T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENERJİ YOĞUNLUĞU YÜKSEK SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN KARBON NANOFİBER YAPILARIN GELİŞTİRİLMESİ

Burcu ÜSTÜN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ümran KURTAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, [2.06.2022] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı]nda [Yüksek Lisans tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Prof. Dr.] Serkan Naci KOÇ(Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] Solmaz AKMAZ
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Doç. Dr.] Elçin YILMAZ
[Yıldız Teknik Üniversitesi]
[Kimya-Metalurji Fakültesi]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 36063 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi birikimine, samimiyetine ve hoşgörüsüne hayran olduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde yaşadığım bütün zorluklarda beni öz kızından ayırmayan ve bu özenle yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Serkan Naci Koç'a teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için deneysel çalışmalarıma ışık tutan, bilgi ve deneyimlerini her ihtiyacım olduğunda yardımcı olan diğer danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ümran Kurtan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında kendi deneylerinden daha çok benimle ilgilenip bildiği her şeyi içtenlikle öğretmeyi amaç edinmiş aynı laboratuvarı paylaştığım çalışma arkadaşım Hamide Aydın'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No:36063) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek vermiş, aldığım her kararda arkamda durdukları gibi akademik olarak gerçekleştireceğim bu hayalimde de bende desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Haziran 2022 Burcu ÜSTÜN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. ENERJİ VE ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ 4
2.2. SÜPERKAPASİTÖR 5
2.3. SÜPERKAPASİTÖR ÇEŞİTLERİ 7
2.3.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC) 8
2.3.2. Psödokapasitörler (PC) 11
2.3.3. Hibrit Süperkapasitörler 12
2.4. SÜPERKAPASİTÖRLERDE KULLANILAN ELEKTROT MALZEMELERİ 14
2.4.1. Metal oksitler 15
2.4.2. İletken Polimerler 16
2.4.3. Karbon Esaslı Malzemeler 18
2.4.3.1. Aktif Karbon 18
2.4.3.2. Grafen 19
2.4.3.3. Karbon Nanotüp (CNT) 20
2.4.3.4. Karbon Nanofiber (CNF) 22
2.5. KARBON NANOFİBERLERİN SÜPERKAPASİTÖRLERDE ELEKTROT OLARAK KULLANIMI 23
2.5.1. Karbon Nanofiber Sentez Yöntemleri 23
2.5.1.1. Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) 23
2.5.1.2. Elektrospin Yöntemi 24
2.5.2. Karbon Nanofiberlerin Geliştirilmesine Yönelik Çalışmalar 28

2.5.2.1. İnorganik Yapıların Kullanımı *29*
2.5.2.2. Organik Yapıların Kullanımı *30*
3. MALZEME VE YÖNTEM **34**
3.1. MALZEME VE KİMYASALLAR 34
3.2. YAPISAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 34
3.2.1. Raman Spektroskopisi 34
3.2.2. Elektron Kırınımı 34
3.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX *35*
3.2.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) *35*
3.2.3. X-ışını Fotoelektron Spektrometre (XPS) 35
3.2.4. Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı (BET) 36
3.3. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 37
3.3.1. Döngüsel Voltametri (CV) 37
3.3.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) 39
3.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 42
3.4. KARBON NANOFİBERLERİN SENTEZİ 42
3.4.1. PAN/PMMA/Tiyoüre Esaslı Polimerik Nanofiberlerin Sentezi 42
3.4.2. Polimerik Nanofiberlere Termal İşlemlerin Uygulanması 43
4. BULGULAR **44**
4.1. KARBON NANOFİBERLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU 44
4.1.1. Raman Spektroskopisi 44
4.1.2. SEM ve TEM Analizi 45
4.1.3. XPS Analizi 49
4.1.4. Yüzey Alanı ve Boyut Dağılımı Analizleri 51
4.2.KARBON NANOFİBERLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU 54
4.2.1. Üç Elektrotlu Sistemde Elektrokimyasal Performans 54
4.2.2. Simetrik Ölçüm Sonuçları (Süperkapasitör Hücre) 61
5. TARTIŞMA VE SONUÇ **68**
KAYNAKLAR **71**
EKLER **86**
ÖZGEÇMİŞ **87**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması[12] 5

Şekil 2.2. Ragone Diyagramı[5] 6

Şekil 2.3. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve elektrot malzemeleri [15] 7

Şekil 2.4. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörün (EDLC) çalışma prensibi [18] 8

Şekil 2.5. Bir EDLC tip süperkapasitörüne ait şarj ve deşarj mekanizması[21] 9

Şekil 2.6. EDLC modelleri (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, ve (c) Stern modeli [15] 11

Şekil 2.7. Bir psödokapasitörün çalışma prensibi [18] 12

Şekil 2.8. Hibrit süperkapasitör çalışma mekanizması [18] 13

Şekil 2.9. Nano gözenek boyutları 18

Şekil 2.10. Tek duvarlı bir CNT (SWCNT) ve çok duvarlı CNT'ler (MWCNT'ler) 21

Şekil 2.11. Katalitik kimyasal buhar biriktirme ile hazırlanan CNF'nin şematik gösterimi [56] 24

Şekil 2.12. Fiber üretimi için kullanılan elektrospin yöntemi 25

Şekil 2.13. Stabilizasyon ve karbonizasyon termal işlm için kullanılan tüp fırın 27

Şekil 2.14.PAN polimerinin (a) stabilizasyon ve (b) karbonizasyon esnasında geçirdiği kimyasal reaksiyonlar[62] 28

Şekil 2.15. PAN polimerinden CNF oluşum aşamaları 29

Şekil 3.1. GAMRY Reference 3000 38

Şekil 3.2. Üç Elektrot Çalışma Prensibi 38

Şekil 3.3. Batarya analiz cihazı 40

Şekil 3.4. (a) Elektronik Pil Kapama Cihazı ve (b) SC hücre dizaynının gösterimi 41

Şekil 3.5. PAN /PMMA/Tiyoüre esaslı karbon nanofiberin üretim şeması 43

Şekil 4.1: CNF'lerin RAMAN Spektroskopisi 44

Şekil 4.2. (a) CNF, (b) N/S-CNF2.5 ve (c) N/S-CNF10 ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumu 46

Şekil 4.3. N/S-CNF5'in (a-b) düşük çözünürlükteki ki SEM görüntüsü, (c-d) N/S-CNF5'in TEM görüntüsü 47

Şekil 4.4. (a) EDX grafiği ve (b-e) N/S-CNF5'in karbon, azot, oksijen ve kükürt elementleri için EDX haritalandırması 48

Şekil 4.5. (a) N/S-CNF5'in XPS spektrumu, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) N 1s ve (e) S 2p spektrumları. 50

Şekil 4.6. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'nun N2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 52

Şekil 4.7.CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'nun BJH modeli ile elde edilmiş gözenek boyutu dağılımları 53

Şekil 4.8. Üç elektrot ölçüm sonucu: (a) 100 mV/s'de CV eğrileri, (b) 1 A/g'de GCD eğrileri, farklı (c) akım yoğunluklarında kütleye bağlı spesifik kapasitans ve (d) farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans. 55

Şekil 4.9. (a) N/S-CNF5'in Farklı tarama hızlarında CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında N/S-CNF5'in GCD eğrileri, (c) farklı potansiyellerde log i ile log v arasındaki doğrusal çizim, (d) farklı sabit potansiyellerde b-değerleri, (e) $iv^{-0.5}$ ile $v^{0.5}$ arasında çizilen doğrusal grafik, (f) N/S-CNF5'e ait farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü kapasitans katkısının histogramları 60

Şekil 4.10. 10 mV/s'de N/S-CNF5'in kapasitif ve difüzyon kontrollü kapasitans grafiği 61

Şekil 4.11. CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5'in simetrik buton süperkapasitör hücrelerinin performansları (a) 10 mV/s'de karşılaştırmalı CV eğrisi, (b) 10 ile 200 mV/s arasında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitansları, (c) 1 A/g'da farklı akım yoğunlukğunda GCD eğrileri, (d) farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri, (e) N/S-CNF5//N/S-CNF5'nin, 1 ile 5 A/g arasında çeşitli akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri ve (f) EİS ölçümü 64

Şekil 4.12. 1 A/g'de 30 000 çevrim sonunda N/S-CNF5//N/S-CNF5 süper kapasitörünün yüzda kapasitans değişimi 65

Şekil 4.13. CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5 süperkapasitörlerinin Ragone grafiği 66

Şekil 4.14. Süperkapasitör cihazı ile Led lambanın yakılması 67

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. XPS pik analizinden elde edilen element bileşiminin özeti. 51

Tablo 4.2. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 elektrotlarının BET spesifik yüzey alanı ve gözenek parametreleri 54

Tablo 4.3. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 elektrotlarının farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri 57

Tablo 4.4. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'nin farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri 57

Tablo 4.5. Literatürdeki bazı heteroatom katkılı karbon elektrotların enerji depolama parametrelerinin karşılaştırılması 63

Tablo 4.6. Farklı akım yoğunluklarında hesaplanan CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5 hücrelerinin süperkapasitif enerji depolama değerleri 67

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Cs	: Spesifik Kapasitans
I	: Akım
Δt	: Deşarj Süresi
ΔV	: Potansiyel/Voltaj
m	: Kütle
Z	: Empedans
Z'	: Gerçek Empedans
Z"	: Sanal Empedans
f	: Frekans
C	: Kapasite
E	: Enerji Yoğunluğu
P	: Güç Yoğunluğu
i	: Akım
v	: Tarama Hızı
a ve b	: Değişken Parametreler
k_1 ve k_2	: Sabitler

Kısaltmalar	Açıklama
Li	: Lityum
LİB	: Lityum-iyon pili
LAB	: Lityum-asit pili
LSB	: Lityum-kükürt pili
NİB	: Sodyum-iyon pili
SC	: Süperkapasitör
PAN	: Poliakrilonitril
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PC	: Psödokapasitör
EDLC	: Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
MO_X	: Metal Oksit
AK	: Aktif Karbon
CNT	: Karbon Nanotüp
CNF	: Karbon Nanofiber
IP	: İletken Polimer
CVD	: Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
N_2	: Azot Gazı
Ar	: Argon Gazı
DMF	: Dimetilformamid

