir [21], [24]. D bandı yapısal kusurlara veya amorf karbona, G bandı ise sp^2 hibritlenmiş karbona atfedilir. I_D/I_G oranı grafitleşme derecesidir ve oranlar CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 için sırasıyla 0,99, 1,03 ve 1,19'dur. Eu_2O_3 nanopartiküller, CNF'nin grafitizasyonunu katalitik olarak etkiler ve dolayısıyla katmanların sıkışması nedeniyle grafit özelliklerinin artmasıyla CNF'lerin yoğunlaşması meydana gelir [112]. XRD ve Raman analiz sonuçları birbiriyle uyumlu olup CNF'lerin düzensiz bir iç grafit yapısıyla yüksek derecede grafitleşmeye sahip olduğunu belirtiyor.

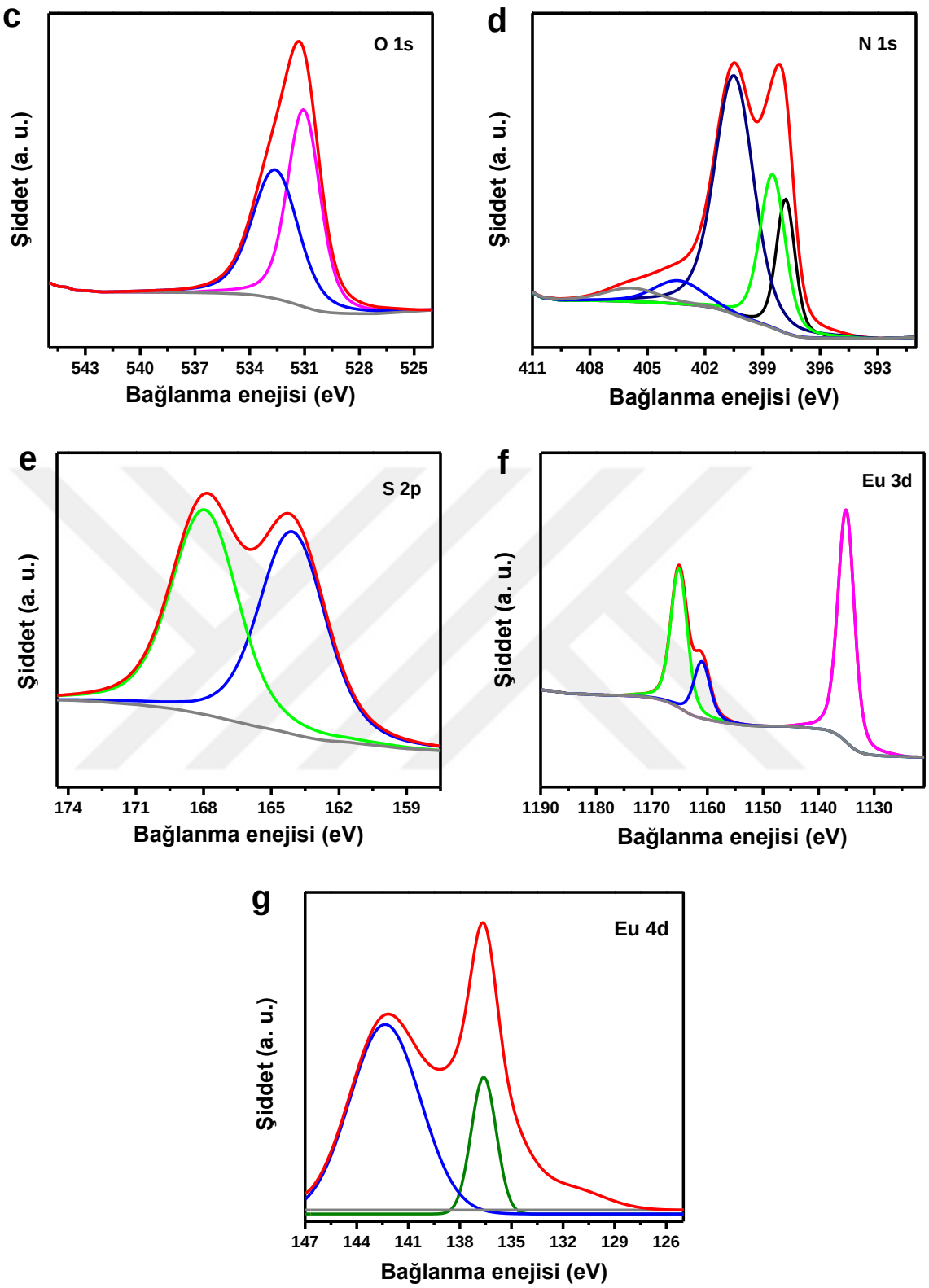


Şekil 4.27: CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri.

XPS analizi kullanılarak CNF/Eu_2O_3-1'in kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Şekil 4.28a'de görüldüğü üzere CNF/Eu_2O_3-1 malzemesi C, N, O, S ve Eu olmak üzere beş farklı element içermektedir. XPS genel tarama spektrumunda C 1s (~ 285,1 eV), O 1s (~ 532,1 eV), N 1s (~ 401,1 eV), S 2p (~ 166,1 eV), Eu 3d (~ 1165,1 eV) ve Eu 4d (~137,1) zirvelerine atfedilen pikler mevcuttur [79,113,114]. Şekil 4.28b'de C 1s spektrumunda, sırasıyla C-C/C=C, C-N/C-S ve O-C=O'ya atfedilen yaklaşık 284,6 eV, 286,0 eV ve 289,1 eV'de pikler görülmektedir [50,115]. Şekil 4.28c'de O 1s spektrumu iki tepe noktası içermektedir. Daha yüksek yoğunlukta ve düşük bağlama enerjisinde bulunan pik (531,1 eV) Eu_2O_3'teki kafes oksijenine aittir [116,117]. Diğer pik ise 532,7 eV'de yer almaktadır ve C-O bağına atfedilmektedir [116,117]. Şekil 4.28d'de N 1s spektrumunda beş pik yer almaktadır. 397,8 eV, 398,5 eV ve 400,5 eV'de piridinik-N, pirolik-N ve kuaterner N (grafitik)'e ait pikler yer almaktadır. Ayrıca 403,5 eV ve 405,9 eV'de piridinik-N oksitlere ait pikler bulunmaktadır [118,119]. Pozitif yüklü kuaterner

N ve piridinik N oksit karbon üzerinden elektron taşınmasına yardımcı olurken, negatif yüklü pirolik N ve piridinik N'nin psödokapasitif şekilde etkileşime girdiği söylenebilir. Kapasitansın iyileştirilmesi aynı zamanda nitrojen ve oksijen içeren fonksiyonel grupların birleşik etkisinin de bir sonucudur [120]. S 2p spektrumundaki (Şekil 4.28e) iki tepe noktasından birincisi 168 eV'deki oksitlenmiş kükürt formuna (C-SO_3-H) ve ikincisi ise 164,1 eV'deki C–S–C kovalent bağı için S $2p_{3/2}$ zirvesine karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, TEM-EDX haritalaması ile O ve S atomlarının karbon yapısına başarıyla eklendiğini ve PC üzerinde etkili olabileceğini göstermektedir [121]. Öte yandan, karbon çerçevesindeki O ve S heteroatomları, elektrolitin elektrotun gözeneklerine daha iyi nüfuz etmesini sağlayarak süperkapasitörün performansını arttırabilir [122]. Şekil 4.28f'de Eu 3d spektrumuna bakıldığında Eu^{3+}'e atfedilen $3d_{5/2}$ zirvesi 1135,1 eV'de uydularla birlikte görülmektedir. Yapılan çalışmalarda Eu 3d spektrumunda Eu^{3+}'e atfedilen bağlanma enerjisi farklılıklarının (Eu $3d_{5/2}$ = 1133,3–1135,6 eV) ortaya çıkan yayılımı, muhtemelen kısmen farklı ligand atomlarının (N ve S) varlığından kaynaklanmaktadır [123,124]. $3d_{3/2}$ zirvesi 1165,2 eV'ye ve uydusu 1161,1 eV'ye atfedilmektedir [125,126]. 135,5 eV ve 141,0 eV'deki iki yüksek enerji zirvesi Eu^{3+}'e ait $4d_{5/2}$ ve $4d_{3/2}$'ye atanmıştır (Şekil 4.28g). XPS analizinde Eu^{2+}'nın varlığına dair hiçbir kanıt yoktur, bu yüzden de yapıda Eu_2O_3 oluştuğu tam olarak söylenebilir.



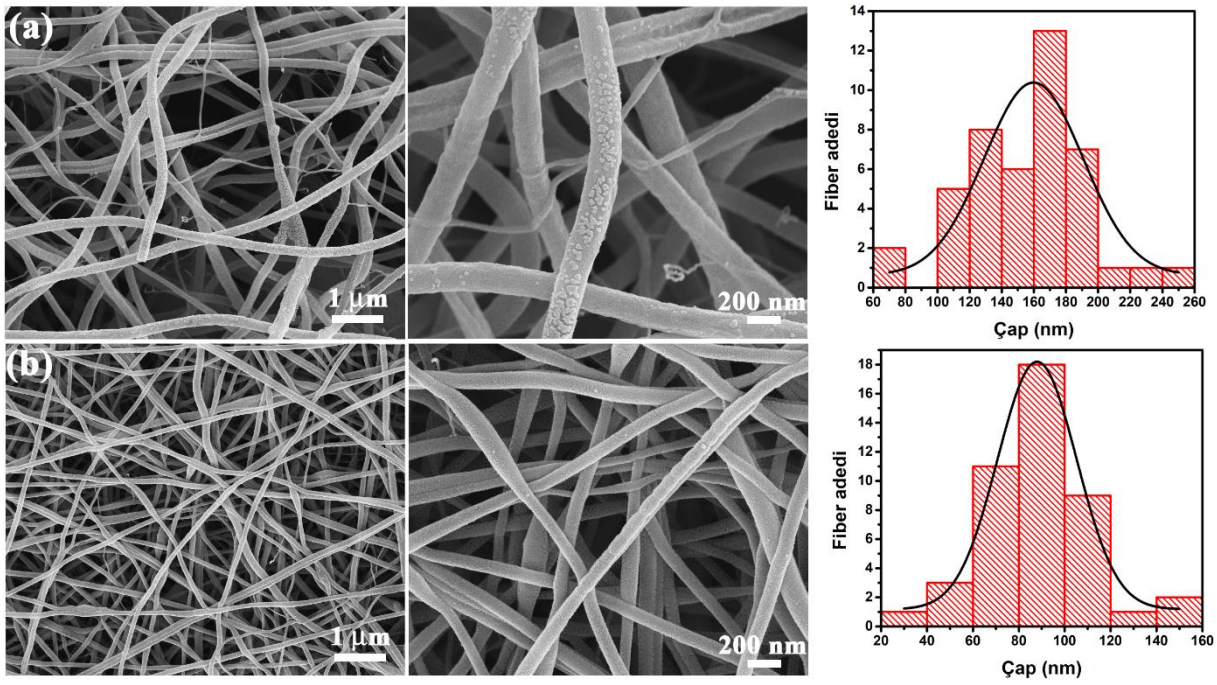


Şekil 4.28: CNF/Eu_2O_3-1 malzemesine ait (a) XPS, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p, (f) Eu 3d ve (g) Eu 4d grafikleri.

Tablo 4.10: CNF/Eu_2O_3-1 malzemesinin XPS analizi ile elde edilen yüzey element oranları.

Element (% at.)		C 1s (% at.)		N 1s (% at.)		O 1s (% at.)		S 2p (% at.)		Eu 3d (% at.)	
C	86,37			**N_1**	29,7						
		C_1	61,4			**O_1**	57,2	**S_1**	55,5	**Eu_1**	45,4
N	5,8			**N_2**	28,6						
O	7,3			**N_3**	8,4						
		C_2	28,4							**Eu_2**	36,4
S	0,36			**N_4**	6,7	**O_2**	42,8	**S_2**	44,5		
Eu	0,17	**C_3**	10,2	**N_5**	26,6					**Eu_3**	18,2

Şekil 4.29'da, üretilen CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2'lere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. CNF'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve yüksek sıcaklıktaki karbonizasyon işleminin malzemelerin morfolojik yapısına herhangi bir zarar vermediği açıkça görülmektedir. Ortalama lif çapları CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-1 için sırasıyla 126,2±2 nm, 159,8±7 nm ve 88,0±1 nm olarak ölçülmüştür. Heteroatom katkısı ve yapıda Eu_2O_3 nanoparçacıklarının oluşumu ile porlu homojen fiberler oluşmuştur ve lifli yapı korunmuştur.



Şekil 4.29: (a) CNF/Eu_2O_3-1 ve (b) CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 200 nm) ve fiber çapı dağılım grafiği.

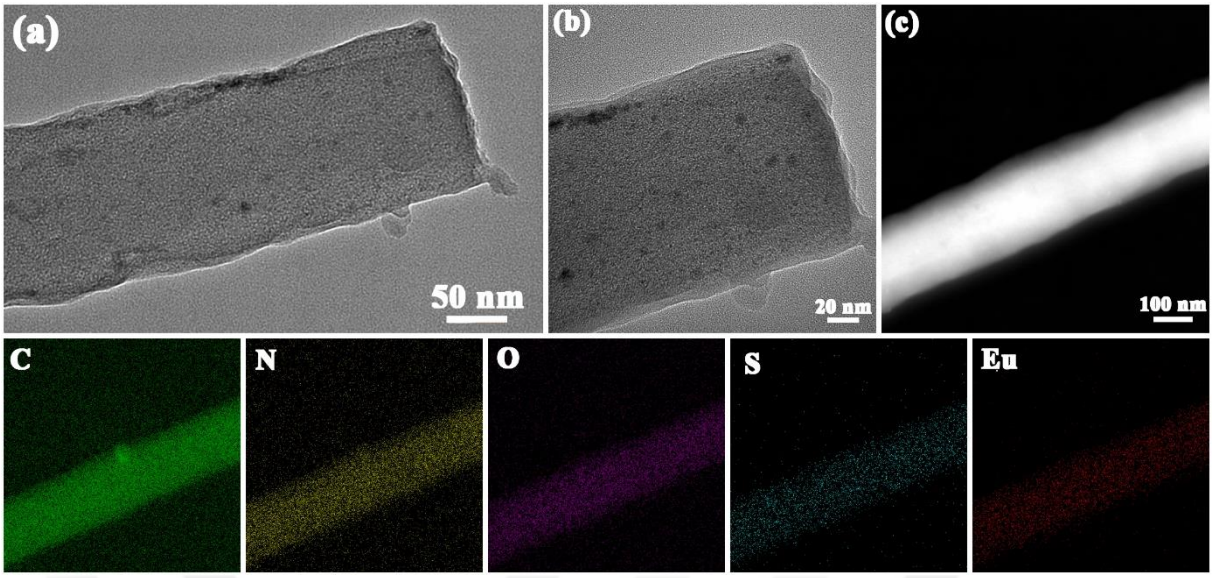
CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerinin EDX ile elde edilen element oranları atomik yüzde olarak Tablo 4.11'de yer almaktadır. CNF elektrotu C, N ve O elementlerini içerirken, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları C, N, O, S ve Eu elementlerini içermektedir. CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ağırlıkça %75,78 C, %2,56 N, %5,35 O, %15,15 S ve %1,16 Eu elementlerini içerirken CNF/Eu_2O_3-2 elektrotu ağırlıkça %68,26 C, %5,19 N, %7,75 O, %15,51 S ve %3,29 Eu elementlerini içermektedir.

Tablo 4.11: CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve Eu elementlerinin ağırlıkça yüzde oranları.

Malzeme Kodu	C (% wt)	N (% wt)	O (% wt)	S (% wt)	Eu (% wt)
CNF/Eu_2O_3-1	75,78	2,56	5,35	15,15	1,16
CNF/Eu_2O_3-2	68,26	5,19	7,75	15,51	3,29

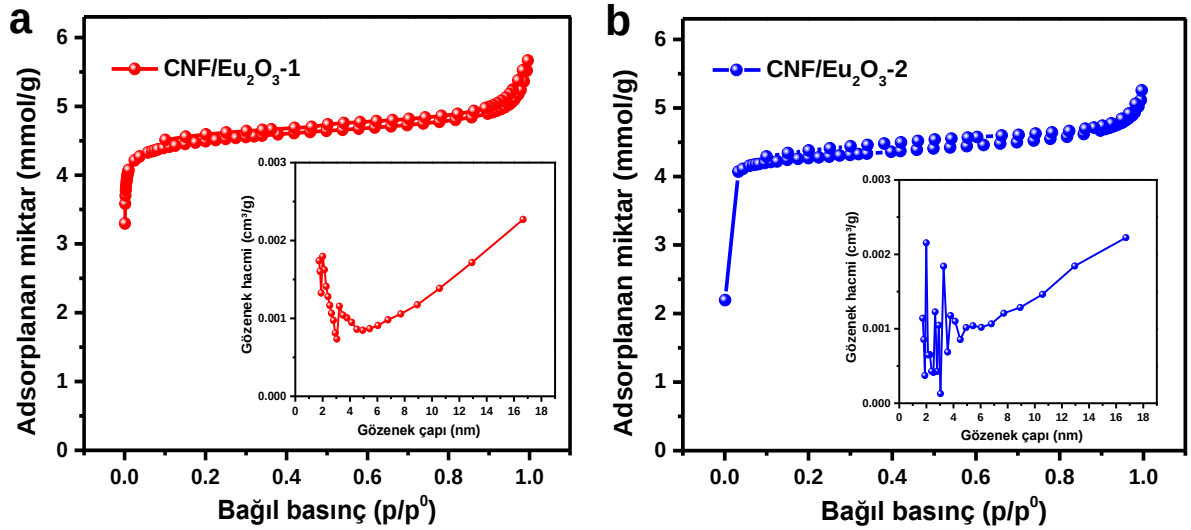
CNF/Eu_2O_3-1 elektrodunun mikro yapısını detaylı olarak anlamak için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.30a-b'de verilmiştir. Nano lifler yaklaşık 200 nm çapa sahiptir ve Eu_2O_3 nanoparçacıkları nanofiberlerin üzerinde konumlanmıştır. Eu_2O_3 nanoparçacıkları yaklaşık 5 nm çapa sahiptir ve bu sonuç XRD analize ile uyumludur [111].

Şekil 4.31c'de görüldüğü gibi S-TEM görüntüsü de incelenmiştir ve C, N, O, S ve Eu elementlerine ait elementel haritalama görüntüleri bu elementlerin nanometre ölçeğinde bile herhangi bir belirgin topaklanmanın ortaya çıkmadan nanofiber boyunca homojen bir şekilde dağılımı görülmektedir. Karakterizasyon sonuçları literatürle uyumludur ve Eu_2O_3 nanoparçacıkları içeren ve heteroatom katkılı CNF'lerin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir [95].



Şekil 4.30: CNF/Eu_2O_3-1 malzemesine ait (a) 50 nm ve (b) 20 nm'de TEM görüntüleri ve (c) 100 nm'de HAADF-STEM görüntüsü ve elementel (C, N, O, S ve Eu) haritalama görüntüleri.

CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotlarına ait PSD grafikleri ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri (içteki grafik) Şekil 4.31a-b'de yer almaktadır. Hem CNF/Eu_2O_3-1 hem de CNF/Eu_2O_3-2 elektrodu, nispeten düşük basınçlarda keskin bir artışla tipik Tip-I izotermler sergiler; bu da mikro gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Ek olarak, PSD eğrileri mezo gözenekleri göstermektedir; bu da CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotlarının hiyerarşik gözenek yapılarına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Elektrotların dokusal özellikleri süperkapasitif performanslarıyla yakından ilişkilidir.



Şekil 4.31: (a) CNF/Eu_2O_3-1 ve (b) CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerine ait BET ve gözenek dağılım (içteki) grafikleri.

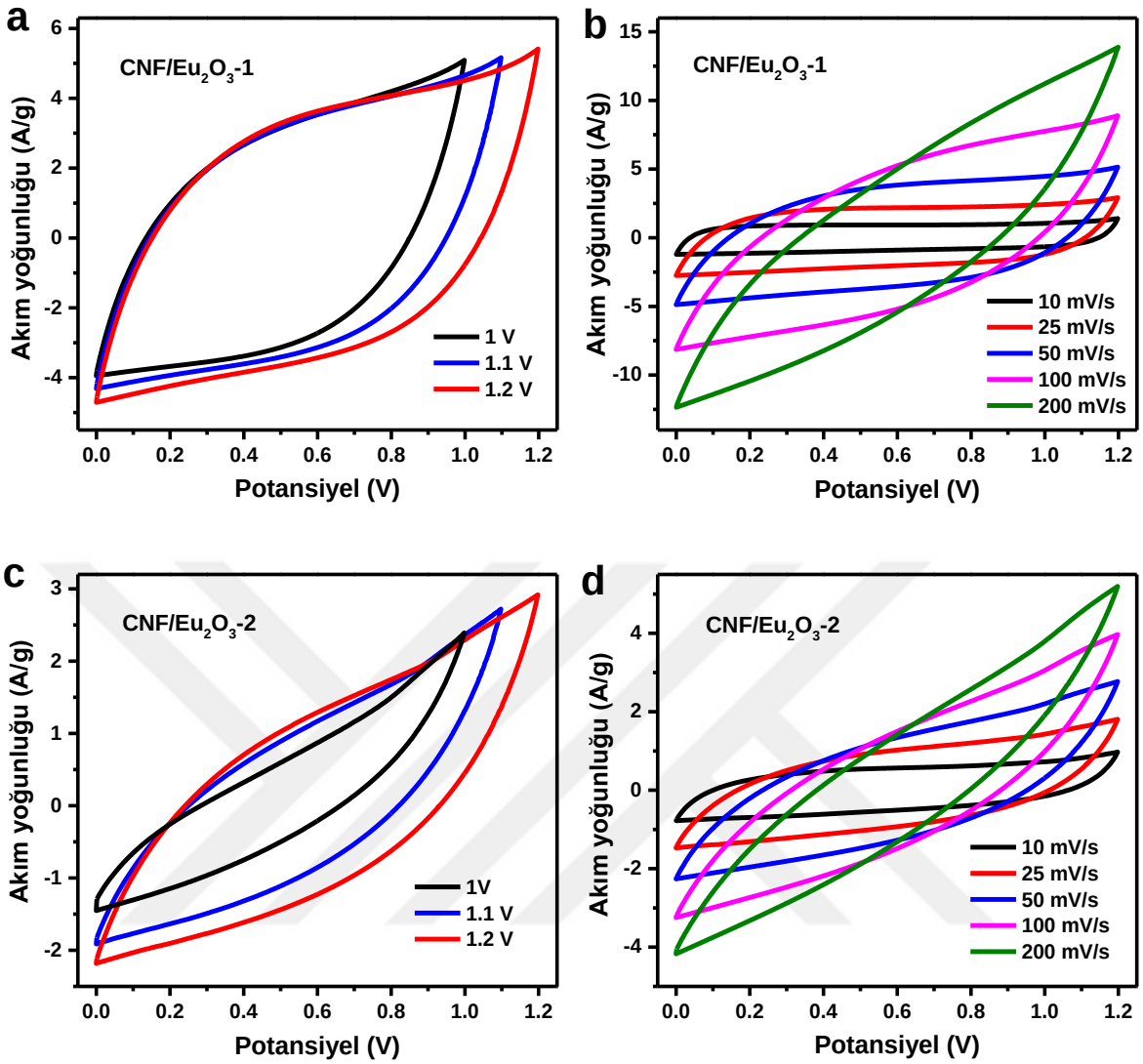
CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2'nin BET spesifik yüzey alanları sırasıyla 392,52 m^2/g ve 378,14 m^2/g olarak bulunmuştur; bu da %6 PAN çözeltisinden sentezlenen saf CNF'ye (23 m^2/g, Tablo 4.4) kıyasla daha yüksek bir yüzey alanı ve gözenek hacmini temsil etmektedir. Bu artış, tiyoürenin ayrışmasına neden olan ve piroliz sırasında NH_3, H_2S ve CS_2 gibi oldukça reaktif nitrojen ve kükürt türlerinin oluşumuna yol açan ısıl işlemlere atfedilmektedir [103,104]. Bu türlerin karbon iskeleti üzerinde aşındırma etkisi vardır ve bu da mikro gözenekliliğe neden olmaktadır. İlginç bir şekilde, Eu_2O_3 miktarındaki artış gözenek özelliklerinde bir miktar azalmaya sebep olsa da önemli ölçüde değiştirmedi. Tüm yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12: CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri.

Malzeme Kodu	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	Gözenek hacmi oranı (%)		D (nm)
			Mikrogözenek	Mezogözenek	
CNF/Eu-1	392,522	0,1859	77,05	22,95	6,91
CNF/Eu-2	378,140	0,1709	79,06	20,94	5,59

4.4.2. CNF/Eu_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları

CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de ve farklı tarama hızlarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ölçülen CV grafikleri Şekil 4.32a-d'de yer almaktadır. SSK hücreleri iki özdeş elektrot kullanılarak hazırlanmıştır ve elektrokimyasal testler 1 M H_2SO_4 içerisinde gerçekleştirilmiştir. Farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de CV eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin 0-1,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduğu ve eğrilerin dikdörtgensel şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri incelendiğinde ise her bir hücrenin akım değerinin tarama hızı ile arttığı görülmektedir. Özellikle CNF/Eu_2O_3-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha ideale yakın dikdörtgensel şekilde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.32: Sırasıyla CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı tarama hızlarında CV grafikleri.

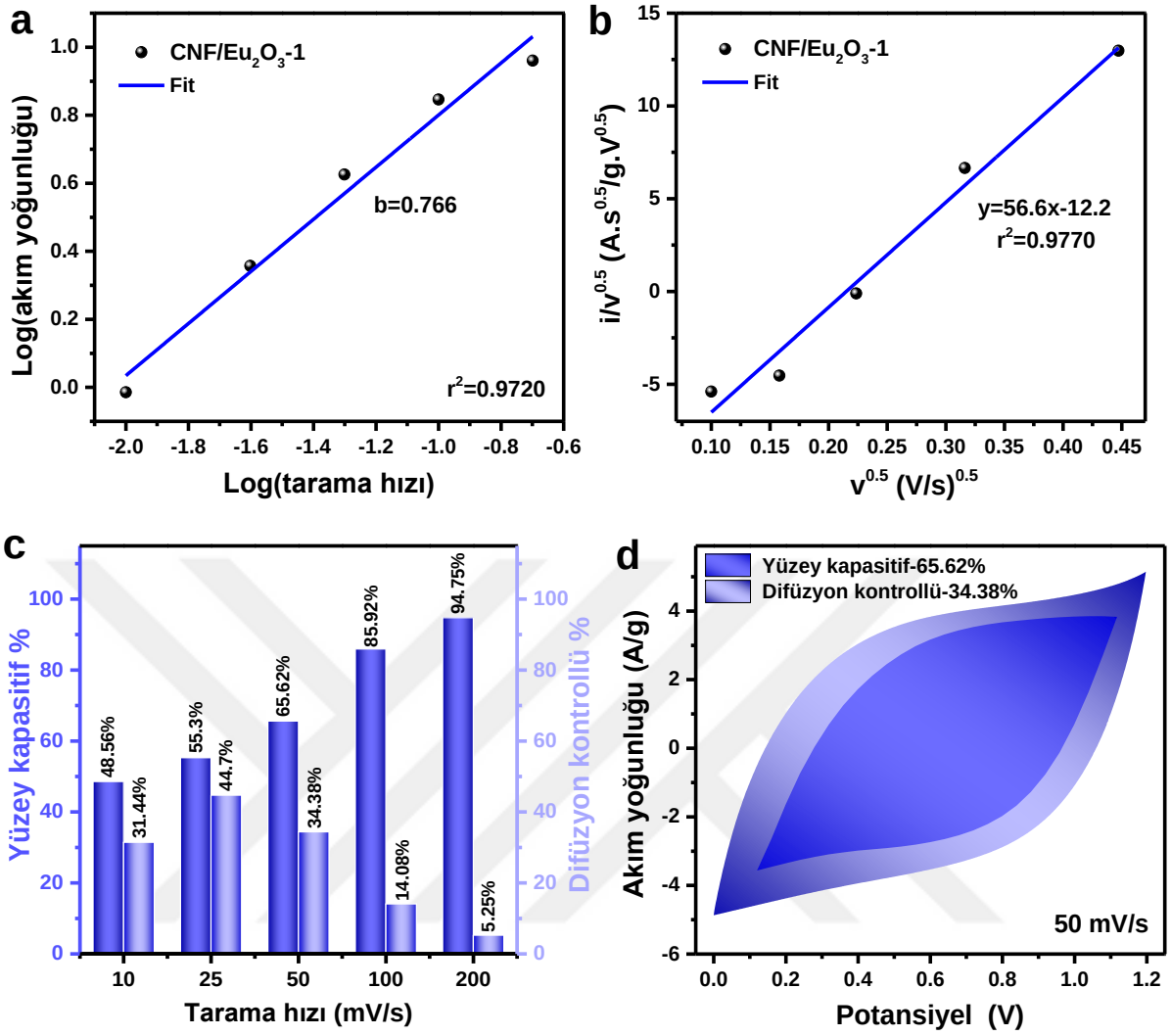
Yukarıdaki verilen ve sulu H_2SO_4 elektroliti ile yapılan CV sonuçlarından CNF içerisinde Eu_2O_3 oluşumunun elektrokimyasal özellikler üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Eu_2O_3 varlığının ve heteroatom katkısının yük depolamaya difüzyon kontrollü süreç ile de katkı sağlaması beklenmektedir [76]. Bu nedenle CV eğrisinden yüzey kontrollü ve difüzyon kontrollü yük depolama katkılarının niceliksel olarak incelenmesi, yük depolama kinetiğinin daha iyi anlaşılması için önemli bir adımdır. Kinetik çalışması ve kapsamlı yük depolama mekanizması, iki elektrotlu sistemde tarama hızına bağlı CV eğrileri (Şekil 4.32a-d) kullanılarak araştırılmıştır. CV testlerindeki akımlar, güç yasasına uygun olarak tarama hızlarıyla doğru orantılıdır. Bu bağlamda, farklı tarama hızlarında (10-200 mVs^{-1}) belirli bir

potansiyel aralığında ölçülen CV verilerinden kapasitif ve psödokapasitif katkılar Eşitlik 4.2'deki güç yasası eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir [72]. Şekil 4.33a'da, CNF/Eu_2O_3-1 örneği için 10 mV ile 200 mV arasında değişen tarama hızlarında elde edilen b değeri yaklaşık 0,766 olarak bulunmuştur. b'nin 1'e daha yakın bir değerde olması, yük depolama mekanizmasının büyük oranda yüzey kapasitif düşük oranda ise difüzyon kontrollü bir süreç tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Kapasitans katkı oranına daha derin bir bakış açısı kazandırmak için yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların yüzdesi, Dunn ve diğerleri tarafından verilen Eşitlik 4.4 ve 4.5 kullanılarak niceliksel olarak bulunabilir [78,79]. Bu bağlamda şarj ve deşarj için sabit bir potansiyelde $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ eğrisi Şekil 4.33b'de gösterilmektedir.

Şekil 4.33c'de, Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile hesaplanan yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların farklı tarama hızlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Tarama hızı 10 mV/s'den 200 mV/sn'ye yükseldiğinde yüzey kapasitif katkı oranı ~%48,56'dan ~%94,75'e çıkmaktadır. Tarama hızı arttıkça elektrotun kapasitif katkısı giderek iyileşmektedir. Buna göre, CNF/Nb_2O_5-1'in enerji depolama kinetiği kapasitif-sınırlı davranışa aittir, bu da hızlı şarj depolaması ve iyi kapasitans performansı ile sonuçlanır [77]. Yüksek tarama hızlarında difüzyon kontrollü katkının çok büyük oranda etkinliğini koruduğu söylenebilir.

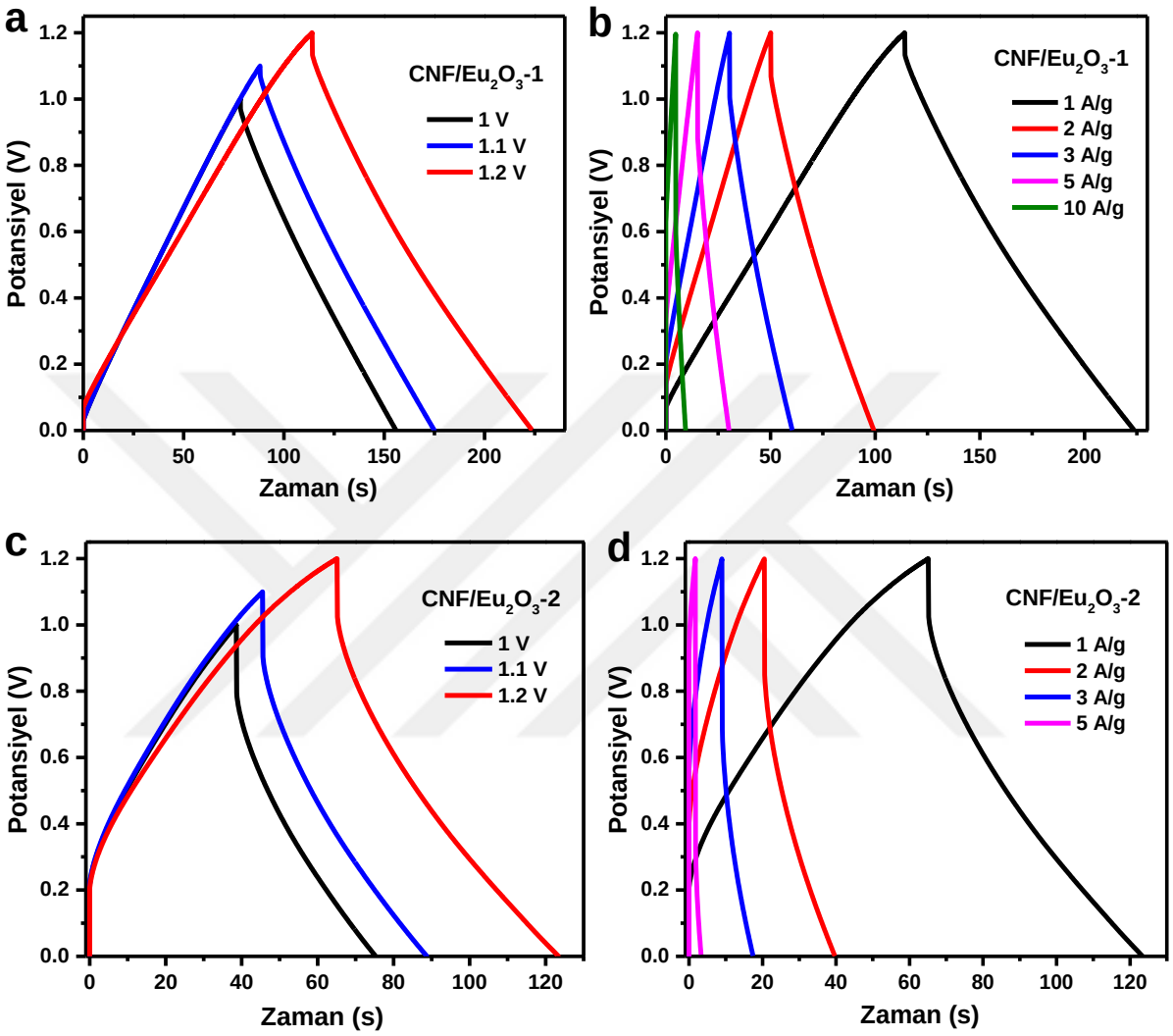
50 mV/s tarama hızında yüzey kapasitif katkı akımını ($k_1 v$) temsil eden koyu mavi alanlar ve difüzyon kontrollü katkı akımını ($k_2 v^{1/2}$) temsil eden açık mavi alanlar Şekil 4.33d'deki CV grafiğinde görülmektedir. Yüzey kapasitif katkı akımını temsil eden koyu mavi renkli bölgenin yüzdesi %65,62 iken difüzyon kontrollü katkı akımını temsil eden açık mavi renkli bölgenin yüzdesi %34,38 olarak hesaplanmıştır. Bu analiz, yük depolamanın daha çok EDLC tarafından kontrol edildiğini ve bununla birlikte kayda değer bir oranda redoks PC tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [80–83].



Şekil 4.33: CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 0,85 V potansiyelde log $\boldsymbol{i}$ ile log $\boldsymbol{v}$ arasındaki doğrusal grafik, (b) $\boldsymbol{iv}^{-0,5}$ ile $\boldsymbol{v}^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 50 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı.

CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı potansiyel penceresinde 1 A/g'da ve farklı akım yoğunluklarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ölçülen GCD grafikleri Şekil 4.34a-d'de yer almaktadır. İyi elektrokimyasal aktiviteye sahip hızlı ve tersine çevrilebilir bir mekanizma sergileyen neredeyse simetrik üçgen eğriler elde edilmiştir. Farklı potansiyel penceresinde 1 A/g'da ölçülen GCD eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin 0-1,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduğu ve üçgen şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Farklı akım yoğunluklarındaki CV eğrileri incelendiğinde ise her bir hücrenin deşarj süresinin akım yoğunluğu ile azaldığı görülmektedir. Özellikle CNF/Eu_2O_3-1 elektrotları

ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha geniş üçgensel alana ve IR düşüşe sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.34: Sırasıyla CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri.

CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin Şekil 4.35a'da gösterilen 50 mV/s'deki karşılaştırmalı CV eğrilerinden anlaşıldığı üzere Eu_2O_3 içermesi saf CNF'nin kapasitesinde artışa sebep olmuştur. CNF/Eu_2O_3-1 elektrot kullanılarak hazırlanmış SSK hücresinin en yüksek alana dolayısıyla en yüksek süperkapasitif performansa sahip olduğu görülmektedir.