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu

XPS : X-ışını Fotoelektron Spekturumu

BET : Brunaver-Emment-Teller Yüzey Alanı

BJH : Barret-Joyner-Halenda modeli

CV : Döngüsel Voltametri

GCD : Galvonastatik Şarj-deşarj

EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

EDX : Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENERJİ YOĞUNLUĞU YÜKSEK SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN KARBON NANOFİBER YAPILARIN GELİŞTİRİLMESİ

Burcu ÜSTÜN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

II. Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ümran KURTAN

Bu tez çalışmasında, yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler için özellikleri geliştirilmiş karbon nanofiber elektrotlar üretilmiştir. Bu amaçla poliakrilonitril (PAN) polimerine yüksek gözeneklilik için polimetilmetakrilat (PMMA) ve heteroatom (azot ve kükürt) katkısı için ise tiyoüreden yararlanılmıştır. PAN, PMMA ve tiyoüre çözeltisinden ilk olarak elektrospin ile polimerik nanofiberler elde edilmiş ve daha sonra polimerik nanofiberlerden termal işlem ile gözenek ve heteroatom katkılı karbon nanofiberler (N/S-CNF) üretilmiştir. Elektrotların optimizasyonu, PAN'a göre ağırlıkça farklı yüzdelerde tiyoüre kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen CNF'ler SEM, EDX, TEM, BET ve XPS ile detaylı

karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve impedans spektropisi (EIS) ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulgulara göre PAN/PMMA polimer çözeltisine PAN'a göre ağırlıkça % 5 tiyoüre ilavesi ile elde edilen elektrodun (N/S-CNF5) yüksek spesifik yüzey alanına (144,2 m^2/g), yüksek mezo gözenek hacmine (0,276 cm^3/g) ve yüksek heteroatom miktarına (% 9,42-N ve % 0,44-S) sahip olduğu görülmüştür. N/S-CNF5 elektrodu 6 M KOH elektroliti ile 10 mV/s tarama hızında 225 F/g ve 1 A/g akım yoğunluğunda 312 F/g'lık yüksek spesifik kapasitans sergilemiştir. N/S-CNF5 elektrodunun Dunn metodu ile 10 mV/s'de kinetik çalışması yapılmış ve kapasitenin % 20,5'i heteroatom katkısından kaynaklanan psödokapasitif davranış ve % 79,5'i ise karbon iskeletinden kaynaklanan EDLC davranışı göstermiştir. N/S-CNF5 elektrodu kullanılarak hazırlanan simetrik süperkapasitör hücresi (N/S-CNF5//N/S-CNF5) 1 A/g akım yoğunluğunda yüksek bir spesifik kapasitans (160 F/g) ve 250 W/kg spesifik güç yoğunluğunda yüksek bir spesifik enerji (5,5 Wh/kg) göstermiştir. Ayrıca süperkapasitör hücrenin 1 A/g'da 30.000 galvanostatik şarj/deşarj çevrim döngüsünden sonra bile spesifik kapasitansının %78,8'ünü koruduğu tespit edilmiştir.

Haziran 2022, 105 sayfa.

Anahtar kelimeler: Enerji depolama; Süperkapasitör; Karbon nanofiber; Heteroatom Katkı

SUMMARY

Ph.D. THESIS

THE DEVELOPMENT OF CARBON NANOFIBER STRUCTURES FOR HİGH ENERGY DENSİTY SUPERCAPACITORS

Burcu ÜSTÜN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

Co-Supervisor : Dr. Ümran KURTAN

In this thesis, carbon nanofiber electrodes with improved properties were produced for supercapacitors with high energy density. For this purpose, polymethylmethacrylate (PMMA) for high porosity and thiourea for heteroatom (nitrogen and sulfur) contribution to polyacrylonitrile (PAN) polymer were used. Firstly, polymeric nanofibers were obtained from PAN, PMMA and thiourea solution by electrospinning, and then pore and heteroatom doped carbon nanofibers (N/S-CNF) were produced by thermal treatment of polymeric nanofibers. Optimization of the electrodes was made by adding different percentages by weight of thiourea

compared to PAN. The obtained CNFs were characterized in detail by SEM, EDX, TEM, BET and XPS. Electrochemical characterizations of the prepared electrodes were performed by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) and impedance spectroscopy (EIS). According to the experimental findings, the electrode (N/S-CNF5) obtained by adding 5 % by weight of thiourea to PAN/PMMA polymer solution compared to PAN has high specific surface area (144.2 m^2/g), high mesopore volume (0.276 cm^3/g) and high heteroatom content (N-9.42 % and S-0.44 %). The N/S-CNF5 electrode exhibited a high specific capacitance of 225 F/g at a scanning rate of 10 mV/s and 312 F/g at a current density of 1 A/g with the 6 M KOH electrolyte. Detailed kinetic study of the N/S-CNF5 electrode was made by Dunn's method and 20.5 % of the capacitance showed pseudocapacitive behavior due to heteroatom contribution and 79.5 % EDLC behavior due to carbon skeleton at 10 mV/s. The symmetrical supercapacitor cell (N/S-CNF5//N/S-CNF5) prepared using the N/S-CNF5 electrode has a high specific capacitance (160 F/g) at a current density of 1 A/g and a high specific power density of 250 W/kg. showed a specific energy (5.5 Wh/kg). It was also found that the supercapacitor cell retained 78.8% of its specific capacitance even after 30,000 galvanostatic charge/discharge cycles at 1 A/g.

June 2022, 105 pages.

Keywords: Thiourea; Carbon Nanofiber; Heteroatom Doping; Supercapacitors.

1. GİRİŞ

Petrol ürünlerindeki değişken fiyatlar, fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi, küresel ısınma ve yerel kirlilik ile birlikte jeopolitik gerilimler sebebiyle enerji talebindeki artış alternatif, yenilenebilir enerji ve fosil yakıtların etkin kullanımını önemli hale getirmiştir. Gelişen teknoloji ile enerji ihtiyacı her geçen gün artmakta, artan bu ihtiyaç doğrultusunda yeni enerji sistemleri üzerine çalışılmaya odaklanılmıştır [1]. Yüksek performanslı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi, rüzgar ve güneş enerjileri gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını arttırmış ve fosil yakıtların kullanımı ile ortaya çıkan küresel sorunların da azalmasını sağlamıştır. Birçok gelişmiş elektrokimyasal enerji depolama cihazı arasında, şarj edilebilir, yüksek enerji/güç yoğunluklarına sahip Li-iyon pilleri (LIB'ler), Li-hava pilleri (LAB'ler), Li-kükürt pilleri (LSB'ler), Na-iyon pilleri (NIB'ler) ve süperkapasitörler (SC'lar) özellikle ilgi çekmiştir [2,3]. Li-iyon pillerinin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın düşük kullanım ömrü, yavaş şarj hızı, düşük güç yoğunluğu ve güvenlik sorunları gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Lityum pillerine göre süperkapasitörler, hızlı şarj ve deşarj oranları, yüksek güç yoğunluğu ve uzun çalışma ömrü gibi avantajlı özellikleri nedeniyle alternatif bir enerji depolama cihazı olarak ilgi çekmektedir.

Süperkapasitörler diğer pillere göre daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen enerji yoğunlukları düşüktür [4]. Uygun hücre tasarımı ile hem güç yoğunluğu hem de enerji yoğunluğu belirli aralıklarda arttırılarak enerji kaynakları için çok yönlü hale getirilmiştir. Uzun cevrim ömrüne sahip olmaları, tersine gerçekleşebilir şarj depolama süreçleri ile gerçekleştirilmektedir [5]. Süperkapasitörler üzerine araştırmalar, enerji depolama şartlarına bağlı olarak, redoks süperkapasitörler (Psödokapasitör) ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC) olmak üzere iki ana alanda yapılmıştır [6]. Elektrokimyasal çift katmanlı

kapasitörler örneğin karbon bazlı süperkapasitörler, karbon/elektrolit ara yüzeyinde yüksek spesifik yüzey alanlı karbonlar üzerinde tersinir iyon adsorpsiyonu yoluyla enerjiyi depolar ve yük depolama mekanizmasında faradik reaksiyonlar bulunmadığından EDLC'ler, gözle görülür bir performans değişikliği olmaksızın çok sayıda döngüyü sürdürebilmişlerdir. Psödokapasitörler ise elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonları ile enerji depolar, gerçekleşen faradik reaksiyonlar sonucunda elektrotta oluşan değişim PC'nin performansını etkilemektedir.