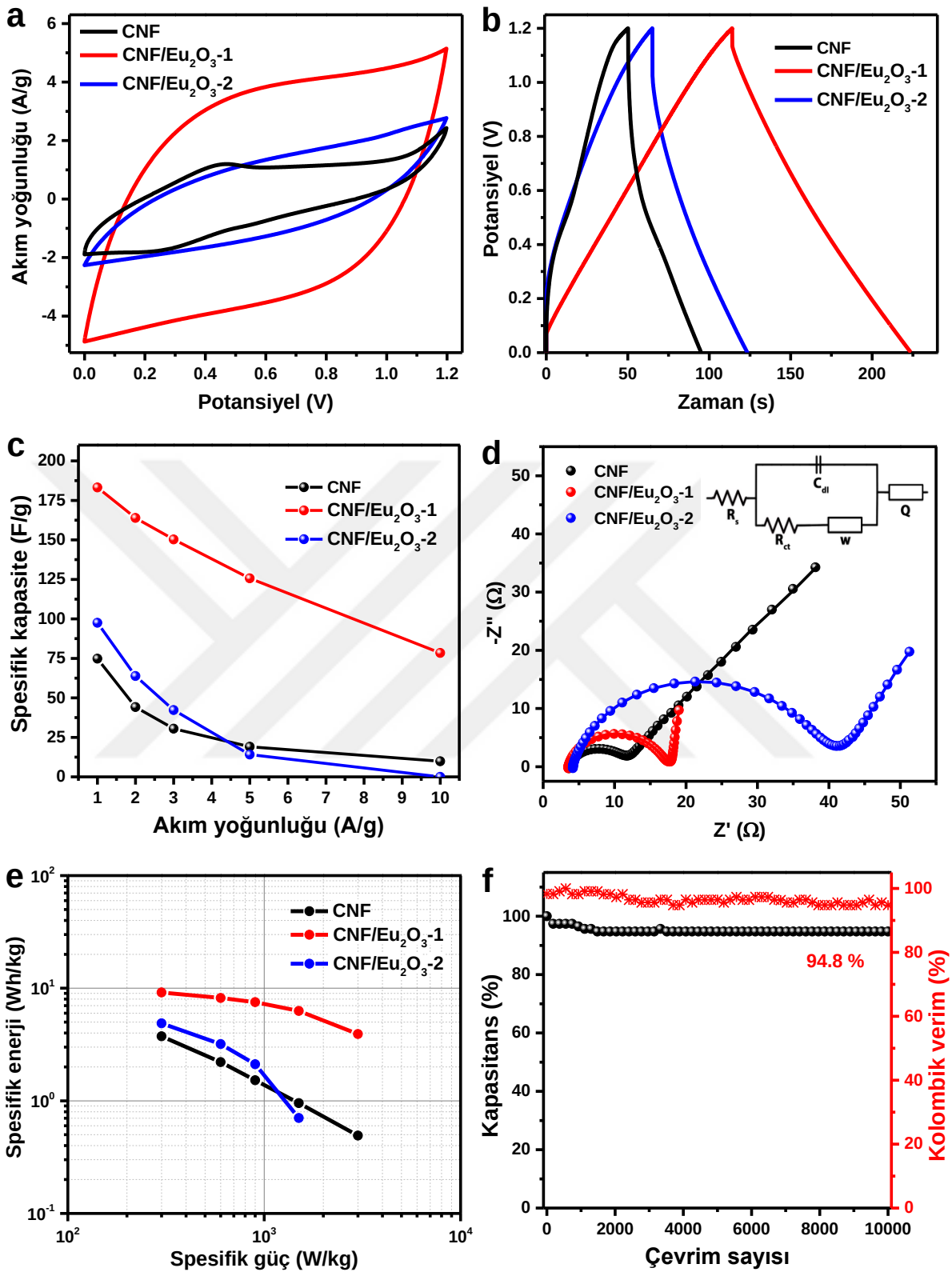
CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait 1 A/g akım yoğunluğunda ve 0-1,2 V potansiyel penceresinde karşılaştırmalı GCD eğrileri Şekil 4.35b'de gösterilmektedir. CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotlarının hesaplanan spesifik kapasiteleri 1 A/g'da sırasıyla 75, 183,2 ve 97,5 F/g civarındadır.

CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotlarına ait farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasite grafiği Şekil 4.35c'de gösterilmektedir. CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi kapasitesinin yaklaşık %69'unu korumaktadır. CNF içerisinde Eu_2O_3 oluşumu ile yüksek akım yoğunluklarında bile kapasitesinin büyük bir kısmını koruduğu anlaşılmaktadır. Bu durum CNF/Eu_2O_3-1 elektrot malzemesinin elektrolit ile uyumundan ve optimum gözenek boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır [84–86].

Şekil 4.35d'de CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine Nyquist grafikleri verilmiştir. CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi düşük R_{ct} (13,9 Ω) değerine sahiptir. CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin küçük bir yarım daire çapına sahip olması iletken olması ile açıklanabilir. EIS sonuçları CV ve GCD sonuçları ile uyumludur ve bütün bu sonuçlar CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin en iyi performansa sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.35e'de CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait Ragone grafiği görülmektedir. CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin 1 A/g'da yapılan ölçümlerde 300 W/kg spesifik güçteki spesifik enerjisi 9,15 Wh/kg'dır. CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

Şekil 4.35f'de CNF/Eu_2O_3-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim sayısına karşı yüzde kapasite değişim grafiği verilmiştir. 1 A/g'da 10.000 şarj-deşarj çevrimi yapılmış ve kapasitesinin %94,8'ini koruduğu tespit edilmiştir. Bu değer CNF/Nb_2O_5-1 elektrotunun iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak CNF/Nb_2O_5-1 elektrotu oldukça yüksek enerji depolama kapasitesine ve döngü kararlılığına sahiptir ve elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar için ideal bir elektrot malzemesidir [85–87].



Şekil 4.35: CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait (a) 50 mV/s tarama hızında karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/Eu_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim ömrü grafiği.

Tablo 4.13: CNF, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Eu_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri.

Malzeme Kodu		**CNF**		**CNF/Eu_2O_3-1**		**CNF/Eu_2O_3-2**	
Akım yoğunluğu (A/g)	**Spesifik Güç (W/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**
1	**300**	74,8	3,74	183,2	9,15	97,5	4,87
2	**600**	44,2	2,21	163,9	8,19	63,8	3,19
3	**900**	30,5	1,52	150,3	7,51	42,3	2,11
5	**1500**	19,1	0,95	125,6	6,28	14,1	0,70

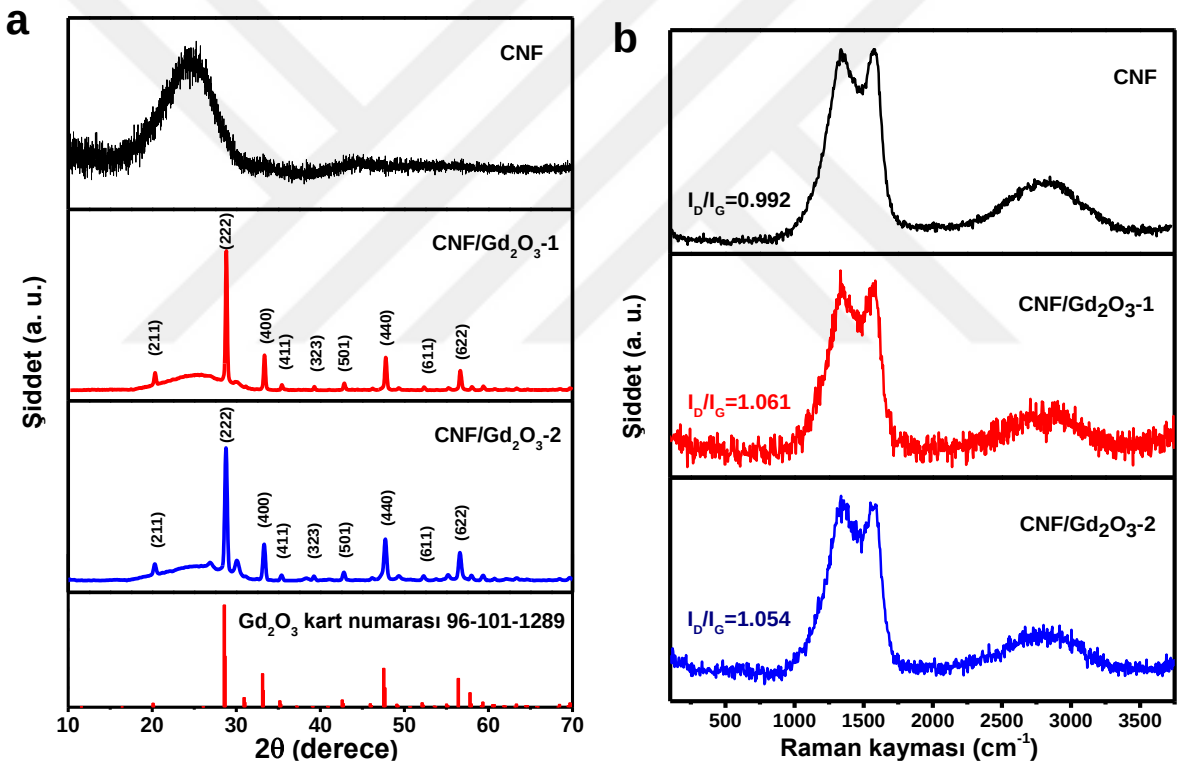
4.5. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotlarına ait Bulgular

4.5.1. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonları

CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2'ye ait XRD dataları Şekil 4.36a'da görülmektedir. XRD tekniği kullanılarak CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 hibrit elektrotlarında Gd_2O_3 nano parçacıklarının varlığı kanıtlanmış ve kristalit boyutları tespit edilmiştir. Numunelerin her biri $2\theta = 24{,}50°$'de amorf bir karbon yapısının varlığıyla ilişkilendirilen hafif geniş bir tepe noktası sergilemiştir. CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 örneklerinin XRD grafiklerinde Gd_2O_3 nano parçacıklarına ait $2\theta \approx 20{,}13°$ (211), 28,60° (222), 33,10° (400), 35,24° (411), 39,05° (323), 42,60° (501), 47,52° (440), 52,10° (611) ve 56,40° (622) ait pikler görülmektedir. Bu pikler Gd_2O_3'e ait JCPDS Kart No.96-101-1289 ile uyuşmaktadır ve Gd_2O_3'ün CNF'nin yüzeyinde etkili bir şekilde biriktiğini göstermektedir [127]. CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2'nin ortalama kristal boyutlarını hesaplamak için aşağıda belirtilen Debye-Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.1) kullanılmış ve CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2'nin kristalit boyutları sırasıyla ~35 nm ve ~22 nm olarak hesaplanmıştır. Bu da yapı içinde Gd_2O_3 fazının oluştuğunu ve herhangi bir kirlilik içermediğini ispatlamaktadır [127,128]. Az miktarda katkılamaya rağmen kristal piklerin

belirgin bir şekilde ortaya çıkması Gd_2O_3'ün kristalizasyon derecesini büyük oranda arttırdığını göstermektedir.

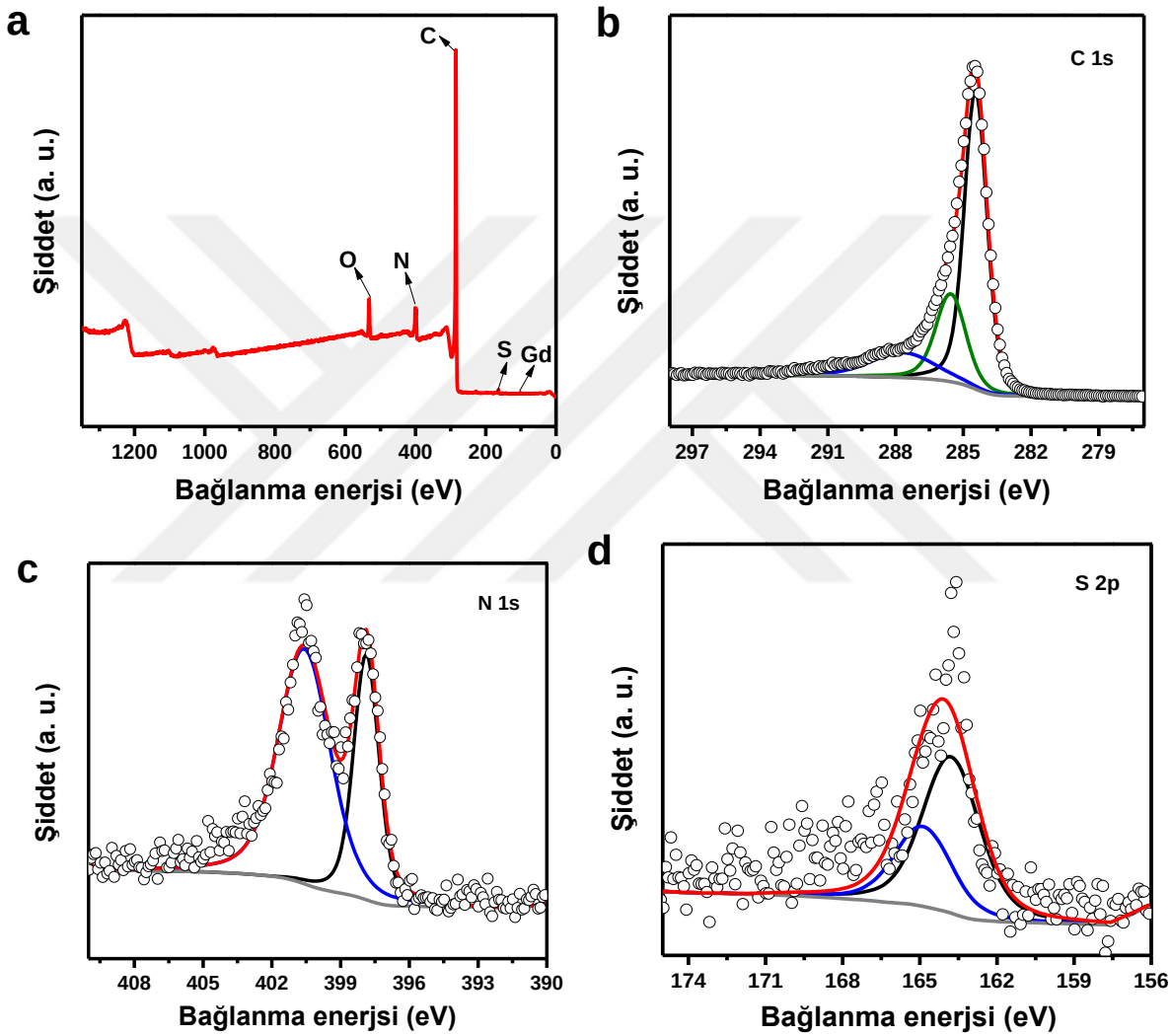
Şekil 4.36b'de, CNF/Gd_2O_3 numunelerine ait 100 ila 3750 cm^{-1} frekans aralığında Raman spektrumları görülmektedir. D ve G bandına karşılık gelen sırasıyla ~1340 cm^{-1} ve ~1570 cm^{-1}'de iki farklı tepe gözlenmektedir [67]. Saf CNF'de, D ve G bandının yoğunluk oranını 0,992 civarında iken, CNF-Gd_2O_3-1'de yaklaşık 1,061 gibi biraz daha yüksek bir değerdedir. CNF-Gd_2O_3-2 için ise bu değer çok az miktarda düşüş göstererek 1,054 olarak hesaplanmıştır. CNF-Gd_2O_3-1'in daha yüksek I_D/I_G oranı, Gd_2O_3 nanoparçacık varlığının karbon yapısında daha fazla kusura yol açtığını gösterir ve daha yüksek derecede bir kusura işaret eder [88,89].



Şekil 4.36: CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait (a) XRD ve (b) RAMAN grafikleri.

Heteroatom katkılı CNF/Gd_2O_3-1 örneğinin Şekil 4.37a'da gösterilen genel tarama spektrumuna bakıldığında temel olarak C, N, O, S ve Gd elementlerini içerdiği görülmektedir. Şekil 4.37b'de CNF/Gd_2O_3-1'e ait C 1s çekirdek seviyesi piki görülmektedir. C 1s spektrumunda, sırasıyla C-C/C=C, O-C/C-N ve C-S bağlarına karşılık gelen 284,5 eV, 285,6 eV ve 287,8 eV'de tepe noktaları bulunmaktadır [50,91,129]. Yüksek çözünürlüklü N 1s

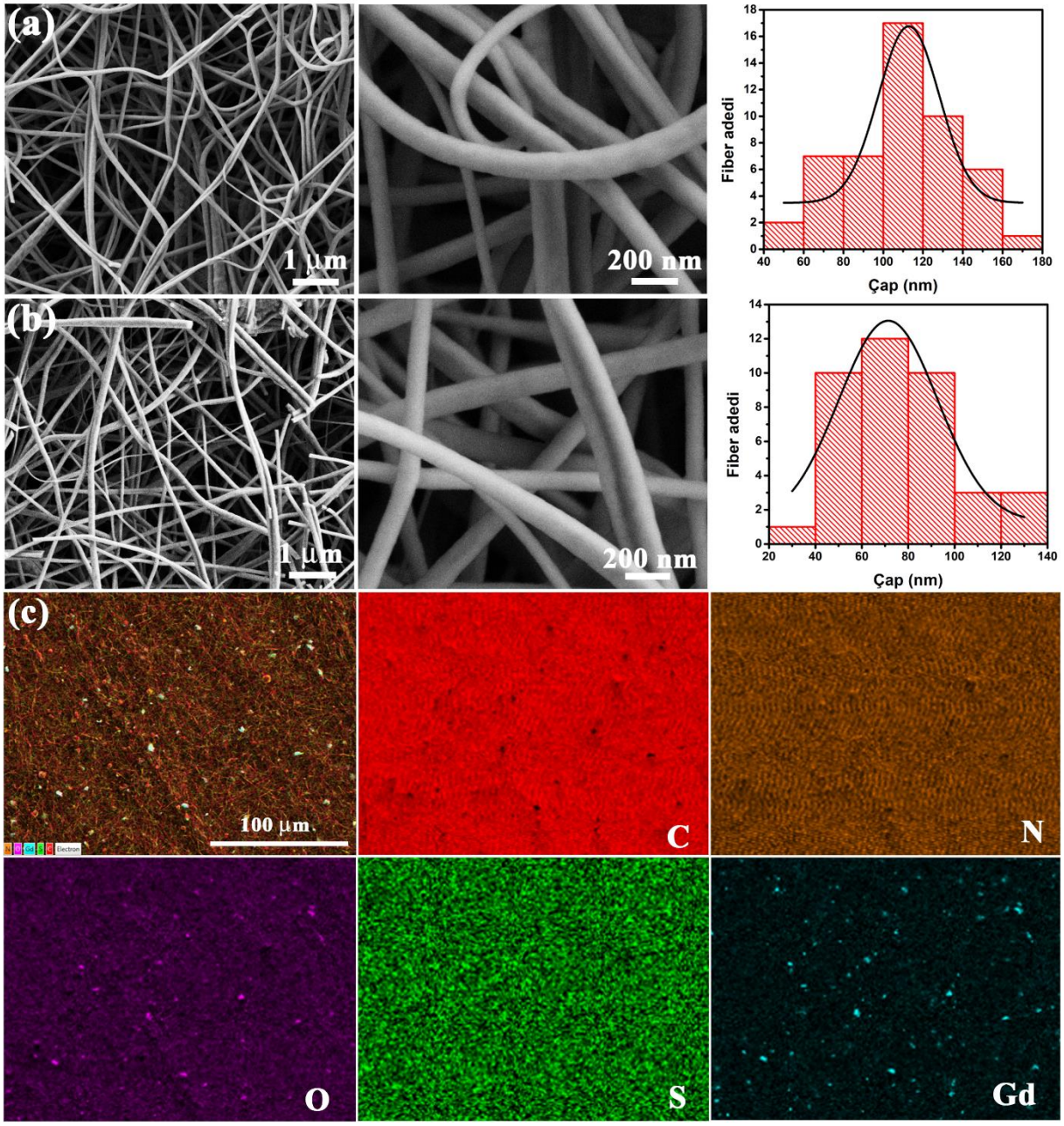
spektrumunda (Şekil 4.37c) piridinik-N ve grafitik-N'nin varlığını kanıtlayan sırasıyla 397,9 eV ve 400,6 eV'de iki ana tepe noktası yer almaktadır [93–95]. Şekil 4.37d ise S 2p bandının iki tepe noktasına dekonvolüsyonunu göstermektedir ve yaklaşık 163,9 eV ve 164,9 eV'deki bu tepe noktaları sırasıyla C-S-C ve C=S kovalent bağlarıyla ilişkilidir [92,95,100]. Bu bulgular, yapıya başarılı bir şekilde heteroatom katkılandığını ve Gd_2O_3'ün yapıda varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.37: CNF/Gd_2O_3-1 malzemesine ait (a) XPS (b) C 1s, (c) N 1s ve (d) S 2p spektrumları.