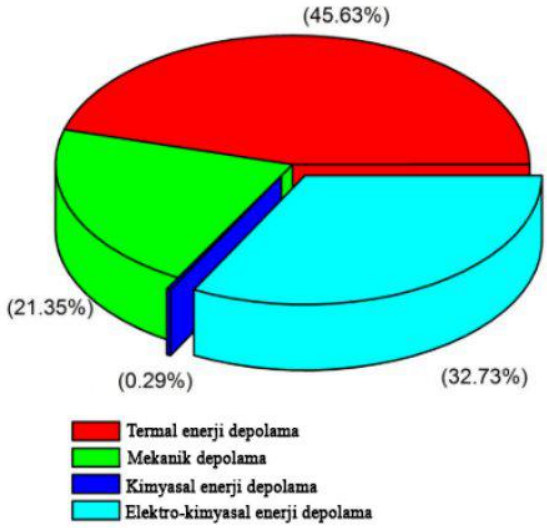
Düşük enerji yoğunluğu engelinin üstesinden gelebilmek için en yoğun yaklaşımlardan biri süperkapasitör elektrotları için yeni malzemelerin geliştirilmesidir. Süperkapasitördeki en önemli bileşen olan elektrot malzemesinde başlıca aranan özellikler yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olmasıdır. Şarj depolama için yüksek yüzey alanlarına sahip nano ölçekli karbon malzemeler araştırılmış ve böylece hem yüksek yüzey alanı hem de gözenekliliğin sağlandığı gözlenmiştir [6,7]. Ayrıca nanoteller, nanofiberler, nanoşeritler, nanoçubuklar ve nanotüpler gibi tek boyutlu nano yapılar, enerji uygulamaları için tercih edilen malzemeler olmuştur. Üretim şartlarının kolaylığı, üretim için gerekli olan ham maddenin düşük maliyeti nano malzemeleri çekici kılan diğer özellikleridir. Elektrokimyasal enerji depolamada özellikle gözenekli ve yüksek yüzey alanı malzemelerin tercih edilmesinin sebebi aktif duvarlara daha hızlı elektrolit ulaşımını sağlanmasıdır. Karbon nanofiberler; yüksek termal ve elektriksel iletkenlikleri, geniş yüzey alanları ve yapısal kararlılıkları nedeniyle en çok tercih edilen tek boyutlu nano malzemelerdendir. Örneğin, gözenekler elektrot/elektrolit ara yüzleri için geniş yüzey alanları sağlayabilir; karbon liflerdeki ince gözenekler, iyon/elektron difüzyon yolunu azaltarak yük transfer reaksiyonlarını hızlandırabilmekte; büyük gözenekler ayrıca iyonların depolanmasında görev alabilmektedir ve bir boyutlu yapıları, elektrolitin difüzyonunu kolaylaştırmakta, yani yüklerin taşınması için yolları kısaltmaktadır [8]. Amorf yapılı karbon

nanofiberler, bir polimerin elektrospini ve ardından uygun sıcaklıklarda karbonizasyonu ile hazırlanabilmektedir [9]. Poliakrilonitril (PAN), selüloz, zift ve polivinilklorür gibi polimerik malzemeler karbon nanofiber eldesi için kullanılmıştır. PAN bazlı karbon nanofiberler daha iyi mukavemet ve modül özelliklerine sahiptir ve ayrıca PAN, yüksek erime noktasına, yüksek karbonizasyon verimine (% 50 - % 55), düşük monomer içeriğine, birbirlerine bağlı karbon zincirlerinden oluşan diğer karbon nanofiber oluşturan polimerlere göre yüksek dönüşüm verimine sahip olması süperkapasitör için önemli bir polimer haline gelmiştir. Elektrospin yöntemi ile üretilen makro/mezo/mikro gözenek yapısına sahip PAN'dan elde edilmiş nanofiberler, süperkapasitörlerin güvenliğini, elektrokimyasal performansını arttıran daha yüksek gözeneklilik ve elektrolit tutma kapasitesi sergilemiştir [10]. PAN esaslı karbon nanofiberlerden üretilen süperkapasitör elektrotlarının iletkenliğini ve gözenekliliğini arttırmak amaçlı birçok araştırma yapılmaktadır. İnorganik ve organik katkılar ile iletkenliği ve gözeneklilik gibi özellikleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmada PAN polimerine PMMA ve tiyoüre ilavesi ile elde edilen karbon nanofiberin gözenekliliği arttırmanın yanı sıra karbon iskeletine azot (N) ve kükürt (S) katkılanması amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ENERJİ VE ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Enerji, modern dünyanın vazgeçilmez bir parçasıdır. Makinelere çalışması için sürekli güç beslemesi gerekmektedir. Enerjinin makinelere ulaşması enerjinin çıkarılmasını, depolanmasını ve taşınmasını içermektedir; enerji esas olarak güneş, rüzgar, su ve fosil yakıtlar gibi birincil kaynaklar tarafından sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar uzun zamandan beri insanlık için kullanılan birincil kaynaktır, fakat geri döndürülemez ve hızla tükenmesi sebebiyle farklı kaynaklar arayışını doğurmuştur. Hızla artan dünya nüfusu ve tüketicinin enerjiyi kullanma talebinin artması enerjiye olan talebi önemli ölçüde arttırmıştır. Bu nedenle, talebin karşılanması için yenilenebilir enerji gibi yeni yöntemlerin kullanılması ve fazla enerjinin depolanması gerekmektedir. Enerji depolama, gelecekte gerektiğinde kullanılabilecek enerjinin temellendirilmesi için farklı yöntemlerin kullanılması anlamına gelmektedir [11]. Elektriğin depolanması kolay bir iş değildir ve genellikle diğer enerji biçimlerine dönüştürülerek yapılmaktadır. Bu enerji gerektiğinde mekanik, kimyasal, ısı ve diğer formlara dönüştürülebilmektedir. Elektrik enerjisi depolaması genel olarak; mekanik depolama sistemi, elektro-kimyasal enerji depolama, kimyasal enerji depolama ve termal elektrik enerjisi depolanması şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 2.1).

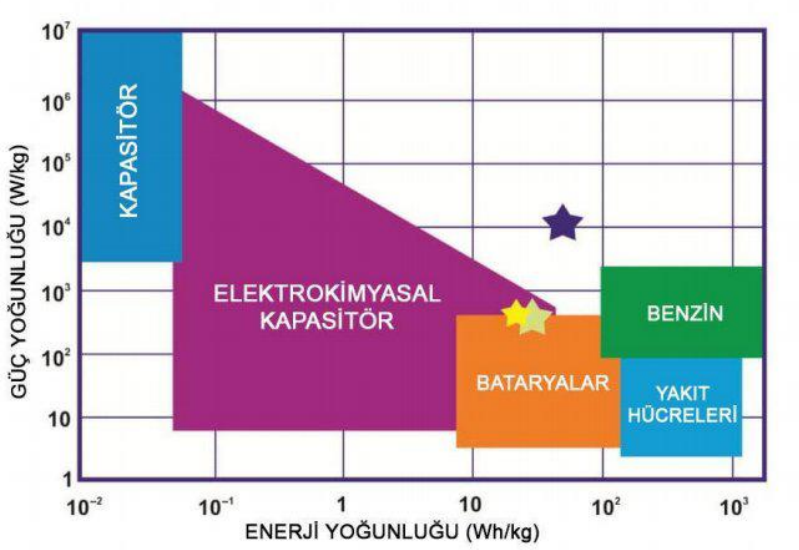


Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması[12]

2.2. SÜPERKAPASİTÖR

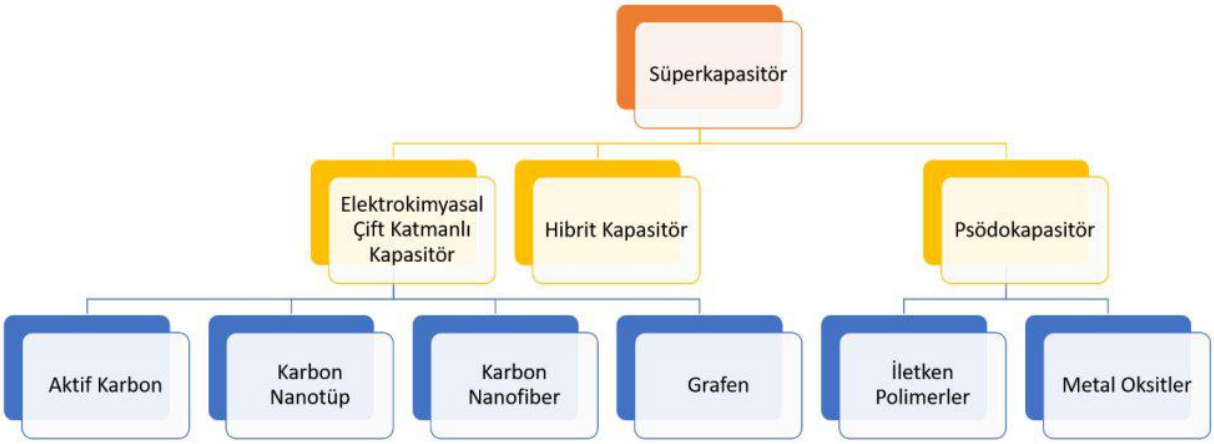
Süperkapasitör, elektrokimyasal kapasitör veya ultrakapasitör olarak da adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yükleri depolayabilen bir cihazdır. 1957 yılında Becker prototip bir süperkapasitör icat ederek ilk patenti yayınlamıştır. 1990 yıllarına kadar süperkapasitör teknolojisi çok ilgi görmese de, elektrikli araçların gelişmesi ile tekrar ilgi çekmeye başlamıştır [13].

Süperkapasitörler, hibrit araçlar, trenler gibi uygulamalar için tek başına veya başka bir enerji depolama seçeneğiyle birlikte kullanılmaktadır. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunlukları (>10 kW/kg) ve uzun çevrim ömürleri (>10^6) nedeniyle tercih edilmektedir [14]. Şekil 2.2'de çeşitli enerji depolama sistemlerine ait olan enerji ve güç yoğunluğu değerleri Ragone diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Ragone Diyagramı[5]

Süperkapasitörler yüksek spesifik güç değerleri sebebiyle birçok güç sisteminde kullanılmasına rağmen düşük enerji depolama kapasiteleri enerji depolanması gerektiren sistemlerde kullanımını etkilemiştir. Bu nedenle, etkili elektron taşınmasını ve iyonik difüzyonu kolaylaştırmak için uygun yapısal tasarımlara sahip yeni süperkapasitör elektrot malzemelerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Süperkapasitörlerin performansı, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri, elektrolit seçimi ve elektrotların potansiyeli gibi birçok faktörden önemli ölçüde etkilenmektedir. Enerji depolama mekanizmasına göre süperkapasitörler üç farklı kapasitif davranış gösterirler. Bunlar elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC), psödokapasitörler (PC), hibrit kapasitörlerdir. Şekil 2.3 süperkapasitör çeşitlerini ve sıkca kullanılan elektrot malzemelerini göstermektedir.



Şekil 2.3. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve elektrot malzemeleri [15]

2.3. SÜPERKAPASİTÖR ÇEŞİTLERİ

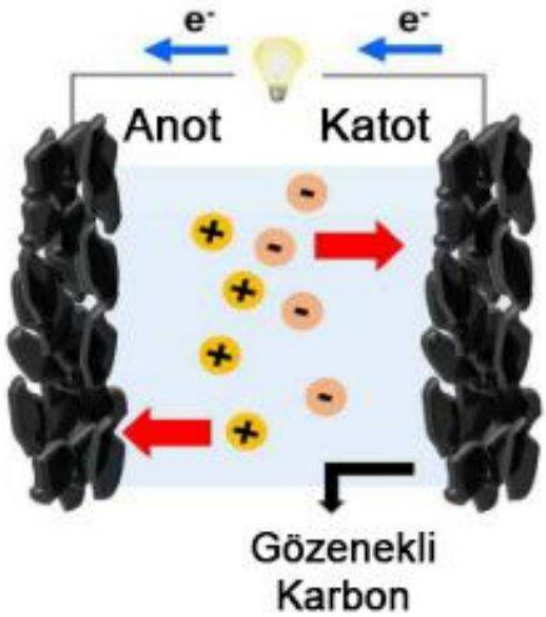
Basit bir çalışma prensibine sahip olan bir süperkapasitör, elektrolit içerisinde bir ayırıcı (separatör) ile ayrılmış iki adet elektrottan oluşur. Süperkapasitörler, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki şarj ve deşarj işlemlerine dayalı olarak enerji depolamayı esas almıştır [16].

Enerji depolaması iki temel mekanizmaya dayanmaktadır [17]:

- EDLC kapasitansı, elektrot-elektrolit sınırına yakın Coulomb yükünün adsorpsiyonundan kaynaklanmakta,
- Psödokapasitör, kendi potansiyelleriyle bağıntılı yüzeysel redoks reaksiyonları nedeniyle gerçekleşmekte,
- Her iki mekanizmanın da kullanımı ile hibrit süperkapasitörlerin depolama prensibini oluşturmaktadır.

2.3.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)

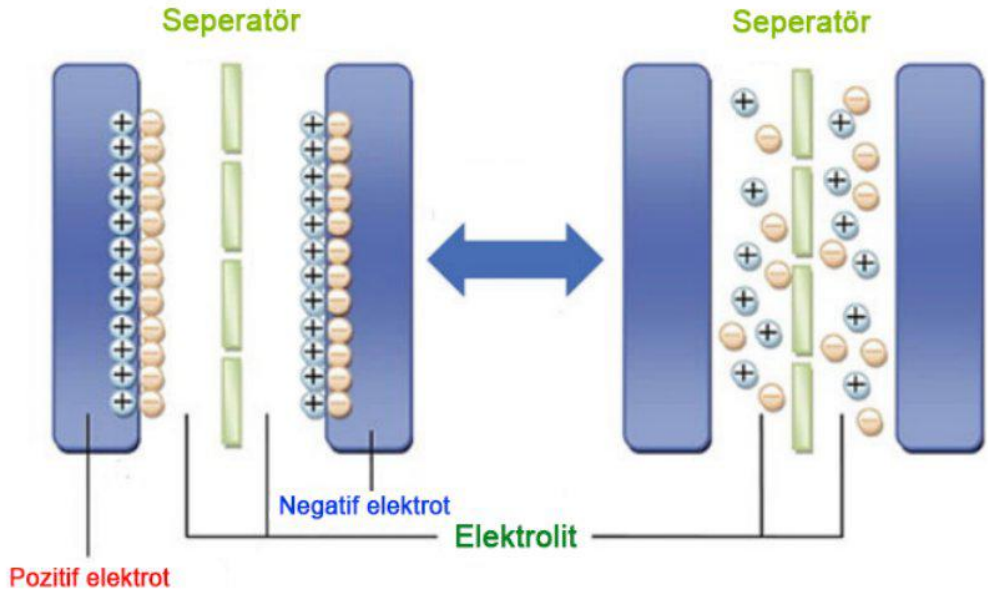
EDLC'ler, maksimum etkin yüzey alanı nedeniyle geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sergilemektedirler. Yüksek yüzey alanı elde edebilmek için genellikle elektrot malzemesi karbon kaynaklı seçilmektedir. EDLC'nin çalışma prensibi gözenekli elektrot ile elektrolit arasında gerçekleşmektedir ve kapasitans, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki polarizasyon nedeniyle meydana gelen yük ayrımının bir sonucu olarak üretilmektedir. Normal bir EDLC'deki enerjinin sonucu, elektrot ve elektrolit iyonları arasında oluşan elektrostatik etkileşime bağlıdır. Şekil 2.4, bir EDLC örneğinin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörün (EDLC) çalışma prensibi [18]

EDLC'ler yükü elektrostatik olarak depolamakta ve elektrot ile elektrolit arasında yük aktarımı oluşturmamaktadır. Elektrot ve elektrolit arasında yük aktarımı olmaması nedeniyle elektrotta yapısal ve kimyasal değişim gerçekleşmemektedir [19]. Bu sebeple EDLC'lerde şarj depolama büyük ölçüde tersinirdir bu da EDLC'ye çok yüksek çevrim kararlılığı sağlamaktadır. Şarj

işlemi sırasında negatif yüzey pozitif yükler ile etkileşime girmekte ve böylece anyonlar pozitif elektrodun gözeneklerinde depolanmaya başlamaktadır. Şekil 2.5'de bir EDLC tip süperkapasitörüne ait şarj ve deşarj mekanizması gösterilmiştir. İyonlar, elektrolit içinde olduğu gibi elektrot içinde rahat hareket edememektedir. İyonların gözeneklere hareketliliği, gözenek boyutundan büyük ölçüde etkilenmekte; gözenekler çok küçük ise iyonları geçişini imkansız kılmakta ve dolayısıyla çift katmanlı kapasitansa katkıda bulunamamaktadır [20].

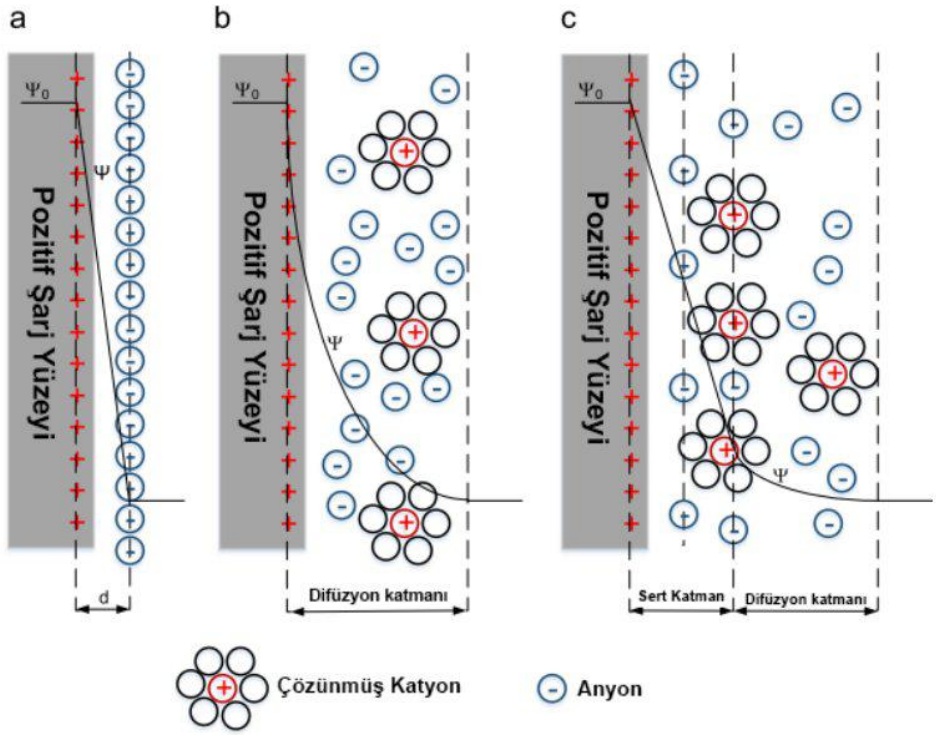


Şekil 2.5. Bir EDLC tip süperkapasitörüne ait şarj ve deşarj mekanizması[21]

EDLC'de elektrot ve elektrolit arasındaki bu etkileşim için geliştirilmiş birçok teori veya model bulunmaktadır:

- Helmholtz
- Gouy–Chapman
- Stern

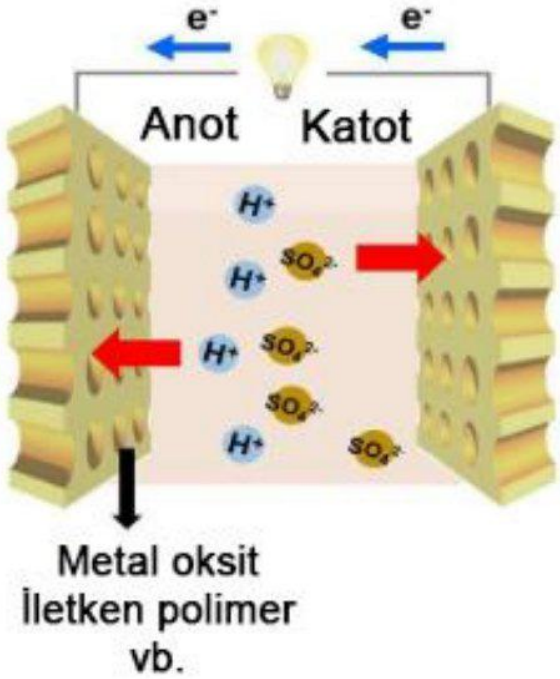
Helmholtz modeli, çift katmanlı ara yüzeylerde yük dağılımını modellemek için uygulanan en basit yaklaşımdır. Enerji depolama, pozitif yüklü elektrot ile ona 'd' uzaklıktaki negatif yüklü elektrolit iyonları tarafından gerçekleşmektedir. Bu teori, katıdan gelen yükleri dengeleyen katmanları dikkate almaktadır. Gouy-Chapman modeli ise, yüklü bir katıyı çevreleyen bir sıvıda eşit miktarda zıt iyonik yükün ortaya çıktığını, ancak iyonların yüzeye sıkı bir şekilde bağlanmadığını öne sürmektedir. Çözeltideki bu iyonların ayrılmasıyla oluşan karşı potansiyel bu eğilimi sınırlayana kadar sıvı faza yayılma eğilimindedir. Çözeltideki iyonların kinetik enerjisi, dağınık tabakanın kalınlığını kısmen belirlemektedir. Fakat bu model yüksek yüklü çift katmanlar için kullanışlı değildir. Stern modeline ise, Helmholtz ile Gouy ve Chapman'ın fikirlerini birleştirerek, x koordinatına (iyonik yarıçapa bağlı) ve potansiyele sahip Helmholtz düzlemi olarak adlandırılan iyonların yüzeye en yakın yaklaşım düzlemi kavramını ortaya koymaktadır. Şekil 2.6 tüm bu modelleri şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.6. EDLC modelleri (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, ve (c) Stern modeli [15]