Şekil 4.38a-b'de, üretilen CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotlarına ait SEM görüntüleri yer almaktadır. CNF'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve yüksek sıcaklıktaki karbonizasyon işleminin malzemelerin morfolojik yapısına herhangi bir zarar vermediği açıkça görülmektedir. Bu nanoyapılar birbiriyle karmaşık bir şekilde kesişmekte ve bunun sonucunda karmaşık bir 3D ağ oluşturmaktadır. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere Gd_2O_3 içeren karbon

nanolifler saf haldeki karbon nanoliflere göre değişim göstermiştir. Gd_2O_3 içeren nano liflerde lif çapı küçülmüş ve yer yer kırılmalar oluşmuştur, Gd_2O_3 miktarının artması ile birlikte kırılmaların da arttığı gözlenmektedir. Ortalama lif çapları CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 için sırasıyla 112,89±4,039 nm ve 71,39±4,344 olarak ölçülmüştür. EDX analizi, bir malzemenin element kombinasyonunu belirlemek için kullanılır. Şekil 4.38c'de CNF/Gd_2O_3-1'e ait C, N, O, S ve Gd elementlerinin haritalama görüntülerinde her bir elementin homojen bir şekilde katkılandığı görülmektedir. Tablo 4.14'te CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerinin içerdiği atomlara ait kütlece yüzdeler verilmiştir. CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ağırlıkça %81,2 C, %12,5 N, %3,6 O, %1,0 S ve %0,6 Gd elementlerini içermektedir. CNF/Gd_2O_3-2 elektrotu ise ağırlıkça %77,4 C, %14,5 N, %6,3 O, %1,2 S ve %0,7 Gd elementlerini içermektedir. Sonuç olarak, karakterizasyon sonuçları literatürle uyumludur ve Gd_2O_3 nanoparçacıkları içeren ve heteroatom katkılı CNF'lerin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir [50,95].

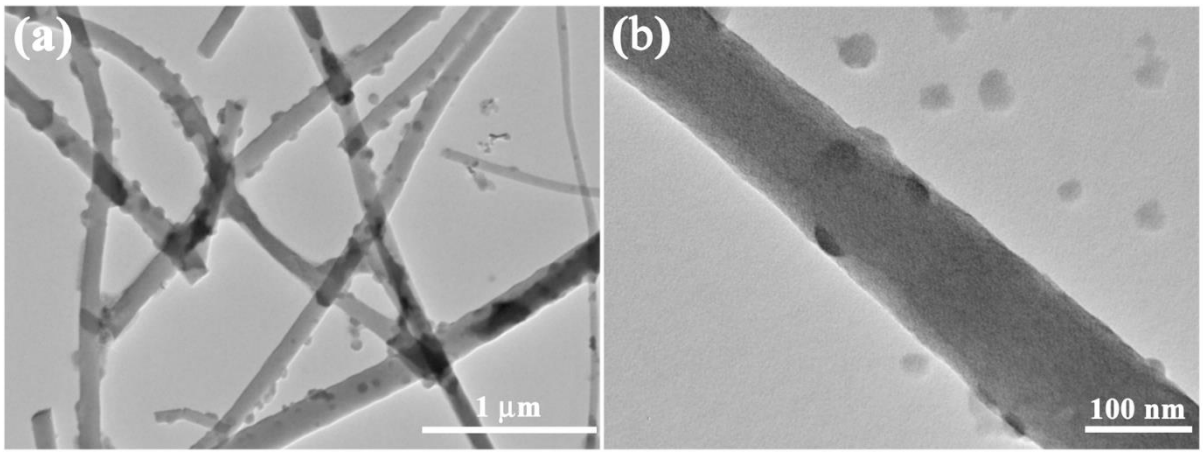


Şekil 4.38: (a) CNF/Gd_2O_3-1 ve (b) CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait SEM görüntüleri (1 µm ve 200 nm) ve fiber çapı dağılım grafikleri. (c) CNF/Gd_2O_3-1 malzemesine ait elementel (C, N, O, S ve Gd) haritalama görüntüleri.

Tablo 4.14: CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait EDX analizi ile elde edilen C, N, O, S ve Gd elementlerinin ağırlıkça oranları.

Malzeme Kodu	C (% wt)	N (% wt)	O (% wt)	S (% wt)	Gd (% wt)
CNF/Gd_2O_3-1	81,20	12,50	3,60	1,00	0,60
CNF/Gd_2O_3-2	77,40	14,50	6,30	1,20	0 ,70

Heteroatom katkılı CNF'ler üzerine dekore edilmiş Gd_2O_3 nanoparçacıklarını içeren nanoyapının daha ayrıntılı bir yüzey incelemesi için Şekil 4.39'de gösterildiği gibi TEM görüntüleri kullanıldı. Bu görüntüler, 120 nm çapa sahip, heteroatom katkılı CNF'lerin 3D ağında biriken Gd_2O_3 nanoparçacıklarının homojen bir şekilde dağılımını açıkça göstermektedir. Ek olarak, Şekil 4.39'da sunulan TEM görüntüleri, CNF/Gd_2O_3-1'in parçacık boyutunun 30-40 nm aralığında değiştiğini göstermektedir. Farklı büyütmelerdeki TEM sonuçları, CNF/Gd_2O_3-1'in tekdüze dağılımını ortaya çıkararak, CNF'lerin oluşturduğu 3D ağın karmaşık nanoyapılarını gözlemleme fırsatı sağlar.

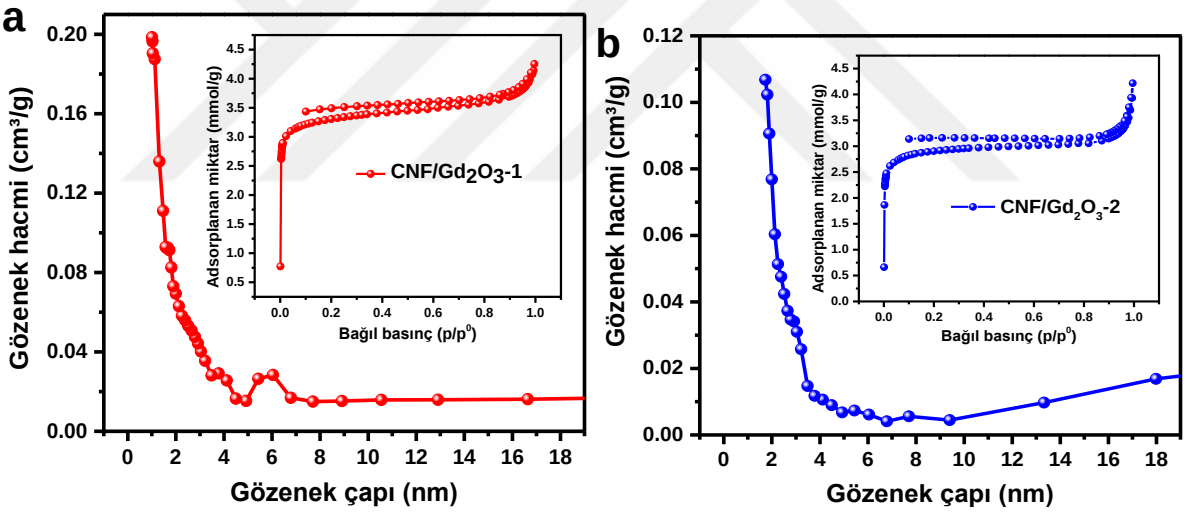


Şekil 4.39: CNF/Gd_2O_3-1 malzemesine ait TEM görüntüleri (a) 1 μm ve (b) 100 nm.

Elektrotların dokusal özellikleri süperkapasitif performanslarıyla yakından ilişkilidir. CNF/Gd_2O_3-1 hem de CNF/Gd_2O_3-2 elektrotlarına ait PSD grafikleri ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri (içteki grafik) Şekil 4.40a ve Şekil 4.40b'de yer almaktadır. Hem CNF/Gd_2O_3-1 hem de CNF/Gd_2O_3-2 elektrodu, nispeten düşük basınçlarda keskin bir artışla tipik Tip-I izotermler sergiler; bu da mikro gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Ek olarak,

PSD eğrileri mezo gözenekleri göstermektedir; bu da CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotlarının hiyerarşik gözenek yapılarına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Mikro gözenekler iyon depolamadan sorumludur, mezo gözenekler ise yük aktarımını kolaylaştırarak üstün süperkapasitör performansına katkıda bulunur [87]. CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2'nin BET spesifik yüzey alanları sırasıyla 282,9 ve 245,3 m^2/g olarak bulunmuştur; bu da %6 PAN çözeltisinden sentezlenen saf CNF'ye kıyasla daha yüksek bir yüzey alanı ve gözenek hacmini temsil etmektedir (Tablo 4.4). Bu artış, tiyoürenin ayrışmasına neden olan ve piroliz sırasında NH_3, H_2S ve CS_2 gibi oldukça reaktif nitrojen ve kükürt türlerinin oluşumuna yol açan ısıl işlemlere atfedilmektedir [103,104]. Bu türlerin karbon iskeleti üzerinde aşındırma etkisi vardır ve bu da mikro gözenekliliğe neden olmaktadır. İlginç bir şekilde, Gd_2O_3 miktarındaki artış gözenek özelliklerini önemli ölçüde değiştirmedi, hatta daha fazla Gd_2O_3 içermesi azalmaya sebep oldu. Tüm yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri Tablo 4.15'da verilmiştir.



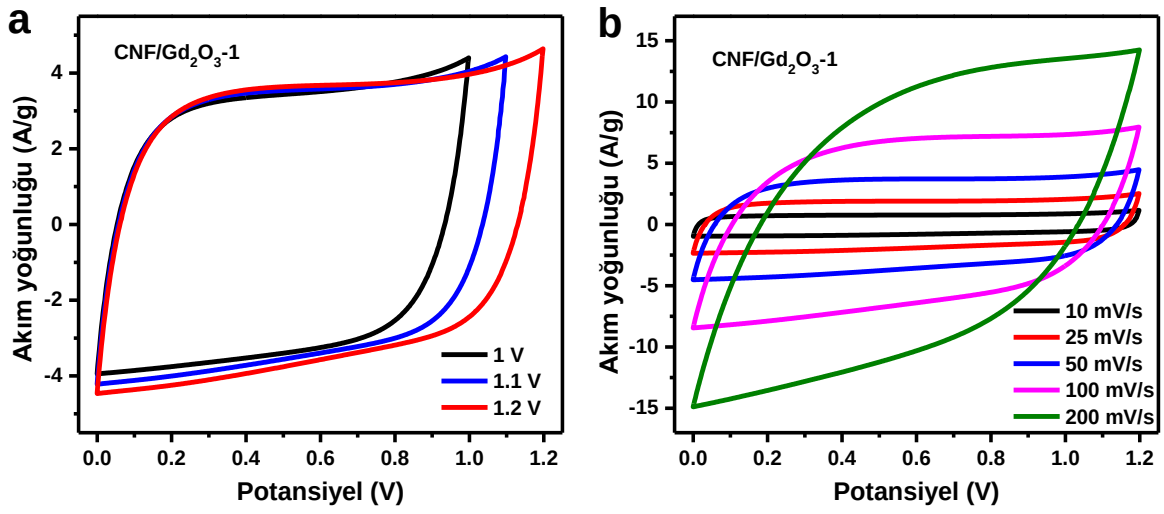
Şekil 4.40: (a) CNF/Gd_2O_3-1 ve (b) CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerine ait gözenek dağılım ve BET (içteki) grafikleri.

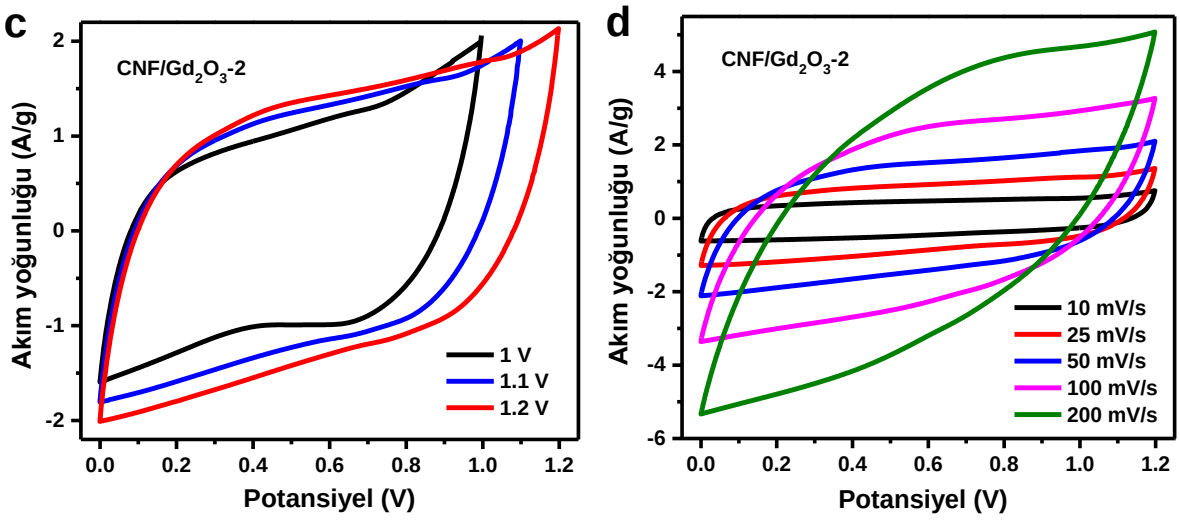
Tablo 4.15: CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 malzemelerinin BET ve gözenek dağılım parametreleri.

Malzeme Kodu	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	Gözenek hacmi oranı (%)		D (nm)
			Mikrogözenek	Mezogözenek	
CNF/Gd_2O_3-1	282,882	0,13830	0,1031	74,64	25,36
CNF/Gd_2O_3-2	245,342	0,12823	0,0939	73,24	26,76

4.5.2. CNF/Gd_2O_3 Hibrit Elektrotlarının Elektrokimyasal Karakterizasyonları

CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de ve farklı tarama hızlarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ölçülen CV grafikleri Şekil 4.41a-d'de yer almaktadır. SSK hücreleri iki özdeş elektrot kullanılarak hazırlanmıştır ve elektrokimyasal testler 1 M H_2SO_4 içerisinde gerçekleştirilmiştir. Farklı potansiyel penceresinde 50 mV/s'de CV eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin 0-1,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduğu ve eğrilerin dikdörtgensel şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri incelendiğinde ise her bir hücrenin akım değerinin tarama hızı ile arttığı görülmektedir. Özellikle CNF/Gd_2O_3-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha ideale yakın dikdörtgensel şekilde olduğu görülmektedir.





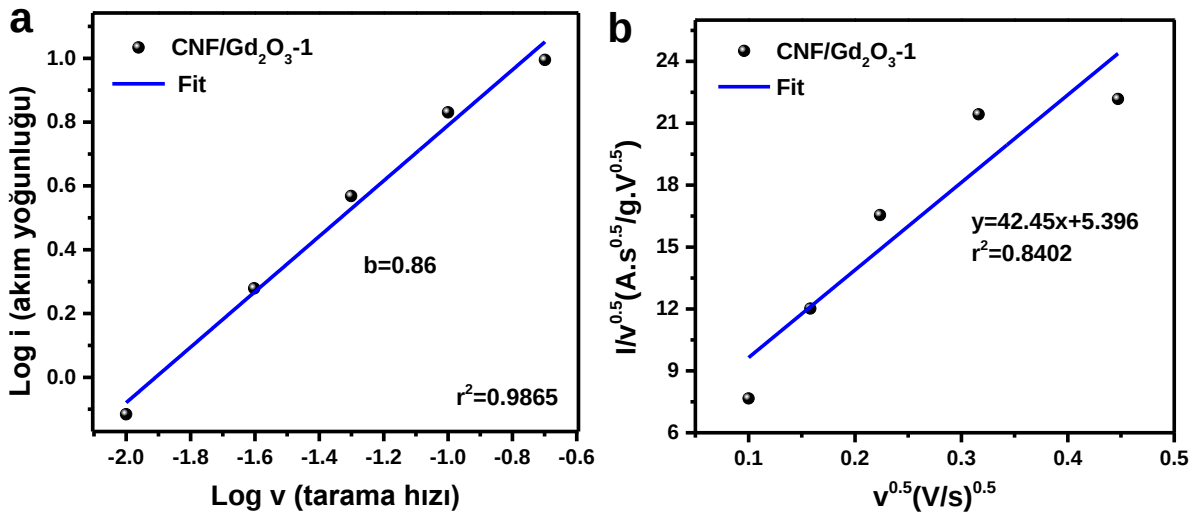
Şekil 4.41: Sırasıyla CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı tarama hızlarında CV grafikleri**.**

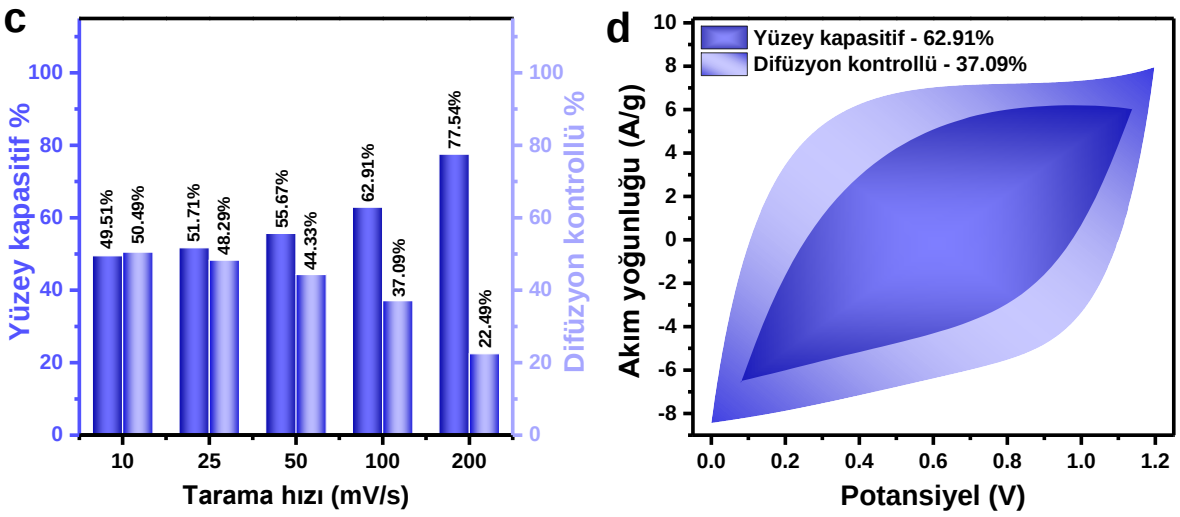
Yukarıdaki verilen ve sulu H_2SO_4 elektroliti ile yapılan CV sonuçlarından CNF'ye Gd_2O_3 katkılanmasının elektrokimyasal özellikler üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Gd_2O_3 varlığının ve heteroatom katkısının yük depolamaya difüzyon kontrollü süreç ile de katkı sağlaması beklenmektedir [76]. Bu nedenle CV eğrisinden yüzey kontrollü ve difüzyon kontrollü yük depolama katkılarının niceliksel olarak incelenmesi, yük depolama kinetiğinin daha iyi anlaşılması için önemli bir adımdır. Kinetik çalışması ve kapsamlı yük depolama mekanizması, iki elektrotlu sistemde tarama hızına bağlı CV eğrileri (Şekil 4.41b) kullanılarak araştırılmıştır. CV testlerindeki akımlar, güç yasasına uygun olarak tarama hızlarıyla doğru orantılıdır. Bu bağlamda, farklı tarama hızlarında (10-200 mVs^{-1}) belirli bir potansiyel aralığında ölçülen CV verilerinden kapasitif ve psödokapasitif katkılar Eşitlik 4.2'deki güç yasası eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir [72]. Şekil 4.42a'da, CNF/Gd_2O_3-1 örneği için 10 mV ile 200 mV arasında değişen tarama hızlarında elde edilen b değeri yaklaşık 0,86 olarak bulunmuştur. b'nin 1'e daha yakın bir değerde olması, yük depolama mekanizmasının büyük oranda yüzey kapasitif düşük oranda ise difüzyon kontrollü bir süreç tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Kapasitans katkı oranına daha derin bir bakış açısı kazandırmak için yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların yüzdesi, Dunn ve diğerleri tarafından verilen Eşitlik 4.4 ve 4.5 kullanılarak niceliksel olarak bulunabilir [78,79]. Bu bağlamda şarj ve deşarj için sabit bir potansiyelde $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ eğrisi Şekil 4.42b'de gösterilmektedir.