2.3.2. Psödokapasitörler (PC)

Psödokapasitörler, hızlı ve yüksek oranda tersinir yüzey veya yüzeye yakın redoks reaksiyonlarına dayanan bir Faradik yük depolama mekanizmasıdır. Daha da önemlisi, psödokapasitif bir malzemenin elektriksel tepkisi ideal olarak çift katmanlı bir kapasitör ile aynıdır, yani yük durumu potansiyelle sürekli değişmekte ve kapasitans olarak kabul edilebilecek bir orantı sabitine yol açmaktadır. Psödokapasitörün bir elektrotta farklı yük depolama mekanizmaları düşük potansiyel biriktirme, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları ve ayrıca iletken polimerlerde tersinir elektrokimyasal katkı ile ayırt edilebilmektedir. PC elektrotları oluşturmak için kullanılan malzemeler karbonlar, metal oksitler ve iletken polimerlerdir. Şekil 2.7, bir psödokapasitörün çalışma prensibini göstermektedir.



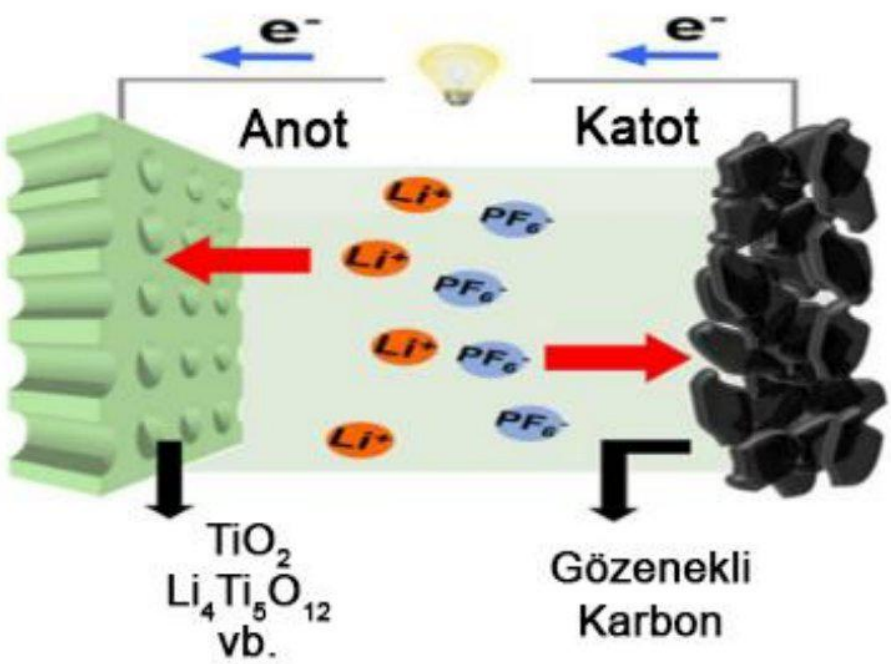
Şekil 2.7. Bir psödokapasitörün çalışma prensibi [18]

EDLC şarj depolaması ile birlikte meydana gelen Faradik süreçler, bir elektrotun spesifik kapasitansını arttırmaktadır. Bir PC kapasitansı, bir EDLC'ninkinden 10-100 kat daha yüksek olabilmekte bununla birlikte, PC güç performansı, daha yavaş Faradik işlemler nedeniyle genellikle EDLC'lerinkinden daha düşüktür [22]. Psödokapasitör sergileyen elektrotlar, şarj/deşarj döngüsünde şişmeye ve küçülmeye daha yatkındır, bu da zayıf mekanik kararlığı ve düşük çevrim ömrüne neden olabilir [23].

2.3.3. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit kapasitörler, süperkapasitörlerin iki farklı elektrot ile çalıştırılması ile oluşmaktadır. Bu iki elektrot; elektrokimyasal çift katlı kapasitör ve psödokapasitörün kombinasyonundan oluşmaktadır. Hibrit kapasitörlerde amaç enerji yoğunluğunu arttırmaktır. Geleneksel EDLC'lerin ve psödokapasitörlerin enerji yoğunluğu faktörünü geliştirmek için pil (faradik)

benzeri elektrot ve kapasitör (faradik olmayan) benzeri elektrotlardan oluşan hibrit sistemler kullanılmıştır. Hibrit kapasitör kombinasyonları daha yüksek çalışma potansiyeline sahiptir ve geleneksel kapasitörlerin yanı sıra EDLC ve psödokapasitörden iki ile üç kat daha yüksek kapasitans sağlamaktadır. Hibrit süperkapasitörler, montajın konfigürasyonuna bağlı olarak simetrik veya asimetriktir. Lityum ve karbon elektrodundan oluşan bir hibrit süperkapasitöre ait şematik diyagram Şekil 2.8'de gösterilmektedir. Hibrit süperkapasitörler, asimetrik konfigurasyonda, simetrik sistemden daha iyi elektrokimyasal davranış göstermektedir.



Şekil 2.8. Hibrit süperkapasitör çalışma mekanizması [18]

2.4. SÜPERKAPASİTÖRLERDE KULLANILAN ELEKTROT MALZEMELERİ

SC'nin yük depolaması ve kapasitansı, büyük ölçüde elektrot malzemelerine bağlıdır. Bu nedenle, geleneksel malzemelere göre yüksek performansa sahip yeni tasarlanmış malzemelerin kullanımı, SC cihazları için en büyük hedeftir. Bir SC'nin kapasitansı, belirli elektrot malzemeleri için etkin alana yani elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanına bağlıdır. Elektrokimyasal aktif yüzey alanı, iletken malzemelerin gözenek boyutuna bağlıdır ve gözeneklilik nano malzemeler tarafından kolayca elde edilebilmektedir.

Largeot, çift katmanlı bir kapasitördeki elektrot malzemelerinin gözenek boyutunun, elektrolitin iyonik boyutuna benzemesi gerektiğini, çok büyük ve çok küçük gözeneklerle kapasitansta büyük ölçüde etkileneceğinden bahsetmiştir [24]. Gözenek boyutunun arttırılması, iyon ile gözenek duvarı arasındaki mesafeyi arttıracağı için kapasiteyi düşürmekte, gözenek boyutunun çok küçük olması ise iyonların gözenek içine hareketini zorlaştırmakta ve kapasiteyi düşürmektedir.

Bir malzemenin gözenekliliği, kapasitansını büyük ölçüde etkilemektedir; bu nedenle, gözenek boyutları ve gözenek boyutu dağılımları çok önemlidir. Birçok çalışmada süperkapasitörlerde genellikle elektrot malzemesi olarak yüksek yüzey alanına sahip karbon esaslı malzemeler, geçiş metal oksitleri (MO_x) ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Aktif karbon, CNT'ler, grafen, grafen oksit ve karbon fiber gibi yüzey alanı yüksek karbon esaslı malzemeler faradik olmayan EDLC'lerde aktif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında iletken polimerler (polianilin, polipirol ve politiyofen) ve metal oksitler (RuO_2, MnO_2, V_2O_5 ve Fe_2O_3 vb.) faradik psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.4.1. Metal oksitler

Geçiş metali ailesinden, nikel oksit (NiO), kobalt oksit (Co_3O_4), rutenyum oksit (RuO_2) ve manganez dioksit (MnO_2) gibi metal oksitler mezo gözenekli yapıları nedeniyle SC elektrot malzemeleri olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. Elektrotlar ve elektrolitler arasındaki etkileşimler, elektrotta ve elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iyonik türler için hızlı bir taşıma hızı sağlamasıyla bu malzemelere yüksek spesifik kapasitanslar vermektedir [14]. Bu metal oksitler dışında IrO_2, SnO_2, V_2O_5 veya MoO_x gibi elektrot üretimi için kullanılan birkaç farklı metal oksit malzemeleri de bulunmaktadır. En çok çalışılanlar rutenyum ve manganez oksitlerdir.

RuO_2, 1450 F/g'lık en yüksek teorik spesifik kapasitans değerine sahip olduğu için süper kapasitör uygulamaları için en umut verici elektrot malzemelerinden biridir [25]. Ayrıca geniş bir potansiyel penceresi, yüksek oranda tersinir redoks reaksiyonları, yüksek proton iletkenliği, iyi termal kararlılık, uzun çevrim ömrü, metalik iletkenlik ve yüksek hız kabiliyetine sahiptir. Ancak çok yüksek maliyeti dolayısıyla tercih edilmemektedir. Çift katmanlı kapasitans, psödokapasitans ile paralel olarak çalışan RuO_2 elektrotlarında depolanan yükün yalnızca yaklaşık % 10'una katkıda bulunmaktadır [6]. Asidik ve alkali ortamlarda rutenyum oksitlerin psödokapasitif davranışları, kristalliğe karşı farklı hassasiyetler gösteren farklı reaksiyonları içermektedir.