Şekil 4.42c'de, Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile hesaplanan yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkıların farklı tarama hızlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Tarama hızı 10 mV/s'den 200 mV/sn'ye yükseldiğinde yüzey kapasitif katkı oranı ~%49,51'den ~%77,54'e çıkmaktadır. Tarama hızı arttıkça elektrotun kapasitif katkısı giderek iyileşmektedir. Tersine, difüzyon kontrollü süreçlerin yavaş reaksiyon kinetik oranı, artan tarama hızıyla birlikte %50,49'dan %22,49'a düştü. Bu azalma, elektrolit iyonlarının daha yüksek tarama hızlarında CNF/Gd_2O_3-1 elektrotunun yüzeyine difüzyonu için sınırlı süreye atfedilir, bu da redoks reaksiyonlarının yük depolamaya katkıda bulunma olasılığını azaltır. Buna göre, CNF/Gd_2O_3-1'in enerji depolama kinetiği kapasitif-sınırlı davranışa aittir, bu da hızlı şarj depolaması ve iyi kapasitans performansı ile sonuçlanır [77]. Yüksek tarama hızlarında difüzyon kontrollü katkının büyük oranda etkinliğini koruduğu söylenebilir.

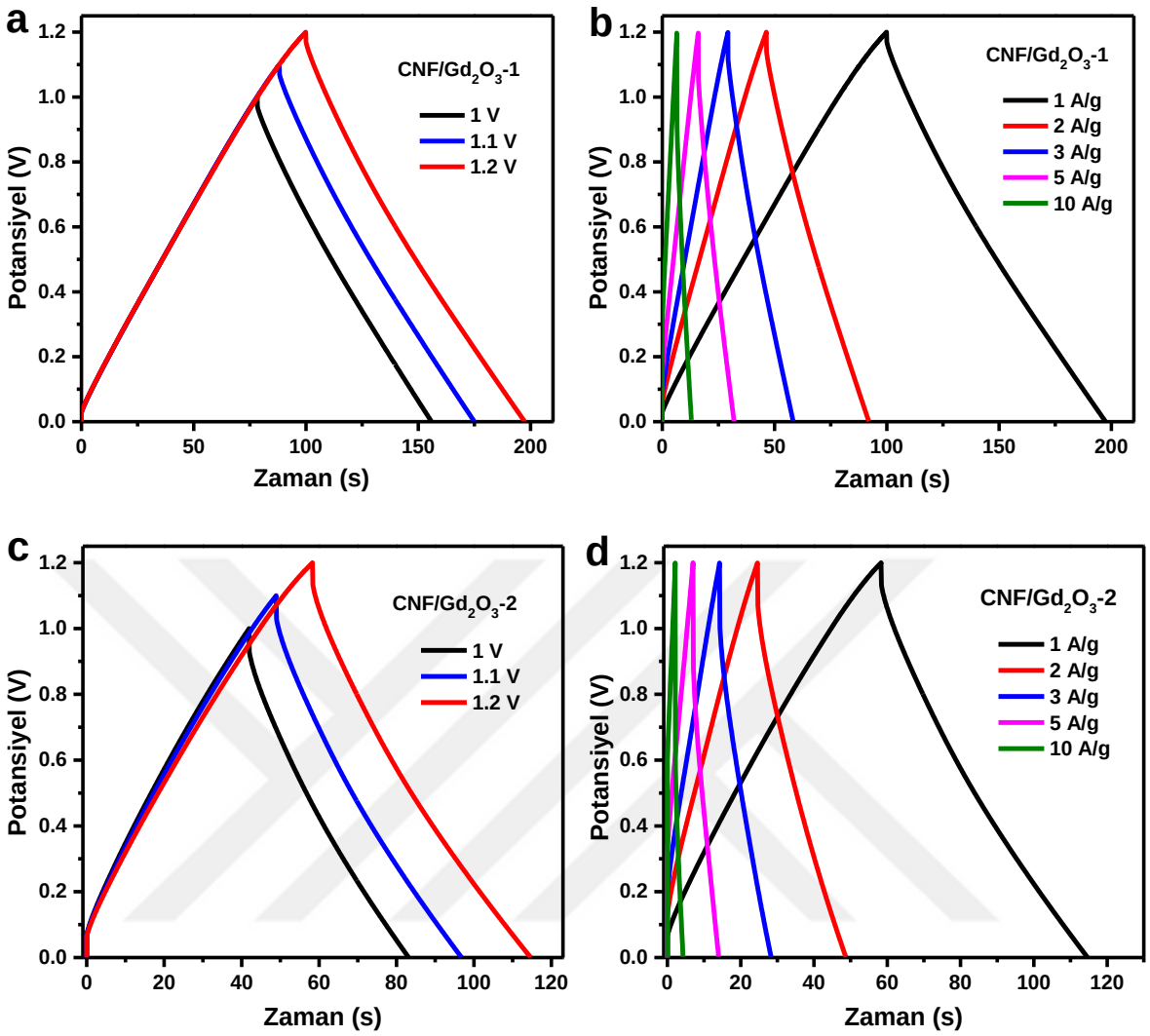
100 mV/s tarama hızında yüzey kapasitif katkı akımını ($k_1 v$) temsil eden koyu mavi alanlar ve difüzyon kontrollü katkı akımını ($k_2 v^{1/2}$) temsil eden açık mavi alanlar Şekil 4.42d'deki CV grafiğinde görülmektedir. Yüzey kapasitif katkı akımını temsil eden koyu mavi renkli bölgenin yüzdesi %62,91 iken difüzyon kontrollü katkı akımını temsil eden açık mavi renkli bölgenin yüzdesi %37,09 olarak hesaplanmıştır. Bu analiz, yük depolamanın daha çok EDLC tarafından kontrol edildiğini ve tüm tarama hızları için kayda değer bir oranda redoks PC tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [80–83].





Şekil 4.42: CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresine ait (a) 0,85 V potansiyelde log $\boldsymbol{i}$ ile log $\boldsymbol{v}$ arasındaki doğrusal grafik, (b) $\boldsymbol{iv}^{-0,5}$ ile $\boldsymbol{v}^{0,5}$ arasındaki doğrusal grafik, (c) farklı tarama hızlarında yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkının histogramları ve (d) 100 mV/s'de yüzey kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı akımı.

CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin farklı potansiyel penceresinde 1 A/g'da ve farklı akım yoğunluklarında 0-1,2 V potansiyel penceresinde ölçülen GCD grafikleri Şekil 4.43a-d'de yer almaktadır. İyi elektrokimyasal aktiviteye sahip hızlı ve tersine çevrilebilir bir mekanizma sergileyen neredeyse simetrik üçgen eğriler elde edilmiştir. Farklı potansiyel penceresinde 1 A/g'da ölçülen GCD eğrileri incelendiğinde her bir hücrenin 0-1,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduğu ve üçgen şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri incelendiğinde ise her bir hücrenin deşarj süresinin akım yoğunluğu ile azaldığı görülmektedir. CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 1 A/g'da 97,4 saniye ile daha uzun bir deşarj süresi sergiledi. Özellikle CNF/Gd_2O_3-1 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresinin diğerlerine göre daha geniş üçgensel alana ve IR düşüşe sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.43: Sırasıyla CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait; (a, c) farklı voltaj aralıklarında ve (b, d) farklı akım yoğunluklarında GCD grafikleri.

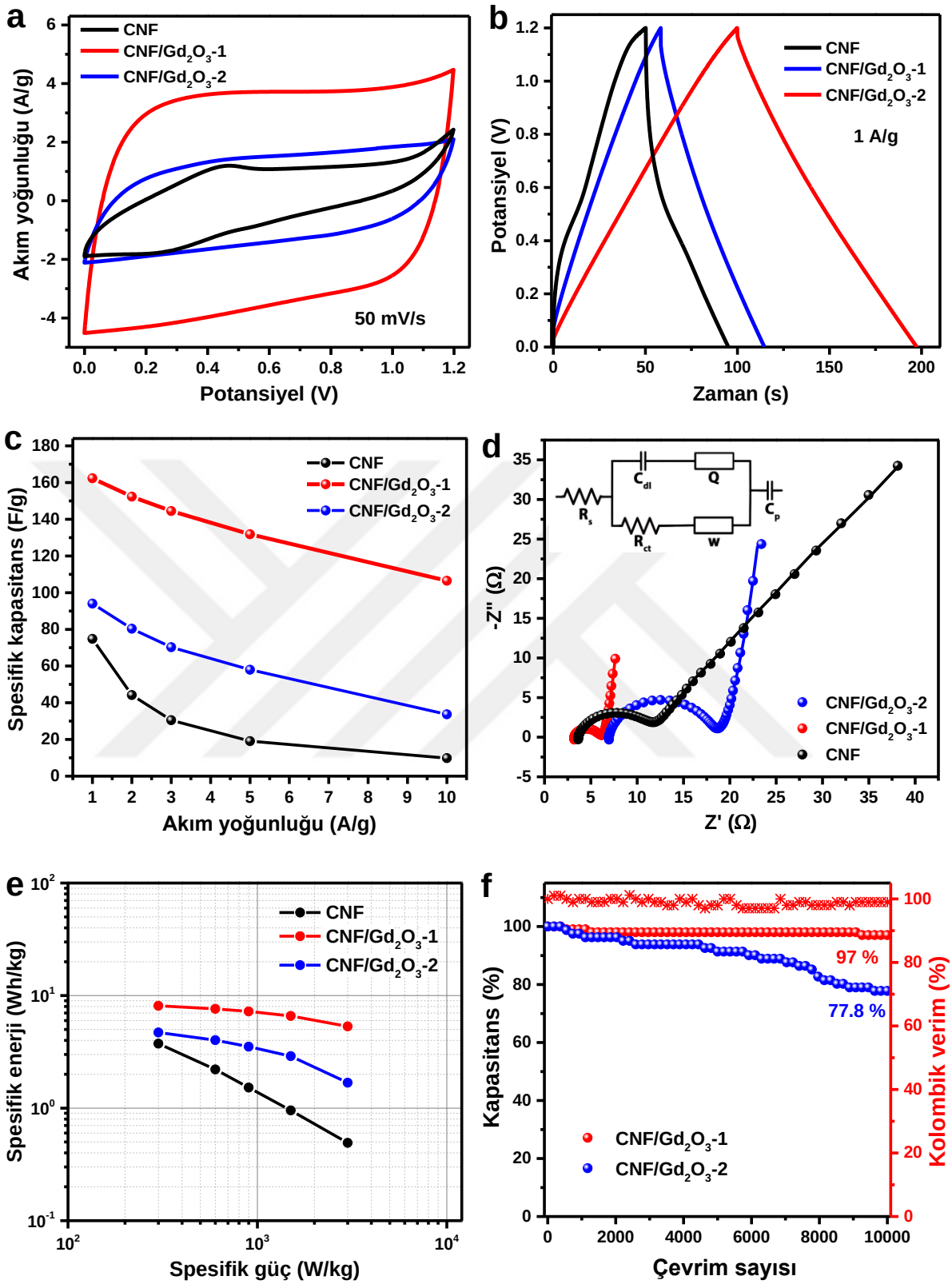
CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin Şekil 4.44a'da gösterilen 100 mV/s'deki karşılaştırmalı CV eğrilerinden anlaşıldığı üzere Gd_2O_3 eklenmesi saf CNF'nin kapasitesinde artışa sebep olmuştur. CNF/Gd_2O_3-1 elektrot kullanılarak hazırlanmış SSK hücresinin en yüksek alana dolayısıyla en yüksek süperkapasitif performansa sahip olduğu görülmektedir.

CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait 1 A/g akım yoğunluğunda ve 0-1,2 V potansiyel penceresinde karşılaştırmalı GCD eğrileri Şekil 4.44b'de gösterilmektedir. CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotlarının hesaplanan spesifik kapasiteleri 1 A/g'da sırasıyla 162,3 ve 94 F/g civarındadır.

CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotlarına ait farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasite grafiği Şekil 4.44c'de gösterilmektedir. CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi akım yoğunluğu 1 A/g'dan 5 A/g'a arttırıldığında kapasitesinin yaklaşık %65'ini korumuştur. CNF'lerin Gd_2O_3 katkısı ile yüksek akım yoğunluklarında bile kapasitesinin büyük bir kısmını koruduğu anlaşılmaktadır. Bu değer literatürde yer alan bazı çalışmalardan, hatta bazı nano boyutlu metal oksit katkılı veya heteroatom katkılı CNF'lerden daha iyi bir performans sergilemiştir [130–132].

Şekil 4.44d'de sentezlenen CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-12 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine Nyquist grafikleri verilmiştir. R_{ct}, düşük frekans bölgesindeki elektrot-elektrolit arayüzünde elektronların ve iyonların karşılaştığı dirençle ilişkili elektrotun yük transfer direncini temsil eder. CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 grafikleri neredeyse dikey çizgiler gösteriyor, bu da elektrotların önemli kapasitif özellikler sergilediğini gösteriyor. Saf CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 SSK'ların R_s ve R_{ct} değerleri sırasıyla yaklaşık (3,65, 7,3) Ω, (3,2, 2,88) Ω ve (6,93, 11,4) Ω idi. Özellikle, CNF/Gd_2O_3-1 bazlı cihaz en düşük seri direnç değerine ve yük transfer direncine sahipti; bu da daha hızlı bir iyon difüzyon hızı ve üstün kapasitans davranışına işaret ederek sonuçta cihazın elektrokimyasal performansını artırdı. EIS sonuçları CV ve GCD sonuçları ile uyumludur ve bütün bu sonuçlar CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin en iyi performansa sahip olduğunu göstermektedir.

GCD grafiklerine dayanarak spesifik enerji ve spesifik güç değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.44e'de Ragone grafiğinde gösterilmiştir. CNF elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin 1 A/g'da yapılan ölçümlerde 300 W/kg spesifik güçteki spesifik enerji değeri 3,74 Wh/kg iken; CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu ile hazırlanan SSK hücresinin spesifik enerji değeri 8,12 Wh/kg'dır. CNF/Gd_2O_3-1 cihazının spesifik enerji değerleri 300 W/kg, 600 W/kg, 900 W/kg, 1500 W/kg ve 3000 W/kg spesifik güçlerde sırasıyla 8,12 Wh/kg, 7,62 Wh/kg, 7,22 Wh/kg, 6,59 Wh/kg ve 5,3 Wh/kg olarak bulunmuştur. CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri Tablo 4.16'de verilmiştir.



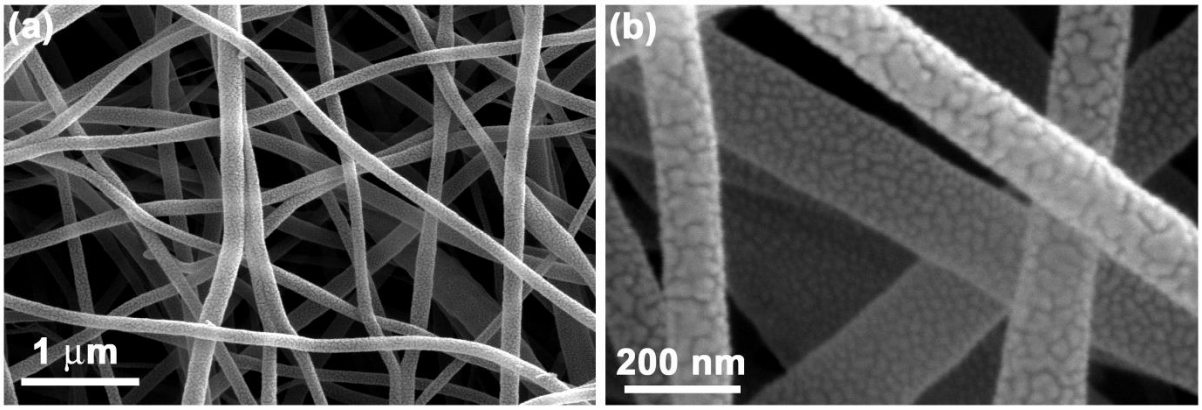
Şekil 4.44: CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait sırasıyla (a) 50 mV/s'de karşılaştırmalı CV, (b) 1 A/g akım yoğunluğunda karşılaştırmalı GCD, (c) akım yoğunluğu ile spesifik kapasite değişim, (d) EIS ve (e) spesifik güç ve spesifik enerji (Ragone plot) grafikleri. (f) CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerine ait çevrim ömrü grafiği.

Şekil 4.44f'de CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücresine ait 1 A/g akım yoğunluğunda çevrim sayısına karşı yüzde kapasite değişim grafikleri verilmiştir. 1 A/g'da 10.000 şarj-deşarj çevrimi yapılmış ve CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücreleri sırasıyla kapasitelerinin %97'sini ve %77,8'ini koruduğu tespit edilmiştir. Bu değerler CNF/Gd_2O_3-1 elektrotunun en yüksek ve iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak CNF/Gd_2O_3-1 elektrotu oldukça yüksek enerji depolama kapasitesine ve döngü kararlılığına sahiptir ve elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar için ideal bir elektrot malzemesidir [85–87].

Tablo 4.16: CNF, CNF/Gd_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-2 elektrotları ile hazırlanan SSK hücrelerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan süperkapasitif enerji depolama değerleri.

Malzeme Kodu		**CNF**		**CNF/Gd_2O_3-1**		**CNF/Gd_2O_3-2**	
Akım yoğunluğu (A/g)	**Spesifik Güç (W/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Kapasite (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**
1	**300**	74,8	3,74	162,3	8,12	94,0	4,70
2	**600**	44,2	2,21	152,3	7,62	80,3	4,02
3	**900**	30,5	1,52	144,5	7,22	70,3	3,51
5	**1500**	19,1	0,95	131,8	6,59	58,0	2,90

CNF/Gd_2O_3-1 elektrotunun stabilitesini ve dayanıklılığını doğrulamak için 10.000 GCD döngüsünden sonra SEM analizi yapıldı. Şekil 4.45, düşük ve yüksek büyütmede 10.000 GCD döngüsünden sonra elektrotun SEM görüntülerini göstermektedir. Orijinal nanolif morfolojisinin genel olarak korunduğu ancak lif yüzeyinde çatlakların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.45: CNF/Gd_2O_3-1 elektrotuna ait 10000 döngü sonrası (a) 1μm ve (b) 200 nm'de SEM görüntüleri.

5. TARTIŞMA

Süperkapasitör, yüksek güç yoğunlukları nedeniyle yeni nesil enerji depolaması için önemli bir cihaz olarak kabul edilmektedir. Karbon bazlı malzemeler, geniş özgül yüzey alanları ve mükemmel elektriksel iletkenlikleri nedeniyle süperkapasitörler için elektrotlar olarak en çok kabul edilen malzemelerdir. Bununla birlikte, genellikle düşük özgül kapasitans değerlerine ve dolayısıyla zayıf enerji yoğunluklarına sahiptirler. Son zamanlarda, geçiş metal oksitleri, enerji yoğunluğunu iyileştirmek için karbon malzemelerle büyük ölçüde entegre edilmiştir. Yüksek elektrik iletkenliği ve spesifik yüzey alanının varlığı nedeniyle, karbon nanolifler, MnO_2, RuO_2 ve V_2O_5 gibi farklı geçiş metal oksitleri ile hibrit süperkapasitör elektrotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [60]. Bu hibrit süperkapasitörler, uzun çevrim ömrü, yüksek hız kapasitesi, yüksek spesifik enerji ve yüksek spesifik güç sağlarlar. Bu nedenle, bu tez çalışmasında esas olarak CNF içerinse metal oksitler oluşturularak ve heteroatom katkılanarak hibrit elektrotlar geliştirilmiş ve süperkapasitörler uygulamaları gerçekleştirilmiştir [51].

Guo ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, çok duvarlı CNT içeren hibrit CNF'ler sırasıyla elektrospin, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri ile üretilmiştir. Bu çalışmada üretilen PAN-CENM ve CNT–PAN-CENM'lerin spesifik yüzey alanları sırasıyla 930 ve 810 m^2/g olarak bulunmuştur. PAN-CENM ve CNT-PAN-CENM'lerin elektrik iletkenliği ise sırasıyla 0,86 S/cm ve 5,32 S/cm olarak ölçülmüştür ve iletkenlikte 6 kat civarında önemli artış gözlenmiştir. CNT–PAN-CENM bazlı elektrot kullanılarak elde edilen elektrikli çift katmanlı kapasitör, 100 mA/g akım yoğunluğunda 310 F/g spesifik kapasiteye sahipken, PAN-CENM bazlı elektrot 169 F/g spesifik kapasiteye sahiptir. Bu çalışma elektrot malzemelerinin spesifik yüzey alanının, süperkapasitörlerin spesifik kapasitansı üzerinde etkili olan tek faktör olmadığını, iyi elektriksel iletkenliğin de spesifik kapasitansı arttırmada önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. Çünkü karbonize edilmiş nanofiberlere katkılanmış CNT'ler, CNF elektrotlardaki yükleri her yüzeyden yük toplayıcıya aktarmak için gelişmiş iletken yollar sağlar. Bu çalışmada geliştirilen hem PAN-CENM hem de CNT-PAN-CENM tabanlı süperkapasitörler çevrimsel olarak dayanıklıdır ve 1000 şarj/deşarj döngüsünden sonra %3'ten daha az kapasite düşüşlerine sahiptir [8].

CNF'ler bazı nano malzemeler ile katkılanarak veya CNF içerisinde bazı nano malzemeler oluşturularak hibrit elektrotlar üretilebilir. Lee ve diğ. MnO_2-Graphene-CNF hibrit elektrotunu hazırlamış ve 0-1 V potansiyel aralığı ve 1 A/g akım yoğunluğunda 156 F/g kapasite ve 10,8 Wh/kg enerji yoğunluğu elde etmiştir [133]. Chakravarty ve diğ. CNF'ye Ag nano parçacığı katkılanmış ve elde ettiği Ag-CNF elektrotunun aynı ölçüm şartlarında kapasitesini 93,4 F/g ve enerji yoğunluğunu 1 Wh/kg olarak bulmuştur [134]. Yu ve diğ. ise yine aynı ölçüm aralığında BO-CNF elektrotunun kapasitesini 192,8 F/g enerji yoğunluğunu 6,2 Wh/L olarak ölçmüştür [135].

ZrO_2, düşük bant aralığı ve oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı sayesinde olağanüstü elektronik özelliklere sahiptir. Ayrıca, yüksek hidrofiliklik ve termal kararlılık nedeniyle ZrO_2, elektrotun elektrokimyasal performansını ve elektrot ıslanabilirliğini önemli ölçüde artırır. Çeşitli enerji depolama sistemleri için potansiyel elektrot malzemesi olarak CNF yapısında ZrO_2 nanopartiküllerinin geliştirilmesi rapor edilmiştir. Örneğin He ve diğ. ZrO_2 nanopartikülünün CNF ile yerinde dekorasyonunun hazırlandığını ve vanadyum redoks akışlı piller için negatif elektrot olarak kullanıldığını bildirmiş ve olağanüstü elektrokimyasal sonuçlar bulmuştur [61]. Li. ve diğ. ZrO_2 nanopartikülleri ile CNF film hazırladı ve Li-sülfür pillerde yeni bir polisülfit konakçısı olarak araştırıldı ve olağanüstü kapasitans ve ultra uzun döngüsel ömür bulundu [136]. Yin ve diğ. boyaya duyarlı güneş pilleri için ZrO_2-CNF kağıdını sunmuş ve önemli sonuçlar bulmuştur [65]. Lee ve diğ. pil uygulaması için ZrO_2 nanoparçacıkları dahil olmak üzere farklı metal oksitlerle gömülü sentezlenen CNF'ler olağanüstü elektrokimyasal özellikleri ve kararlı döngü performans sergiledi [137].

Nb_2O_5, hem sulu hem de organik bazlı elektrolitlere psödokapasitif özellikler katar [138–140]. Bununla birlikte, özellikle ortorombik faza sahip Nb_2O_5'in yalıtım özelliklerinden dolayı enerji depolama cihazlarına tek başına uygulanması kısıtlayıcıdır ve iletken katkı maddeleri, örneğin karbon malzemelerle birlikte kullanılması gerekir. Önceki çalışmalarda bildirildiği gibi kompozit elektrotların kullanımı hem sulu hem de organik elektrolitler için spesifik kapasitans açısından önemli bir kazanç göstermiştir [57,139]. Bu anlamda çevre dostu Nb_2O_5 nanoparçacıkları kullanılarak üstün elektrokimyasal özelliklere sahip karbon-metal kompozit malzemeleri sentezlemek oldukça mümkündür [141,142].

Nadir toprak oksitler, olağanüstü bir 4f elektronik yapıya, önemli manyetik momentlere ve güçlü spin-yörünge bağlantısına sahip olup, çeşitli alanlarda çok yönlülük sağlar [143]. Bu

oksitler iki temel kimyasal süreçten geçer: kimyasal redoks reaksiyonları ve asit-baz işlemleri [144]. Nadir toprak oksitler, başta redoks özellikleri olmak üzere, üstün termal kararlılık, ısıl stabilite, yüksek dielektrik sabiti ve mükemmel fotokatalitik özellikler gibi avantajlı nitelikleri nedeniyle enerji depolama için umut verici elektrot malzemeleri olarak ortaya çıkmıştır [143,145–147]. Wang ve diğerleri. nikel köpük substrat üzerinde hidrotermal yöntem ve ardından tavlama yoluyla Eu_2O_3/Co_3O_4/rGO/NF'yi sentezledi [148]. Sentezlenen Eu_2O_3/Co_3O_4/rGO/NF ile hazırlanan süperkapasitör spesifik bir kapasitans sergiledi. Saravanan ve diğ. gadolinyum oksit-grafen (Gd_2O_3-G) nanokompozit elektrotunun, 10 mV/s tarama hızında 26 F/g spesifik kapasite sergilediğini buldu [147]. Majumder ve diğ. nadir toprak metal oksitlerini poliindol (PIn) matrisine dahil etti, böylece PIn'in elektrokimyasal ve stabilite özelliklerini geliştirdi [149]. Dhanalakshmi ve diğ. hidrotermal yöntemi kullanarak yüksek spesifik kapasite sergileyen gadolinyum/nikel sülfit nanokompozitlerini sentezledi [150]. Aryanrad ve diğ. esnek ve yeşil süperkapasitörlerin geliştirilmesi için gelişmiş bir çözüm oluşturmak üzere Eu_2O_3 nanoçubuklar/RGO bazlı elektrot nanomateryalleri geliştirdi ve 403 F/g'lik spesifik bir kapasiteye ulaştı [151]. Başka bir çalışmada Naderi ve diğ. nadir toprak oksitlerinin, özellikle Eu_2O_3 nanoparçacıklarının psödokapasitörlerde kullanım için uygun adaylar olarak hizmet ettiğini bildirmiştir [152]. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerine göre, Eu_2O_3 NPs-RGO'nun spesifik kapasitesinin 2 mV/s'de 313 F/g ve 2 A/g akım yoğunluğunda 268 F/g olduğu gösterilmiştir.

Ayrıca heteroatom katkılama, karbon nanomalzemelerin kapasitesine de önemli katkı sağlamaktadır ve bu amaçla literatürde birçok farklı heteroatom katkılama kaynağı kullanılmaktadır. Bunlar arasında tiyoüre, son araştırmalarda ortaya konduğu gibi, heteroatom katkılamasına ekonomik ve etkili bir alternatif malzeme olarak öne çıkıyor. Örneğin, Xie ve diğ. heteroatom kaynağı olarak tiyoüreyi ve karbon kaynağı olarak fenolik reçineyi kullandılar. Başarılı bir şekilde N/S katkılı mezogözenekli elektrotu sentezlediler ve N/S-MC-6//N/S-MC-6 cihazı için 0,5 A/g'de 125 F/g'lik spesifik bir kapasitans elde ettiler [103]. Başka bir çalışmada Lei ve diğ. doymuş bir tiyoüre sulu çözeltisinde karbon kaynağı olarak bakteriyel selüloz kullanarak, bir emme-şişme stratejisi kullanarak N/S çift katkılı karbon elyafları (NSCF) üretti. NSCF bazlı hücre, 0,5 A/g'de 80 F/g'lik spesifik bir kapasitans sergiledi [153]. Wang ve diğ. melamin/formaldehit/tiyoüre reçinelerinden gözenekli karbon nano tabakaları oluşturarak ve ardından pirolizi gerçekleştirerek farklı bir yaklaşım benimsedi [122]. N/S ortak katkılı C-MFT-2 hücresi, 1 A/g'de 80 F/g'lik spesifik bir kapasitans gösterdi.

Bu tür çalışmalardan esinlenerek CNF içerisinde metal oksit nanoparçacıkları oluşturuldu ve heteroatom katkılandı. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular hibrit elektrotların 0-1,2 V aralığında elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu gösterdi. En yüksek kapasiteyi ve dolayısıyla spesifik enerji değerini CNF/Nb_2O_5-1 hibrit elektrot ile hazırlanan SSK hücresinin sergilediğini gösterdi. CNF/Nb_2O_5-1 hibrit elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 200 F/g kapasiteye sahiptir ve 300 W/kg spesifik güçte 10 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir. Bu SSK hücresi 10000 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %95,7'sini korumuştur.

Elde edilen sonuçlar, bu hibrit elektrot malzemelerinin kullanıldığı süperkapasitörlerin, yüksek spesifik kapasitansı, yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj/boşaltma kapasitesi ve mükemmel çevrimsel dayanıklılığı mobil cihazlar ve elektrikli araçlar gibi cihazlarda umut verici uygulamalar bulacaklarını göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, CNF içerisinde farklı metal oksitler oluşturuldu ve heteroatomlar katkılandı ve süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanım performansları araştırıldı. İlk olarak farklı metal bileşikleri (asetatları, oksitleri, tuzları) heteroatom katkı kaynağı olan tiyoüre ile birlikte PAN çözeltisine eklendi ve elektrospin işlemi ile elektrospun polimer nanofiberler elde edildi. Elde edilen polimer nanofiberler tüp fırında N_2 atmosferinde iki aşamalı ısıtmaya tabi tutuldu ve karbon nanofiberler elde edildi. Elde edilen CNF'lerin öncelikle yapısal ve morfolojik analizleri XRD, Raman, XPS, SEM, EDX, TEM ve BET teknikleri kullanılarak yapıldı. XRD ve XPS analizleri ile ZrO_2, La_2O_2S, Nb_2O_5, Eu_2O_3 ve Gd_2O_3 nanoparçacıkları içeren heteroatom katkılanmış CNF esaslı hibrit malzemelerin oluşumunu kanıtlandı. SEM, TEM ve elementel haritalama analizleri ile malzemelerin morfolojik özellikleri incelendi. Elektrospin işlemi ile elektrospun nanofiberlerin başarılı bir şekilde üretildiği ve polimer nanofibere ısıl işlem uygulanması, nanoparçacık oluşumu ve heteroatom katkılanması ile fiber yapısının korunduğu tespit edildi. BET analizi ile de malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyutu araştırıldı. CNF/La_2O_2S-1, CNF/Nb_2O_5-1, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-1 hibrit malzemelerinin sırasıyla yaklaşık 428,88 m^2/g, 373,67 m^2/g, 392,52 m^2/g ve 282,88 m^2/g yüzey alanına sahip oldukları ve genellikle mikro gözeneklerin varlığına işaret eden genellikle Tip-I izotermler sergilediği tespit edildi. Buna ek olarak, PSD eğrileri ile mezo gözeneklerin varlığını gösterdi. Sentezlenen CNF/La_2O_2S, CNF/Nb_2O_5, CNF/Eu_2O_3 ve CNF/Gd_2O_3 malzemelerinin hiyerarşik gözenek yapılarına sahip olduğu belirlendi. Analizler sonucu malzemelerin süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanmaya uygun oldukları tespit edildi.

Son olarak, optimize edilmiş CNF/20ZrO_2, CNF/La_2O_2S-1, CNF/Nb_2O_5-1, CNF/Eu_2O_3-1 ve CNF/Gd_2O_3-1 hibrit elektrot malzemeleri SSK hücreleri hazırlanmış ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. CNF/20ZrO_2 hibrit elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 140 F/g kapasiteye sahiptir ve 250 W/kg spesifik güçte 4,86 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir. Bu SSK hücresi 10000 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %82,6'sını korumuştur. CNF/Nb_2O_5-1 hibrit elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 200 F/g kapasiteye sahiptir ve 300 W/kg spesifik güçte 10 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir. Bu SSK hücresi 10.000 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %95,7'sini korumuştur. CNF/La_2O_2S-1 hibrit elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi

147,8 F/g kapasiteye sahiptir ve 300 W/kg spesifik güçte 7,4 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir. Bu SSK hücresi 10000 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %94,6'sını korumuştur. CNF/Eu_2O_3-1 hibrit elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 183,2 F/g kapasiteye sahiptir ve 300 W/kg spesifik güçte 9,15 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir. Bu SSK hücresi 10000 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %94,8'ini korumuştur. CNF/Gd_2O_3-1 hibrit elektrotu ile hazırlanan SSK hücresi 162,3 F/g kapasiteye sahiptir ve 300 W/kg spesifik güçte 8,12 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir. Bu SSK hücresi 10000 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %97'sını korumuştur. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular hibrit elektrotların 0-1,2 V aralığında elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu ve en yüksek kapasiteyi ve dolayısıyla spesifik enerji değerini CNF/Nb_2O_5-1 hibrit elektrot ile hazırlanan SSK hücresinin sergilediğini gösterdi. Elde edilen sonuçlara göre, bu hibrit elektrot malzemeleri, enerji depolama uygulamaları için süperkapasitörlerde yüksek bir kullanım potansiyeli sergilemiştir.

Tez kapsamında üretilen malzemelerin kullanıldığı süperkapasitörün enerji yoğunluğunu arttırmak için asimetrik veya hibrit süperkapasitör uygulamaları gerçekleştirilebilir. Bu malzemeler farklı karbon malzemeler (grafen, CNT, MXene, MBene) ve iletken polimerler ile de kompozit yapılarak elektrokimyasal performansları incelenebilir. Ayrıca üretilen bu malzemeler farklı enerji uygulamalarında (Na-iyon batarya, Li-iyon batarya, vb.) elektrot malzemesi olarak kullanıma uygundur. Bu çalışmada elde edilen birikimlerin ve yapılan yayınların bilim dünyasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] S. Arunachalam, B. Kirubasankar, D. Pan, H. Liu, C. Yan, Z. Guo, S. Angaiah, Research progress in rare earths and their composites based electrode materials for supercapacitors, Green Energy Environ. 5 (2020) 259–273. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.07.021.

[2] U. Kurtan, U. Sahinturk, H. Aydın, D. Dursun, A. Baykal, CoFe Nanoparticles in Carbon Nanofibers as an Electrode for Ultra-Stable Supercapacitor, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 30 (2020) 3608–3616. https://doi.org/10.1007/s10904-020-01524-7.

[3] Y. Liu, J. Zhou, L. Chen, P. Zhang, W. Fu, H. Zhao, Y. Ma, X. Pan, Z. Zhang, W. Han, E. Xie, Highly Flexible Freestanding Porous Carbon Nanofibers for Electrodes Materials of High-Performance All-Carbon Supercapacitors, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 23515–23520. https://doi.org/10.1021/acsami.5b06107.

[4] S. Shin, M.W. Shin, Nickel metal–organic framework (Ni-MOF) derived NiO/C@CNF composite for the application of high performance self-standing supercapacitor electrode, Appl. Surf. Sci. 540 (2021) 148295. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148295.

[5] A.A. Oladipo, N,S co–doped biocarbon for supercapacitor application: Effect of electrolytes concentration and modelling with artificial neural network, Mater. Chem. Phys. 260 (2021) 124129. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124129.