Örneğin, Jow ve arkadaşları, H_2SO_4 elektrolitindeki amorf rutenyum oksit malzemeleri, 150°C'de kalsinasyon üzerine 720 F/g maksimum kapasitans sergilediğini bulmuşlardır [26]. Wu ve arkadaşları ise KOH elektrolitinde rutenyum oksidin 200 °C'de kalsine edilmesiyle maksimum 710 F/g kapasitans elde etmişlerdir [27]. Bununla birlikte, rutenyumun yüksek maliyeti ve çevresel zararlılığı, süperkapasitör cihazlar için RuO_2'nin yaygın uygulamasını kısıtlar. Bu nedenle sadece küçük boyutlu mikro süperkapasitör cihazlarda kullanılır.

Mangan oksitler ise, nispeten düşük maliyetleri, düşük toksisiteleri ve çevresel güvenlikleri ve 1100–1300 F/g'a kadar çıkan teorik yüksek kapasitansları sayesinde RuO_2'ye bir alternatif gibi görünmektedir [28]. Bu malzemedeki ana psödokapasitif enerji depolama mekanizması, elektrolit ile protonların ve/veya katyonların değişimini ve farklı oksidasyon durumları ile tersinir bir redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir. Fiziksel ve kimyasal faktörler, mangan oksitlerin psödokapasitif davranışını etkilemektedir. Döngü stabilitesi esas olarak mikro yapı tarafından sağlanırken, spesifik kapasitans esas olarak kimyasal hidratlı durum tarafından sağlanır. MnO_2'nin yüksek süperkapasitif özelliklerini elde etmek için, çeşitli reaksiyon koşulları kullanılarak nanoçubuklar, nanoteller, nanoçiçekler, nano-kestaneler, nanotüpler, lameller, vb. gibi farklı mimari ve morfoloji türlerinin hazırlanması için hidrotermal veya solvotermal sentez kullanılmıştır [29].

Co_3O_4 de süperkapasitörler için ideal bir elektrot malzemesidir ve düşük maliyeti, çevre dostu olması, yüksek teorik kapasitansı (3560 F/g), istenen morfolojisi ve yapısal özellikleri nedeniyle sulu RuO_2'ye en iyi alternatif malzemelerden biridir. Bu nedenle, çok sayıda çalışma, süperkapasitör elektrotlar için Co_3O_4'ün kapasitif davranışını değerlendirmiştir [30–33]. Co_3O_4 ince film elektrotlarının oluşumu, 100–200 F/g arakığında kapasitanslar sağlamaktadır. Bununla birlikte, Co_3O_4'ün morfolojileri ve mikro yapıları, yüksek spesifik kapasitans elde etmek için en önemli faktörlerdir. Elektrot malzemelerinin bu 3 boyutlu gözenekli mimarileri, mükemmel kütle taşıma özelliğine ve birim hacim başına geniş yüzey alanına yardımcı olmaktadır. Yapılar elektrolitlerin iç bölgeye difüzyonunu kolaylaştırır ve elektrolit iyonlarının difüzyon yolu uzunluğunu kısaltmaktadır.

2.4.2. İletken Polimerler

İletken polimerler, konjuge bir bağ matrisi yoluyla elektriği ileten organik polimerlerdir. İletken polimerler, metal oksitlerden daha yüksek enerji yoğunlukları, düşük maliyetleri ve tersine

çevrilebilirliği faradik redoks yetenekleri nedeniyle çeşitli SC uygulamalarında araştırılmıştır. Yapılan araştırmaların çoğu polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve politiyofen gibi yüksek iletkenlikleri ve düşük maliyetli iletken polimerler üzerine yapılmıştır. İletken polimerlerin morfolojisini optimize etmek kullanılacak olan süperkapasitör elektrodunun elektrokimyasal özelliklerini geliştirecektir.

PANI, kolay sentezi, düşük maliyeti, elektriksel aktivitesi ve kararlılığı nedeniyle enerji depolama cihazlarında elektriği ileten bir polimerdir. Yığın haldeki PANI'nin yüzey alanının küçük olması sebebiyle SC çalışmalarında yüzey alanını arttırmak amaçlanmıştır. Bu amaçla PANI'e bir başka madde ile ilişkilendirilmiş ya da PANI yardımıyla yeni nano yapılar oluşturulmuştur. Li ve arkadaşlarının grafit nano tabakaları üzerine büyütülen PANI nanoçubuklar oluşturarak yapmış oldukları SC çalışmasında 1 A/g'lık akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 166g F/g bulmuşlardır [34]. Gupta ve arkadaşlarının yapmış olduğu PANI nanotelleri ise 23 A/g'lık akım yoğunluğunda spesifik kapasitansını 742 F/g spesifik enerjisini ise 68 Wh/kg bulmuşlardır [35].

Bir diğer bir iletken polimer olan PPy ise; yüksek iletkenlik, yüksek termal kararlılık, hızlı şarj/deşarj, düşük maliyet ve yüksek enerji yoğunluğu gibi benzersiz özellikleri onu faradik PC uygulamaları için önemli hale getirmiştir. Bir elektrot malzemesi olarak PPy'nin çeşitli uygulamalarından kaynaklanan avantajları, yüksek enerji yoğunluğu, tersinir elektrokimyasal yapısı ve kolay elektrokimyasal işlenebilirliğidir. PANI gibi PPy de birçok madde ile ya da nano yapı içersinde kullanılmıştır. Zang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PPy'den üretilmiş nanotüpler üzerine ince RuO_2 ekleyerek 0,5 mA/cm^2'lik akım yoğunluğunda 15,1 mF/cm^2'lik spesifik kapasitans bulmuşlardır [36].

2.4.3. Karbon Esaslı Malzemeler

Karbon esaslı elektrot malzemeleri, düşük maliyetleri, yüksek kimyasal/termal kararlılıkları ve mükemmel iletkenlikleri nedeniyle enerji depolama cihazları için tercih edilmektedir [37]. EDLC'de spesifik kapasitans, karbon bazlı elektroaktif malzemenin yüzey alanına ve şarj depolama kapasitansına bağlıdır [38]. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip karbon parçacıklarının kütlesinde gözenekli bir ağ oluşmaktadır. Nano gözenekler boyutlarına göre mikro gözeneklere (<2 nm), mezo gözeneklere (2-50 nm) ve makro gözeneklere (>50 nm) göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.9) [39].



Şekil 2.9. Nano gözenek boyutları

2.4.3.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle süperkapasitör elektrotlar için en yaygın kullanılan elektroaktif malzemedir. Aktif karbonlar, inert bir atmosfer altında bir ısıl işlem (karbonizasyon) ve gözenek oluşumuyla karbonca zengin organik maddelerden elde edilebilmektedir. Aktif karbon yüzey alanı maksimum 3000 m^2/g kadar bulunmuş olsa da genellikle kullanılabilir alan 1000-2000 m^2/g aralığına düşmektedir [15]. Bu maddeler, fosil yakıtlar ve fosil yakıtların zift, kömür veya kok gibi türevleri gibi doğal yenilenebilir kaynaklardan veya polimerler gibi sentetik öncülerden elde edilebilmektedir [40].

Birçok araştırmacı, kapasitans performansı ile aktif karbonların nanogözenekli yapısı arasında bağlantı kurmak ve daha yüksek spesifik kapasitans için farklı elektrolitler kullanmıştır. Örneğin, sulu elektrolitlerdeki (100–300 F/g) kapasitans, organik elektrolitlerdekinden (< 150 F/g) daha yüksektir çünkü organik elektrolit iyonları su esaslı elektrolitlerdekinden daha büyüktür [41].

Literatürde yapılan aktif karbondan elde edilen süperkapasitörlere dair birçok çalışma bulunmaktadır. Junhua Jiang ve arkadaşlarının odun kömüründen elde ettiği süperkapasitörde aktif karbonun yüzey alanını 400 m^2/g ve sıvı elektrolitte spesifik kapasitansı 115 F/g bulmuştur [42]. Adinaveen Thambidurai ve arkadaşları ise biyokütleden elde ettikleri aktif karbon ile 0,5 A/g'lık akım yoğunluğunda 287 F/g spesifik kapasitansı bulmuşlardır [43].

Aktif karbonlar ticari olarak süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanılmıştır. Ancak, sınırlı enerji depolama ve spesifik kapasitesi nedeniyle uygulamaları hala yalnızca belirli pazarlarla sınırlanmaktadır. Aktif karbonlar yüksek bir yüzey alanı sağlasa da, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek yapısının kontrolü zordur. Bu nedenle, kontrollü yüzey kimyası ile birlikte birbirine bağlı bir gözenek yapısı ve kısa gözenek uzunluğu ile dar gözenek boyutu dağılımına sahip aktif karbonları tasarlamak, yüksek güç yoğunluklarını ve çevrim ömürlerini bozmadan süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu arttırmak için daha faydalı olacaktır.

2.4.3.2. Grafen

Grafen, temel olarak 2D yapısı, yüksek elektrik veya termal iletkenliği, yüksek mekanik mukavemeti, doğal esnekliği ve devasa spesifik yüzey alanı nedeniyle enerji ile ilgili sistemlerde geniş uygulamalara sahiptir. Özellikle, grafen levhaların yüksek özgül alanı (2630 m^2/g), SC'ler ve piller gibi enerji depolama cihazları için büyük ilgi görmüştür [44]. Bu

kullanılabilir yüzey alanı, siyah karbondan (< 900 m^2/g) ve CNT'lerden (50-1315 m^2/g) çok daha yüksektir, ancak aktif karbonlara benzerdir.