[6] J. Zhao, A.F. Burke, Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation, J. Energy Chem. 59 (2021) 276–291. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013.

[7] J. Liang, H. Zhao, L. Yue, G. Fan, T. Li, S. Lu, G. Chen, S. Gao, A.M. Asiri, X. Sun, Recent advances in electrospun nanofibers for supercapacitors, J. Mater. Chem. A. 8 (2020) 16747–16789. https://doi.org/10.1039/D0TA05100D.

[8] Q. Guo, X. Zhou, X. Li, S. Chen, A. Seema, A. Greiner, H. Hou, Supercapacitors based

on hybrid carbon nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2810–2816. https://doi.org/10.1039/b820170f.

[9] U. Kurtan, H. Aydın, Introducing organic metallic salts to enhance capacitive energy storage of carbon nanofibers, J. Energy Storage. 42 (2021) 103016. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103016.

[10] Y. Zhou, C.H. Wang, W. Lu, L. Dai, Recent Advances in Fiber-Shaped Supercapacitors and Lithium-Ion Batteries, Adv. Mater. 32 (2020) 1–24. https://doi.org/10.1002/adma.201902779.

[11] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E.E. Kwon, Recent advancements in supercapacitor technology, Nano Energy. 52 (2018) 441–473. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013.

[12] S.T. Senthilkumar, Y. Wang, H. Huang, Advances and prospects of fiber supercapacitors, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 20863–20879. https://doi.org/10.1039/C5TA04731E.

[13] X. Li, B. Wei, Supercapacitors based on nanostructured carbon, Nano Energy. 2 (2013) 159–173. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008.

[14] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1597–1614. https://doi.org/10.1039/c3ee44164d.

[15] R. Barik, P.P. Ingole, Challenges and prospects of metal sulfide materials for supercapacitors, Curr. Opin. Electrochem. 21 (2020) 327–334. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.022.

[16] M.-S. Balogun, W. Qiu, W. Wang, P. Fang, X. Lu, Y. Tong, Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 1364–1387. https://doi.org/10.1039/C4TA05565A.

[17] A.M. Saleem, V. Desmaris, P. Enoksson, Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors, J. Nanomater. 2016 (2016) 1–17. https://doi.org/10.1155/2016/1537269.

[18] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, Nat. Mater. 7 (2008) 845–854. https://doi.org/10.1038/nmat2297.

[19] Y. Guo, C. Chen, Y. Wang, Y. Hong, H. Wu, K. Wang, D. Niu, C. Zhang, Q. Zhang, Cu/CuxO@C nanocomposites as efficient electrodes for high-performance supercapacitor devices, Dalt. Trans. 51 (2022) 14551–14556. https://doi.org/10.1039/d2dt02268k.

[20] J. Zhang, D. Zhang, B. Yang, H. Shi, K. Wang, L. Han, S. Wang, Y. Wang, Targeted synthesis of NiS and NiS2 nanoparticles for high−performance hybrid supercapacitor via a facile green solid−phase synthesis route, J. Energy Storage. 32 (2020) 101852. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101852.

[21] S. Li, Y. Ruan, Q. Xie, Morphological modulation of NiCo2Se4 nanotubes through hydrothermal selenization for asymmetric supercapacitor, Electrochim. Acta. 356 (2020) 136837. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136837.

[22] Y. Ouyang, Y. Chen, J. Peng, J. Yang, C. Wu, B. Chang, X. Guo, G. Chen, Z. Luo, X. Wang, Nickel sulfide/activated carbon nanotubes nanocomposites as advanced electrode of high-performance aqueous asymmetric supercapacitors, J. Alloys Compd. 885 (2021) 160979. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160979.

[23] R.K. Sahoo, S. Singh, J.M. Yun, S.H. Kwon, K.H. Kim, Sb2S3 Nanoparticles Anchored or Encapsulated by the Sulfur-Doped Carbon Sheet for High-Performance Supercapacitors, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 33966–33977. https://doi.org/10.1021/acsami.9b11028.

[24] S. Banerjee, B. De, P. Sinha, J. Cherusseri, K.K. Kar, Applications of Supercapacitors, in: K.K. Kar (Ed.), Handb. Nanocomposite Supercapacitor Mater. I Charact., Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 341–350. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_13.

[25] J. Cherusseri, R. Sharma, K.K. Kar, Nanotechnology Advancements on Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite Electrodes for Supercapacitors, in: K.K. Kar, J.K. Pandey, S. Rana (Eds.), Handb. Polym. Nanocomposites. Process. Perform. Appl. Vol. B Carbon Nanotub. Based Polym. Compos., Springer Berlin Heidelberg, Berlin,

Heidelberg, 2015: pp. 479–510. https://doi.org/10.1007/978-3-642-45229-1_22.

[26] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R.K. Singh, K. Maegawa, W.K. Tan, G. Kawamura, K.K. Kar, A. Matsuda, Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion, Mater. Today. 39 (2020) 47–65. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010.

[27] R. Nigam, K.D. Verma, T. Pal, K.K. Kar, Applications of Supercapacitors, in: K.K. Kar (Ed.), Handb. Nanocomposite Supercapacitor Mater. II Perform., Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 463–481. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52359-6_17.

[28] K.V.G. Raghavendra, R. Vinoth, K. Zeb, C.V.V. Muralee Gopi, S. Sambasivam, M.R. Kummara, I.M. Obaidat, H.J. Kim, An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications, J. Energy Storage. 31 (2020) 101652. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101652.

[29] https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-SC-market/ 27055/.

[30] The Global Supercapacitor Market is Facing Unique Challenges in 2016; Market EYE: Maisach-Gernlinden, Germany, 2016..

[31] D.M. Zogbi, Supercapacitors the Myth, the Potential and the Reality, Tech. Notes. (2013).

[32] F. Gonzales, Supercapacitor Technologies and Markets 2016-2026, IDTechEx, London. (2016).

[33] Ahern, C. Market Overview of Supercapacitors, Foresight Science & Technology. http://batteries.foresightst.com/resources/MarketOverviews.

[34] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, Science (80-.). 347 (2015) 1246501. https://doi.org/10.1126/science.1246501.

[35] Maxwell Technologies. 48V Ultra-Capacitor Module. Available online: https://eu.mouser.com/new/maxwell/Maxwell-48V-ultracapacitor/ (accessed on 20

November 2021).

[36] Chao, R. Plug and Play Your Way to Balancing Supercapacitors. 2016. Available online: https://www.electronicproducts.com/Discrete_Semiconductors/Transistors_Diodes/Plug_and_play_your_way_to_balancing_supercapacitors.aspx (accessed on 2 December 2021).

[37] T. Barić, Supercapacitors, cell balancing using resistors, in: 27 Th Int. Sci. Prof. Conf. Maint. Technol., 2017: p. 15.

[38] M. Şahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich, A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments, Energies. 15 (2022) 674. https://doi.org/10.3390/en15030674.

[39] P.J. Hall, E.J. Bain, Energy-storage technologies and electricity generation, Energy Policy. 36 (2008) 4352–4355. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.037.

[40] X. Chen, R. Paul, L. Dai, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, Natl. Sci. Rev. 4 (2017) 453–489. https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009.

[41] X. Zhang, H. Zhang, C. Li, K. Wang, X. Sun, Y. Ma, Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications, RSC Adv. 4 (2014) 45862–45884. https://doi.org/10.1039/c4ra07869a.

[42] A.K. Samantara, S. Ratha, Components of Supercapacitor, in: Mater. Dev. Act. Components a Supercapacitor Background, Present Status Futur. Perspect., Springer Singapore, Singapore, 2018: pp. 11–39. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7263-5_3.

[43] S.K. Simotwo, Polyaniline Based Nanofibers for Energy Storage and Conversion Devices, Drexel University, 2017. https://doi.org/10.17918/etd-7789.

[44] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7484–7539. https://doi.org/10.1039/C5CS00303B.

[45] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, Renew. Sustain. Energy Rev. 58 (2016) 1189–1206.

https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249.

[46] H. Aydın, Ü. Kurtan, B. Üstün, S. Naci, One-pot synthesis of cobalt pyrophosphate nanoparticles combined with mesoporous carbon for asymmetric supercapacitors, Mater. Chem. Phys. 290 (2022) 126392. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126392.

[47] L.J. Deiner, T.L. Reitz, Inkjet and Aerosol Jet Printing of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage, Adv. Eng. Mater. 19 (2017) 1–18. https://doi.org/10.1002/adem.201600878.

[48] S. He, H. Hou, W. Chen, 3D porous and ultralight carbon hybrid nanostructure fabricated from carbon foam covered by monolayer of nitrogen-doped carbon nanotubes for high performance supercapacitors, J. Power Sources. 280 (2015) 678–686. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.159.

[49] J. Yang, X. Duan, W. Guo, D. Li, H. Zhang, W. Zheng, Electrochemical performances investigation of NiS/rGO composite as electrode material for supercapacitors, Nano Energy. 5 (2014) 74–81. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.02.006.

[50] B. Üstün, H. Aydın, S.N. Koç, Ü. Kurtan, Amorphous ZnO@S-doped carbon composite nanofiber for use in asymmetric supercapacitors, Diam. Relat. Mater. 136 (2023) 110048. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110048.

[51] H. Aydın, U. Kurtan, M. Demir, S. Karakuş, Synthesis and Application of a Self-Standing Zirconia-Based Carbon Nanofiber in a Supercapacitor, Energy and Fuels. 36 (2022) 2212–2219. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04208.

[52] B.E. Conway, Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1539–1548. https://doi.org/10.1149/1.2085829.

[53] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, J. Energy Storage. 21 (2019) 801–825. https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010.

[54] I.-H. Kim, K.-B. Kim, Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) A62. https://doi.org/10.1149/1.1359956.

[55] D. Lei, X.D. Li, S. Radhakrishnan, B.S. Kim, Polyaniline decorated salt activated phenolic resin/PAN-based carbon nanofibers with remarkable cycle stability for energy storage applications, Mater. Lett. 333 (2023) 133688. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133688.

[56] X. Yang, J. Zhu, L. Qiu, D. Li, Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayered Graphene Films: Towards the Next Generation of High-Performance Supercapacitors, Adv. Mater. 23 (2011) 2833–2838. https://doi.org/10.1002/adma.201100261.

[57] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, Nano Lett. 8 (2008) 3498–3502. https://doi.org/10.1021/nl802558y.

[58] X.-Q. LI, L. CHANG, S.-L. ZHAO, C.-L. HAO, C.-G. LU, Y.-H. ZHU, Z.-Y. TANG, Research on Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitors, Acta Physico-Chimica Sin. 33 (2017) 130–148. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201609012.

[59] A. Aphale, K. Maisuria, M.K. Mahapatra, A. Santiago, P. Singh, P. Patra, Hybrid Electrodes by In-Situ Integration of Graphene and Carbon-Nanotubes in Polypyrrole for Supercapacitors, Sci. Rep. 5 (2015) 14445. https://doi.org/10.1038/srep14445.

[60] B. De, S. Banerjee, K.D. Verma, T. Pal, P.K. Manna, K.K. Kar, Transition Metal Oxide/Carbon Nanofiber Composites as Electrode Materials for Supercapacitors, in: K.K. Kar (Ed.), Handb. Nanocomposite Supercapacitor Mater. II Perform., Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 201–227. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52359-6_8.

[61] Z. He, M. Li, Y. Li, C. Li, Z. Yi, J. Zhu, L. Dai, W. Meng, H. Zhou, L. Wang, ZrO2 nanoparticle embedded carbon nanofibers by electrospinning technique as advanced negative electrode materials for vanadium redox flow battery, Electrochim. Acta. 309 (2019) 166–176. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.100.

[62] A. Subasri, K. Balakrishnan, E.R. Nagarajan, V. Devadoss, A. Subramania, Development of 2D La(OH)3 /graphene nanohybrid by a facile solvothermal reduction process for high-performance supercapacitors, Electrochim. Acta. 281 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.142.

[63] S. Arunachalam, B. Kirubasankar, V. Murugadoss, D. Vellasamy, S. Angaiah, Facile synthesis of electrostatically anchored Nd(OH) 3 nanorods onto graphene nanosheets as a high capacitance electrode material for supercapacitors, New J. Chem. 42 (2018) 2923–2932. https://doi.org/10.1039/C7NJ04335J.

[64] B. Zhang, Z. Tong, H. Yu, H. Xu, Z. Chen, X. Li, H. Ji, Flexible and high-temperature resistant ZrO2/SiC-based nanofiber membranes for high temperature thermal insulation, J. Alloys Compd. 872 (2021) 159618. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159618.

[65] X. Yin, X. Xie, L. Song, Y. Zhou, P. Du, J. Xiong, The application of highly flexible ZrO2/C nanofiber films to flexible dye-sensitized solar cells, J. Mater. Sci. 52 (2017) 11025–11035. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1287-z.

[66] U. Kurtan, H. Aydın, B. Büyük, U. Şahintürk, M.A. Almessiere, A. Baykal, Freestanding electrospun carbon nanofibers uniformly decorated with bimetallic alloy nanoparticles as supercapacitor electrode, J. Energy Storage. 32 (2020) 101671. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101671.

[67] H.-F. Li, C. Wang, L.-F. Liu, N. Xie, M. Pan, P. Wu, X.-D. Wang, Z. Zeng, S. Deng, G.-P. Dai, Facile one-step synthesis of N-doped carbon nanotubes/N-doped carbon nanofibers hierarchical composites by chemical vapor deposition, J. Nanoparticle Res. 22 (2020) 10. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4726-8.

[68] W. Sun, C. Li, J. Bai, L. Xing, Carbon Nanofibers-Assembled Tungsten Oxide as Unique Hybrid Electrode Materials for High-Performance Symmetric Supercapacitors, Energy and Fuels. 35 (2021) 11572–11579. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01428.

[69] H. Wang, W. Wang, H. Wang, X. Jin, H. Niu, H. Wang, H. Zhou, T. Lin, High Performance Supercapacitor Electrode Materials from Electrospun Carbon Nanofibers in Situ Activated by High Decomposition Temperature Polymer, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 431–439. https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00083.

[70] E. Bilgin Simsek, P. Demircivi, D. Berek, I. Novak, Fabrication of carbon fiber supported zirconium–titanium nanocomposites for efficient photocatalytic decolorization of Orange II dye under visible light irradiation, React. Kinet. Mech. Catal. 124 (2018) 89–99. https://doi.org/10.1007/s11144-017-1320-x.

[71] Y. Mao, H. Duan, B. Xu, L. Zhang, Y. Hu, C. Zhao, Z. Wang, L. Chen, Y. Yang, Lithium storage in nitrogen-rich mesoporous carbon materials, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7950. https://doi.org/10.1039/c2ee21817h.

[72] S. Gharehkhani, S.F. Seyed Shirazi, S. Pilban Jahromi, M. Sookhakian, S. Baradaran, H. Yarmand, A. Ataollahi Oshkour, S.N. Kazi, W.J. Basirun, Spongy nitrogen-doped activated carbonaceous hybrid derived from biomass material/graphene oxide for supercapacitor electrodes, RSC Adv. 5 (2015) 40505–40513. https://doi.org/10.1039/C5RA01525A.

[73] F. Gao, G. Shao, J. Qu, S. Lv, Y. Li, M. Wu, Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes, Electrochim. Acta. 155 (2015) 201–208. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.069.

[74] S. Gao, Y. Chen, H. Fan, X. Wei, C. Hu, H. Luo, L. Qu, Large scale production of biomass-derived n-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 3317–3324. https://doi.org/10.1039/c3ta14281g.

[75] J. Dusza, J. Morgiel, P. Tatarko, V. Puchy, Characterization of interfaces in ZrO2–carbon nanofiber composite, Scr. Mater. 61 (2009) 253–256. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.052.

[76] T. Kshetri, D.T. Tran, T.I. Singh, N.H. Kim, K. Lau, J.H. Lee, Effects of the composition of reduced graphene oxide/carbon nanofiber nanocomposite on charge storage behaviors, Compos. Part B Eng. 178 (2019) 107500. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107500.

[77] Y. Lian, Z. Xu, D. Wang, Y. Bai, C. Ban, J. Zhao, H. Zhang, Nb2O5 quantum dots coated with biomass carbon for ultra-stable lithium-ion supercapacitors, J. Alloys Compd. 850 (2021) 156808. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156808.

[78] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO2 (Anatase) Nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 14925–14931. https://doi.org/10.1021/jp074464w.

[79] B. Üstün, H. Aydın, S.N. Koç, Ü. Kurtan, Thiourea-assisted nitrogen and sulfur dual-doped carbon nanofibers for enhanced supercapacitive energy storage, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 34 (2023) 408. https://doi.org/10.1007/s10854-023-09843-4.

[80] S. Bhoyate, P.K. Kahol, B. Sapkota, S.R. Mishra, F. Perez, R.K. Gupta, Polystyrene activated linear tube carbon nanofiber for durable and high-performance supercapacitors, Surf. Coatings Technol. 345 (2018) 113–122. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.026.

[81] L. Saleh Ghadimi, N. Arsalani, A.G. Tabrizi, A. Mohammadi, I. Ahadzadeh, Novel nanocomposite of MnFe2O4 and nitrogen-doped carbon from polyaniline carbonization as electrode material for symmetric ultra-stable supercapacitor, Electrochim. Acta. 282 (2018) 116–127. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.160.

[82] T. Islam, M.M. Hasan, S.S. Shah, M.R. Karim, F.S. Al-Mubaddel, M.H. Zahir, M.A. Dar, M.D. Hossain, M.A. Aziz, A.J.S. Ahammad, High yield activated porous coal carbon nanosheets from Boropukuria coal mine as supercapacitor material: Investigation of the charge storing mechanism at the interfacial region, J. Energy Storage. 32 (2020) 101908. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101908.

[83] W. Chen, X. Zhang, L.-E. Mo, Y. Zhang, S. Chen, X. Zhang, L. Hu, NiCo2S4 quantum dots with high redox reactivity for hybrid supercapacitors, Chem. Eng. J. 388 (2020) 124109. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124109.

[84] Ü. KURTAN, Carbon Nanofibers Fabricated from Electrospun Nano-sized boron oxide/Polyacrylonitrile Nanofibers as electrode for Supercapacitors, Sak. Univ. J. Sci. 25 (2021) 1180–1188. https://doi.org/10.16984/saufenbilder.877089.

[85] J.-G. Kim, H.-C. Kim, N.D. Kim, M.-S. Khil, N-doped hierarchical porous hollow carbon nanofibers based on PAN/PVP@SAN structure for high performance supercapacitor, Compos. Part B Eng. 186 (2020) 107825. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107825.

[86] R. Yuksel, B. Yarar Kaplan, E. Bicer, A. Yurum, S. Alkan Gursel, H.E. Unalan, All-carbon hybrids for high performance supercapacitors, Int. J. Energy Res. 42 (2018) 3575–3587. https://doi.org/10.1002/er.4103.

[87] Q. Jiang, X. Pang, S. Geng, Y. Zhao, X. Wang, H. Qin, B. Liu, J. Zhou, T. Zhou, Simultaneous cross-linking and pore-forming electrospun carbon nanofibers towards high capacitive performance, Appl. Surf. Sci. 479 (2019) 128–136. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.077.

[88] A.Y. Lee, K. Yang, N.D. Anh, C. Park, S.M. Lee, T.G. Lee, M.S. Jeong, Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction, Appl. Surf. Sci. 536 (2021) 147990. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990.