Grafen bazlı süperkapasitörler ile ilgili yapılan çalışmalar, Kakaeri ve arkadaşları, iyonik sıvı elektrolitlerle 75 F/g spesifik kapasitans ve 31,9 W h/kg enerji yoğunluğu bulurken Stoller ve arkadaşları spesifik kapasitansı sulu elektrolitte 135 F/g ve organik elektrolitlerde 99 F/g bulunmuşlardır [16,45]. Wang ve arkadaşları ise düşük aglomerasyona sahip indirgenmiş grafen ile 28,5 Wh/kg enerji yoğunluğu sergileyen sulu elektrolitte maksimum 205 F/g spesifik kapasitansa ulaşmışlardır [46].

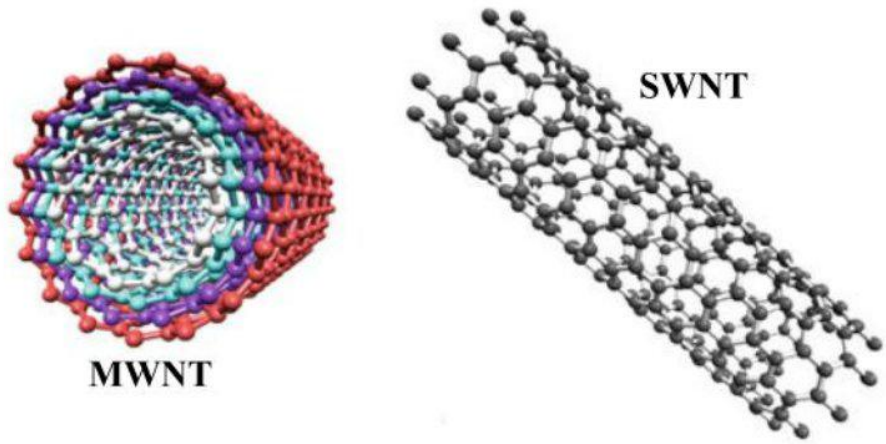
Yüksek yüzey/hacim oranına, inceliği nedeniyle kısa difüzyon mesafesine, yapısal esnekliğe, termal ve kimyasal kararlılığa, yüzey fonksiyonel gruplarına, geniş elektrokimyasal aralığa ve iyon taşıma kinetiğini iyileştiren açık gözenek sistemine sahip olmasına rağmen, grafenin levhalarının yeniden istiflenmesi nedeniyle geri döndürülemez bir şekilde kapasite kaybına sebep olmaktadır. Bu yeniden istifleme, bitişik levhalar arasındaki Van der Waals etkileşimi nedeniyle oluşur ve enerji yoğunluğunu düşürerek yüzey alanını azaltır [47]. Grafen levhaların yeniden istiflenmesini önlemek için grafen ve metal oksitlerden oluşan kompozitler denenmiştir. Örnek olarak, Song ve arkadaşları,13 kW/kg güç yoğunluğunda 65,1Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 650W/kg'de 82,4 Wh/kg enerji yoğunluğuna ulaşan polipirol ile pul pul dökülmüş grafen üzerine çalışmışlardır [48]. Deng ve arkadaşları, rutenyum oksit-grafen hibrit malzeme oluşturarak spesifik kapasitansı 479 F/g ve Cai ve arkadaşları ise grafen nanolevha-tungsten oksit kompozitinde spesifik kapasitansı 143,6 F/g bulmuşlardır [49,50].

2.4.3.3. Karbon Nanotüp (CNT)

1991'deki keşiflerinden bu yana, karbon nanotüpler (CNT'ler), yapısal, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı kirlilik kontrolü, ayırma ve enerji depolama gibi çeşitli uygulamalar için

umut verici malzemeler olarak görülmüştür. CNT'ler hafiflikleri, içsel esneklikleri, yüksek yüzey alanları (1600 m^2/g) ve elektriksel iletkenlikleri (105 S/cm) nedeniyle öne çıkan bir SC elektrot malzemesidir [51]. Saflaştırılmış CNT tozlarının spesifik kapasitansı 20 ila 80 F/g aralığındadır. Spesifik kapasitans, sonraki oksidatif proseslerle yaklaşık 130 F/g'a kadar arttırılmıştır [52]. Bu oksidatif işlemler, yüzey dokusunu değiştirir ve psödokapasitansa katkıda bulunabilen ek yüzey işlevselliği sunmaktadır.

Genel olarak, CNT'ler iki tipte kategorize edilebilir. Silindirik biçimde kıvrılmış tek bir grafit levha, tek duvarlı bir CNT (SWCNT) ve çok duvarlı CNT'ler (MWCNT'ler) farklı çaplarda birçok eş merkezli SWCNT içermektedir (Şekil 2.10). Yüksek spesifik kapasitans, yüksek akım yükleri altında kararlılık ve düşük iç direnç gibi büyüleyici elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, CNT'ler çok iyi polarize edilebilir elektrotlar oluşturur ve bu nedenle birçok çalışma hem SWCNT'leri hem de MWCNT'leri elektrokimyasal SC elektrotları olarak incelenmiştir.



Şekil 2.10. Tek duvarlı bir CNT (SWCNT) ve çok duvarlı CNT'ler (MWCNT'ler)

Ayrıca, nanotüplü aktif partikül yüzeyleri, aktif karbonlar gibi karbon bazlı malzemelerden daha fazladır; nanotüpler tarafından oluşturulan mezo gözenekli matris, iyonların, kompozitlerin aktif yüzeylerine difüzyonunu hızlandırır ve döngüsel performans önemli ölçüde geliştirilebilir, çünkü nanotüp malzemeler, şarj ve deşarj sırasında hacimsel değişiklikler için esneklikleri ve kolay depolama mekanizmaları ile karakterize edilebilmektedir [14].

Niu ve arkadaşları, yaklaşık 250 m^2/g'lik bir spesifik yüzey alanı ile 8 nm çapında katalitik olarak büyütülen MWCNT'leri geliştirmişlerdir ve nitrik asit ile 430 m^2/g'lik artan bir yüzey alanına sahip elektrotlar haline getirilmesini sağlamışlardır [53]. Nanotüp keçelerindeki gözenekliliğin çoğu, dolaşık nanotüp ağı tarafından oluşturulan ara boşluklardan kaynaklanmaktadır. Sülfürik asitteki spesifik kapasitans, 24,2 $\mu F/cm^2$'lik bir çift katmana karşılık gelen 1 Hz'de 102 F/g ve 8 kW/kg'dan fazla bir güç yoğunluğu bulunmuştur [53]. CNT'lerin potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyonu ile yüzey alanını artırabilmektedir. Bu işlemlerin nanotüp çapı üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi vardır, ancak uzunlukları önemli ölçüde kısaltabilir ve dış karbon katmanlarının kısmi erozyon yoluyla yüzeyde çatlaklar ve düzensizlikler geliştirilebilir.

Mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen, CNT'lerin sınırlı yüzey alanı, yüksek enerji performanslı EDLC'ler olarak kullanımlarını kısıtlamıştır. Ek olarak, saflaştırmadaki mevcut zorluk ve yüksek üretim maliyeti hala pratik uygulamalarını engellemektedir.

2.4.3.4. Karbon Nanofiber (CNF)

Karbon nanofiberler (CNF'ler), karbon nanotüpler (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 (200 μm'ye kadar) uzunluklar sergilemektedir. CNF'ler, benzersiz yapıları, yüksek yüzey alanları, esneklikleri ve elektronik

iletkenlikleri nedeniyle oldukça umut verici bir süperkapasitör elektrot malzemesidir. Şimdiye kadar, yoğun araştırma çabalarına rağmen CNF'lerin spesifik kapasitansı ~300 F/g ile sınırlandırılmıştır. Genel olarak, CNF'ler elektrospin ile hazırlanmaktadır [54]. CNF'lerin süperkapasitif özellikleri, elektrospin yoluyla çapı ve gözenekliliği kontrol edilerek kolayca ayarlanabilmektedir. Ancak, elektrospin CNF bazlı elektrotların performans oranı ve zayıf elektronik iletkenliği birincil sorunlarından biridir. CNF elektrotlarına dayalı süperkapasitörlerin performansı, iletkenlikleri artırılarak geliştirilebilir.

2.5. KARBON NANOFİBERLERİN SÜPERKAPASİTÖRLERDE ELEKTROT OLARAK KULLANIMI

Nano yapılı karbon allotropları, nanobilim ve nanoteknolojinin teknolojik evriminin yanı sıra kavramsal evriminde de hayati bir rol oynamıştır. Olağanüstü fiziksel özellikleri, gelişmiş malzemeler olarak çeşitli uygulamalarda kullanımına imkan sağlamıştır. Enerji depolama alanında süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımı için çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Çoğu çalışma, düşük elektrik iletkenlik ve enerji depolama özelliklerinin az olması gibi dezavantajlarını avantaja çevirmek üzerinedir.

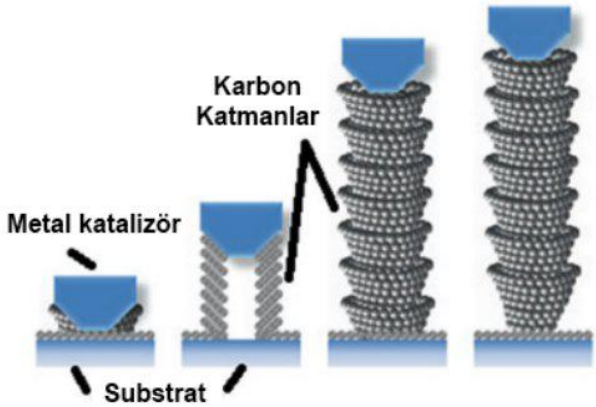
2.5.1. Karbon Nanofiber Sentez Yöntemleri

CNF'ler, uzun süredir hidrokarbonların katalitik dönüşümünün bir yan ürünü olarak bilinmektedir. Buhar biriktirme, elektrospin, biyomateryallerin pirolizi vb. CNF'leri sentezlemek için sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir [55].