[89] R. Rabeya, S. Mahalingam, A. Manap, M. Satgunam, M. Akhtaruzzaman, C.H. Chia, Structural defects in graphene quantum dots: A review, Int. J. Quantum Chem. 122 (2022) e26900. https://doi.org/10.1002/qua.26900.

[90] J.P. Paraknowitsch, B. Wienert, Y. Zhang, A. Thomas, Intrinsically Sulfur- and Nitrogen-Co-doped Carbons from Thiazolium Salts, Chem. – A Eur. J. 18 (2012) 15416–15423. https://doi.org/10.1002/chem.201202445.

[91] S. Radhakanth, R. Singhal, In–situ synthesis of MnO dispersed carbon nanofibers as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors, Chem. Eng. Sci. 265 (2023) 118224. https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118224.

[92] M. Shang, J. Zhang, X. Liu, Y. Liu, S. Guo, S. Yu, S. Filatov, X. Yi, N, S self-doped hollow-sphere porous carbon derived from puffball spores for high performance supercapacitors, Appl. Surf. Sci. 542 (2021) 148697. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148697.

[93] R.R. Salunkhe, J. Tang, Y. Kamachi, T. Nakato, J.H. Kim, Y. Yamauchi, Asymmetric Supercapacitors Using 3D Nanoporous Carbon and Cobalt Oxide Electrodes Synthesized from a Single Metal–Organic Framework, ACS Nano. 9 (2015) 6288–6296. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01790.

[94] L. Gao, S. Liu, Q. Dong, C. Hu, J. Qiu, Sulfur & nitrogen co-doped electrospun carbon nanofibers as freestanding electrodes for membrane capacitive deionization, Sep. Purif. Technol. 295 (2022) 121280. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121280.

[95] B. Üstün, H. Aydın, S. Naci Koç, Ü. Kurtan, Electrospun amorphous CoOx/C composite

nanofibers doped with heteroatoms for symmetric supercapacitors, Fuel. 341 (2023) 127735. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127735.

[96] R. Singhal, V. Kalra, Using common salt to impart pseudocapacitive functionalities to carbon nanofibers, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 377–385. https://doi.org/10.1039/C4TA05121A.

[97] S. Deng, C. He, S. Qiu, J. Zhang, X. Wang, Y. Yang, Molten-salt-templated fabrication of N, S co-doped hierarchically porous carbons for high-performance supercapacitors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 10113–10122. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03557-7.

[98] Z. Ling, Z. Wang, M. Zhang, C. Yu, G. Wang, Y. Dong, S. Liu, Y. Wang, J. Qiu, Sustainable Synthesis and Assembly of Biomass-Derived B/N Co-Doped Carbon Nanosheets with Ultrahigh Aspect Ratio for High-Performance Supercapacitors, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 111–119. https://doi.org/10.1002/adfm.201504004.

[99] L. Wang, X. Bi, S. Yang, Partially Single-Crystalline Mesoporous Nb2O5Nanosheets in between Graphene for Ultrafast Sodium Storage, Adv. Mater. 28 (2016) 7672–7679. https://doi.org/10.1002/adma.201601723.

[100] X. Li, X. Du, Y. Li, X. Tian, H. Zheng, X. Li, Flexible and cross-linked N, S co-doped carbon nanofiber nonwovens derived from coal liquefaction residue for high performance supercapacitors, J. Mater. Sci. 57 (2022) 9357–9369. https://doi.org/10.1007/s10853-022-07215-7.

[101] Q. Deng, M. Li, J. Wang, P. Zhang, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, J. Chu, Exploring optoelectronic properties and mechanisms of layered ferroelectric K4Nb6O17 nanocrystalline films and nanolaminas, Sci. Rep. 7 (2017) 1883. https://doi.org/10.1038/s41598-017-01838-6.

[102] V. V Atuchin, I.E. Kalabin, V.G. Kesler, N. V Pervukhina, Nb 3d and O 1s core levels and chemical bonding in niobates, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 142 (2005) 129–134. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.10.003.

[103] Y.-L. Xie, Q.-N. Guo, Improved electrochemical performance of mesoporous carbon via

N/S doping, J. Solid State Electrochem. 26 (2022) 1013–1020. https://doi.org/10.1007/s10008-022-05145-7.

[104] Y. Su, Y. Zhang, X. Zhuang, S. Li, D. Wu, F. Zhang, X. Feng, Low-temperature synthesis of nitrogen/sulfur co-doped three-dimensional graphene frameworks as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, Carbon N. Y. 62 (2013) 296–301. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.067.

[105] Q. Pan, D. Yang, S. Kang, J. Qiu, G. Dong, Regulating Mid-infrared to Visible Fluorescence in Monodispersed Er3+-doped La2O2S (La2O2SO4) Nanocrystals by Phase Modulation, Sci. Rep. 6 (2016) 37141. https://doi.org/10.1038/srep37141.

[106] H. Li, Y. Qiu, S. Yue, R. Xu, X. Guo, Thioacetamide-induced Ce2O2S nanostructures with tunable morphology for supercapacitors in wide pH range, J. Colloid Interface Sci. 611 (2022) 82–92. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.079.

[107] C. Larquet, S. Carenco, Metal Oxysulfides: From Bulk Compounds to Nanomaterials, Front. Chem. 8 (2020). https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00179.

[108] F. Bi, J. Li, G. Gai, X. Dong, Fabrication and Luminescence Properties of La2O2S:Tb3+ Hollow Nanofibers, Russ. J. Phys. Chem. A. 95 (2021) 1418–1423. https://doi.org/10.1134/S0036024421070104.

[109] X. Chen, B. Zhao, Y. Cai, M.O. Tadé, Z. Shao, Amorphous V-O-C composite nanofibers electrospun from solution precursors as binder-and conductive additive-free electrodes for supercapacitors with outstanding performance, Nanoscale. 5 (2013) 12589–12597. https://doi.org/10.1039/c3nr04484j.

[110] X. Sun, C. Li, G. Huang, J. Bai, Preparation of amorphous cobalt/carbon nanofibers composite as binder-free and conductive-free electrode materials for high supercapacitor, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 12448–12457. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7066-4.

[111] D.S. Koktysh, S. Somarajan, W. He, M.A. Harrison, S.A. McGill, J.H. Dickerson, EuS nanocrystals: a novel synthesis for the generation of monodisperse nanocrystals with size-dependent optical properties, Nanotechnology. 21 (2010) 415601.

https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/41/415601.

[112] U. Kurtan, Uniformly Decorated Nanocubes in Carbon Nanofibers for a Supercapacitor with Ultrahigh Cyclability and Stability, J. Electron. Mater. 51 (2022) 5159–5168. https://doi.org/10.1007/s11664-022-09729-x.

[113] M. Yan, H. Zou, H. Zhao, Y. Song, K. Zheng, Y. Sheng, G. Wang, Q. Huo, Fabrication and photoluminescence properties of TiO2:Eu3+ microspheres with tunable structure from solid to core–shell, CrystEngComm. 16 (2014) 9216–9223. https://doi.org/10.1039/C4CE01048E.

[114] S. Kumar, R. Prakash, R.J. Choudhary, D.M. Phase, Structural, XPS and magnetic studies of pulsed laser deposited Fe doped Eu2O3 thin film, Mater. Res. Bull. 70 (2015) 392–396. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.007.

[115] High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.), J. Chem. Educ. 70 (1993) A25. https://doi.org/10.1021/ed070pA25.5.

[116] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, P. Toulhoat, XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds EumXxOy, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 150 (2006) 21–26. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.08.003.

[117] X. Li, L. Zhang, Z. Ding, Y. He, Ultrafine Nd 2 O 3 nanoparticles doped carbon aerogel to immobilize sulfur for high performance lithium–sulfur batteries, J. Electroanal. Chem. 799 (2017) 617–624. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.060.

[118] K. Mamtani, U.S. Ozkan, Heteroatom-Doped Carbon Nanostructures as Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Acidic Media: An Overview, Catal. Letters. 145 (2015) 436–450. https://doi.org/10.1007/s10562-014-1434-y.

[119] N. Hellgren, R.T. Haasch, S. Schmidt, L. Hultman, I. Petrov, Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS, Carbon N. Y. 108 (2016) 242–252. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.017.

[120] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon

on its Electrochemical Performance in Supercapacitors, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 438–447. https://doi.org/10.1002/adfm.200801236.

[121] M. Chen, W. Wang, X. Liang, S. Gong, J. Liu, Q. Wang, S. Guo, H. Yang, Sulfur/Oxygen Codoped Porous Hard Carbon Microspheres for High-Performance Potassium-Ion Batteries, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1800171. https://doi.org/10.1002/aenm.201800171.

[122] M. Wang, H. Liu, D.D. Zhai, X.Y. Chen, Z.J. Zhang, In-situ synthesis of highly nitrogen, sulfur co-doped carbon nanosheets from melamine-formaldehyde-thiourea resin with improved cycling stability and energy density for supercapacitors, J. Power Sources. 416 (2019) 79–88. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.092.

[123] J.P. Baltrus, M.J. Keller, Rare earth oxides Eu2O3 and Nd2O3 analyzed by XPS, Surf. Sci. Spectra. 26 (2019) 14001. https://doi.org/10.1116/1.5085768.

[124] D. Kim, R. Kim, S. Il Ahn, E.D. Jeong, J.-C. Park, Color-tunable smectite : Eu(L) 2 (L = Phen, Bpy) hybrid materials from red to blue: internal bond rotation and reduction by hydrazine, RSC Adv. 6 (2016) 76524–76532. https://doi.org/10.1039/C6RA14494B.

[125] W.-D. Schneider, C. Laubschat, I. Nowik, G. Kaindl, Shake-up excitations and core-hole screening in Eu systems, Phys. Rev. B. 24 (1981) 5422–5425. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.5422.

[126] M.C. De Siena, A.G. Rachkov, R. Fainblat, D. James, S.E. Creutz, S.L. Stoll, D.R. Gamelin, Using Redox Titrations to Probe the Role of Trivalent Impurity Ions in the Ferromagnetism of Colloidal EuS Nanocrystals, Chem. Mater. 32 (2020) 8633–8640. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03020.

[127] F. Whba, F. Mohamed, N.R.A. Md Rosli, I. Abdul Rahman, M.I. Idris, The crystalline structure of gadolinium oxide nanoparticles (Gd2O3-NPs) synthesized at different temperatures via X-ray diffraction (XRD) technique, Radiat. Phys. Chem. 179 (2021) 109212. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109212.

[128] S. Majeed, S.A. Shivashankar, Rapid, microwave-assisted synthesis of Gd2O3 and Eu:Gd2O3 nanocrystals: Characterization, magnetic, optical and biological studies, J.

Mater. Chem. B. 2 (2014) 5585–5593. https://doi.org/10.1039/c4tb00763h.

[129] D. Zhang, L. Zheng, Y. Ma, L. Lei, Q. Li, Y. Li, H. Luo, H. Feng, Y. Hao, Synthesis of nitrogen- and sulfur-codoped 3D cubic-ordered mesoporous carbon with superior performance in supercapacitors, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 2657–2665. https://doi.org/10.1021/am405128j.

[130] H. Nie, K. Mi, L. Song, X. Zheng, Nitrogen-doped hierarchical porous CNF derived from fibrous structured hollow ZIF-8 for a high-performance supercapacitor electrode, RSC Adv. 9 (2019) 40636–40641. https://doi.org/10.1039/c9ra07846k.

[131] Y. Wu, F. Ran, Vanadium nitride quantum dot/nitrogen-doped microporous carbon nanofibers electrode for high-performance supercapacitors, J. Power Sources. 344 (2017) 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.095.

[132] Z. Li, J. Bu, C. Zhang, L. Cheng, D. Pan, Z. Chen, M. Wu, Electrospun carbon nanofibers embedded with MOF-derived N-doped porous carbon and ZnO quantum dots for asymmetric flexible supercapacitors, New J. Chem. 45 (2021) 10672–10682. https://doi.org/10.1039/d1nj01369f.

[133] D.G. Lee, Y.A. Kim, B.H. Kim, Capacitive properties of hierarchically structured carbon nanofiber/graphene/MnO2 hybrid electrode with nitrogen and oxygen heteroatoms, Carbon N. Y. 107 (2016) 783–791. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.093.

[134] A. Chakravarty, S. Maiti, S. Mahanty, G. De, Green Synthesis of Electrospun Porous Carbon Nanofibers from Sucrose and Doping of Ag Nanoparticle with Improved Electrical and Electrochemical Properties, ChemistrySelect. 2 (2017) 2265–2276. https://doi.org/10.1002/slct.201601920.

[135] Z.Y. Yu, L.F. Chen, L.T. Song, Y.W. Zhu, H.X. Ji, S.H. Yu, Free-standing boron and oxygen co-doped carbon nanofiber films for large volumetric capacitance and high rate capability supercapacitors, Nano Energy. 15 (2015) 235–243. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.017.

[136] Y. Li, J. Zhu, R. Shi, M. Dirican, P. Zhu, C. Yan, H. Jia, J. Zang, J. He, X. Zhang, Ultrafine and polar ZrO2-inlaid porous nitrogen-doped carbon nanofiber as efficient

polysulfide absorbent for high-performance lithium-sulfur batteries with long lifespan, Chem. Eng. J. 349 (2018) 376–387. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.074.

[137] J.P. Lee, S. Choi, S. Cho, W.J. Song, S. Park, Fabrication of carbon nanofibers decorated with various kinds of metal oxides for battery applications, Energies. 14 (2021) 1353. https://doi.org/10.3390/en14051353.

[138] E. Lim, C. Jo, M.S. Kim, M. Kim, J. Chun, H. Kim, J. Park, K.C. Roh, K. Kang, S. Yoon, J. Lee, Hybrid Supercapacitors: High-Performance Sodium-Ion Hybrid Supercapacitor Based on Nb 2 O 5 @Carbon Core–Shell Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide Nanocomposites (Adv. Funct. Mater. 21/2016), Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 3553–3553. https://doi.org/10.1002/adfm.201670130.

[139] R. Vicentini, R. Beraldo, J.P. Aguiar, F.E. Oliveira, F.C. Rufino, D.R.G. Larrude, L.M. Da Silva, H. Zanin, Niobium pentoxide nanoparticles decorated graphene as electrode material in aqueous-based supercapacitors: Accurate determination of the working voltage window and the analysis of the distributed capacitance in the time domain, J. Energy Storage. 44 (2021) 103371. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103371.

[140] G. Yang, X. Zhao, F. Liao, Q. Cheng, L. Mao, H. Fa, L. Chen, Recent progress and applications of niobium-based nanomaterials and their composites for supercapacitors and hybrid ion capacitors, Sustain. Energy Fuels. 5 (2021) 3039–3083. https://doi.org/10.1039/D1SE00397F.

[141] R. Vicentini, W. Nunes, B.G.A. Freitas, L.M. Da Silva, D.M. Soares, R. Cesar, C.B. Rodella, H. Zanin, Niobium pentoxide nanoparticles @ multi-walled carbon nanotubes and activated carbon composite material as electrodes for electrochemical capacitors, Energy Storage Mater. 22 (2019) 311–322. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.007.

[142] R. Vicentini, D.M. Soares, W. Nunes, B. Freitas, L. Costa, L.M. Da Silva, H. Zanin, Core-niobium pentoxide carbon-shell nanoparticles decorating multiwalled carbon nanotubes as electrode for electrochemical capacitors, J. Power Sources. 434 (2019) 226737. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226737.

[143] A.K. Thakur, R.B. Choudhary, M. Majumder, M. Majhi, Fairly improved pseudocapacitance of PTP/PANI/TiO2 nanohybrid composite electrode material for

supercapacitor applications, Ionics (Kiel). 24 (2018) 257–268. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2183-x.

[144] H.R. Naderi, M.R. Ganjali, A.S. Dezfuli, P. Norouzi, Sonochemical preparation of a ytterbium oxide/reduced graphene oxide nanocomposite for supercapacitors with enhanced capacitive performance, RSC Adv. 6 (2016) 51211–51220. https://doi.org/10.1039/c6ra02943d.

[145] S. Wang, Z. Huang, J. Wang, Y. Li, Z. Tan, Thermal stability of several polyaniline/rare earth oxide composites (I): Polyaniline/CeO2 composites, J. Therm. Anal. Calorim. 107 (2012) 1199–1203. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1777-1.

[146] M.P. Singh, C.S. Thakur, K. Shalini, S. Banerjee, N. Bhat, S.A. Shivashankar, Structural, optical, and electrical characterization of gadolinium oxide films deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, J. Appl. Phys. 96 (2004) 5631–5637. https://doi.org/10.1063/1.1801157.

[147] T. Saravanan, P. Anandan, M. Shanmugam, T. Jayakumari, M. Arivanandhan, M. Azhagurajan, Y. Hayakawa, R. Jayavel, Impact of graphene on the enhancement of electrochemical and photocatalytic performance of Gd2O3 - Graphene nanocomposites, Solid State Sci. 83 (2018) 171–180. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.014.

[148] S. Wang, S. Lu, W. Xu, S. Li, J. Meng, Y. Xin, Fabrication of a composite material of Gd2O3{,} Co3O4 and graphene on nickel foam for high-stability supercapacitors, New J. Chem. 46 (2022) 12184–12195. https://doi.org/10.1039/D2NJ02188A.

[149] M. Majumder, R.B. Choudhary, A.K. Thakur, C.S. Rout, G. Gupta, Rare earth metal oxide (RE 2 O 3 ; RE = Nd, Gd, and Yb) incorporated polyindole composites: gravimetric and volumetric capacitive performance for supercapacitor applications, New J. Chem. 42 (2018) 5295–5308. https://doi.org/10.1039/C8NJ00221E.

[150] S.D.A. Mathi, V. V Muthuraj, N.P.S. Karuthapandian, Mesoporous - Gd 2 O 3 / NiS 2 microspheres : a novel electrode for energy storage applications, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 3119–3129. https://doi.org/10.1007/s10854-020-02858-1.

[151] P. Aryanrad, H.R. Naderi, E. Kohan, M.R. Ganjali, M. Baghernejad, A. Shiralizadeh Dezfuli, Europium oxide nanorod-reduced graphene oxide nanocomposites towards supercapacitors, RSC Adv. 10 (2020) 17543–17551. https://doi.org/10.1039/C9RA11012G.

[152] H.R. Naderi, M.R. Ganjali, A.S. Dezfuli, High-performance supercapacitor based on reduced graphene oxide decorated with europium oxide nanoparticles, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 3035–3044. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8234-2.

[153] W. Lei, H. Zhang, D. Liu, L. Lin, Fabrication of nitrogen and sulfur co-doped carbon nanofibers with three-dimensional architecture for high performance supercapacitors, Appl. Surf. Sci. 495 (2019) 143572. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143572.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Hamide Aydın

ORİJİNALLİK RAPORU

%9	%6	%4	%3
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
2	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
3	www.olcumbilim.org İnternet Kaynağı	<%1
4	openaccess.city.ac.uk İnternet Kaynağı	<%1
5	www.cityu.edu.hk İnternet Kaynağı	<%1
6	acikarsiv.ankara.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
7	acikerisim.kirklareli.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
8	eprints.whiterose.ac.uk İnternet Kaynağı	<%1
9	dspace.ankara.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Hamide AYDIN
(İmza)