2.5.1.1. Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Katalitik kimyasal buhar biriktirme; CNF'ler, CNT'ler ve grafen dahil olmak üzere karbon nanomalzemeleri sentezlemek için kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntemde, CNF'ler bir

metal katalizör varlığında belirli hidrokarbonların katalitik ayrışması yoluyla sentezlenir. Metal karbür oluşturmak için karbonu çözebilen demir, nikel, kobalt, vanadyum, krom gibi metal katalizör olarak çeşitli metal veya alaşım türleri kullanılır. Genellikle, karbon monoksit (H_2 / CO), hidrokarbon gibi karbon kaynakları, 500 ila 900 °C sıcaklık aralığında kullanılır. CNF'nin yapıları, metal katalizörlerin şekilleri tarafından belirlenir. Biriken hidrokarbonlar metal partikül içinde çözülür ve metal yüzeyinde grafit karbon olarak çökeltilir. Katalizör partikülünün boyutu, CNF'nin grafit yapısının boyutunu belirler ve üretilen CNF'nin dış çapının 10-100 nm aralığında olması beklenir.



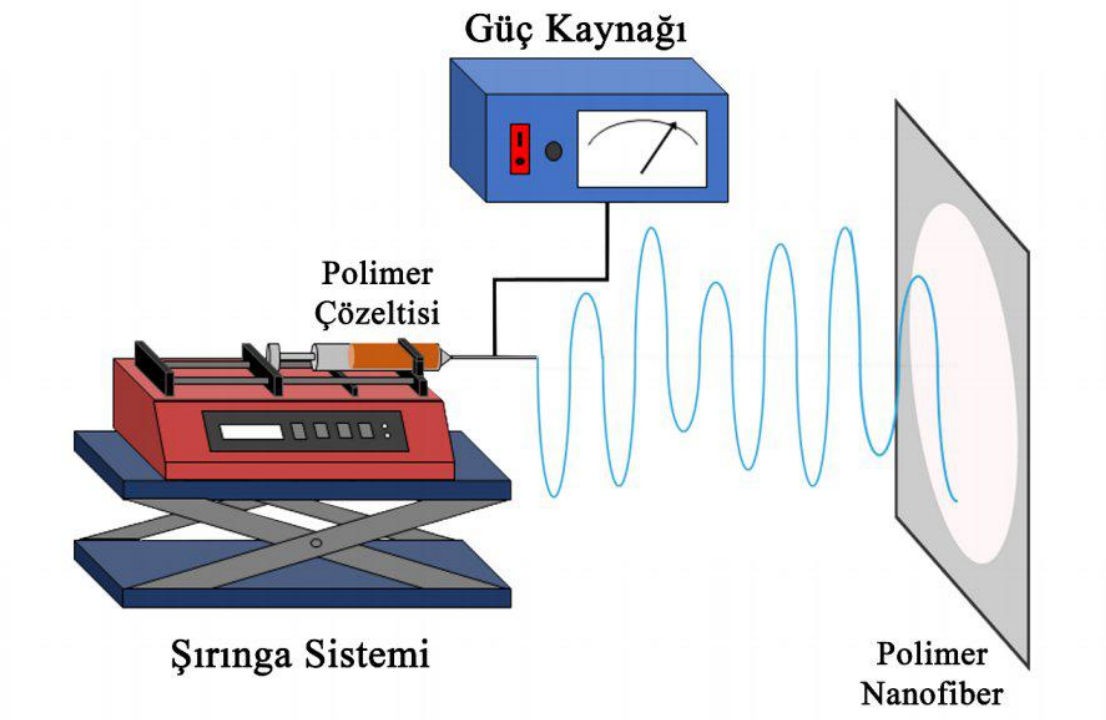
Şekil 2.11. Katalitik kimyasal buhar biriktirme ile hazırlanan CNF'nin şematik gösterimi [56]

CNF için katalitik kimyasal buhar biriktirme büyüme sürecinin basit bir şematik gösterimi Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Küresel bir metal katalizörün kullanımı, büyüme eksenine paralel grafit tabakalar ile sonuçlanır.

2.5.1.2. Elektrospin Yöntemi

Elektrospin, CNF üretimi için yaygın olarak kullanılan bir başka alternatif yöntemdir. CNF üretmek için elektrospin işleminin şematik bir gösterimi Şekil 2.12'da gösterilmektedir. Bu

yöntemle CNF'leri elde etmek için ilk olarak polimer nanofiberlerin hazırlanması gerekmektedir. Elde edilen CNF'lerin özellikleri, polimer çözeltisinin içeriği ve işleme parametreleri ile belirlenir. Bu işlemde ince uçlu iğneli bir şırınga kullanılmaktadır. İğnenin ucundaki damlacıklara yüksek voltaj uygulanır, bu da çözeltinin iğneden hedefe fışkırmasına neden olur [56]. Çözeltinin ince bir damlacık halinde kırılmasını önlemek için yüzey gerilimi yeterince yüksek olduğunda lifli bir yapı geliştirilerek hedefte toplanmaktadır.



Şekil 2.12. Fiber üretimi için kullanılan elektrospin yöntemi

Son 20 yılda elektrospin yoluyla nanofiberleri elde etmek için 100'den fazla polimer türü kullanılmıştır [57]. Poliakrilonitril (PAN), selüloz ve zift gibi polimerik yapılar en sık kullanılanlardır. Ayrıca poli(vinil alkol) (PVA), poli(viniliden florür) (PVDF), poliimidler (PI'ler), polibenzimidazol (PBI), fenolik reçine, lignin vb. de kullanılmaktadır.

Bir polimer çözeltisinin spin yapılabilirliği ve elde edilen liflerin morfolojisi, polimer çözeltisinin özelliklerine, işleme koşuluna ve atmosfer koşuluna bağlı olduğu bilinmektedir. Çözelti özellikleri, polimeri, çözücüyü ve katkı maddelerine bağlı olarak yüzey gerilimini, elektrik iletkenliğini, dielektrik sabitini, polimer çözeltisinin viskozitesini içermektedir. İşleme koşulu, şırınga pompası tarafından kontrol edilen polimer çözeltisinin akış hızını, güç kaynağı tarafından kontrol edilen elektrik alanının gücünü ve püskürtme ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeyi de içermektedir. Atmosfer koşulu ise, kullanılan gazı (hava, N_2, Ar, vakum gibi) ve debisini içerir. Bu şartlardaki değişimler CNF'yi olumlu ya da olumsuz olarak etkileyecektir.

Günümüzde birçok araştırmada PAN polimeri, yüksek karbon verimi ve gücü nedeniyle en çok arzu edilen ve sıklıkla kullanılan polimerlerden biridir. PAN polimerinin N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsü içerisinde, çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj, polimerin moleküler ağırlığı ve yoğunluğu oluşan nanofiber özelliklerini etkilemektedir. Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı molekül ağırlığına sahip PAN polimeri üzerinde fiber çapları hesaplanmış ve molekül ağırlığı arttıkça oluşan fiberlerin çapının büyüdüğü aynı zamanda çok azalması durumunda da fiber çaplarının azaldığı görülmüştür [58].

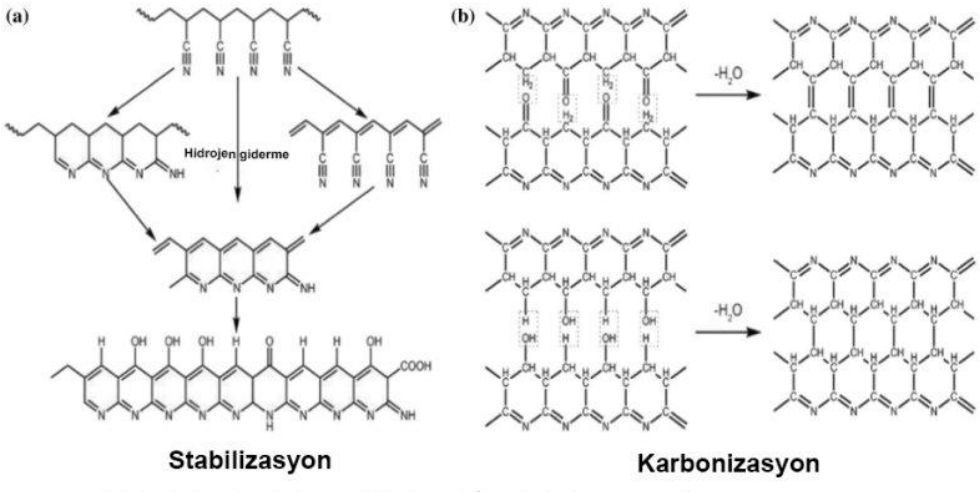
Polimer nanofiberlerin başarılı bir şekilde sentezlenmesinden sonra, CNF'leri sentezlemek için bir ısıl işlem kullanılır. Morfoloji, kristallik, saflık, gözeneklilik ve çap dağılımı, ısıl işlemin parametreleri ile belirlenir. Elektrospin yöntem ile elde edilen karbon nanofiberlerin elektrokimyasal kapasitörlere uygulanması, ya elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC) için elektrot olarak ya da bir miktar psödokapasitans sağlaması için elektrospin yoluyla nanofiberlere bir takım eklemeler yapılarak incelenmiştir. Elektrospin yönteminin avantajı, kapasitörler için elektrotların aktivasyonunu ve oluşumunu kolaylaştıran ağlar üretebilmesidir.

CNF'ler, elektrospin yöntemi ve ardından stabilizasyon ve karbonizasyon olarak iki aşamalı bir termal işlemle hazırlanmaktadır (Şekil 2.13). Stabilizasyon 200 ile 300 °C arasında açık hava

atmosferinde ve karbonizasyon ise ~800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve inert atmosferde gerçekleşmektedir [59–61]. Stabilizasyon ve karbonizasyon aşamasında sıcaklığın artış hızı da CNF'ler için önemli bir bileşendir. Ani artışlar nanofiber yapısında bozulmalara sebep olabilmektedir. PAN polimerinin moleküler yapısının stabilizasyon ve karbonizasyon ile değişimi Şekil 2.14 gösterilmiştir [62].



Şekil 2.13. Stabilizasyon ve karbonizasyon termal işlm için kullanılan tüp fırın



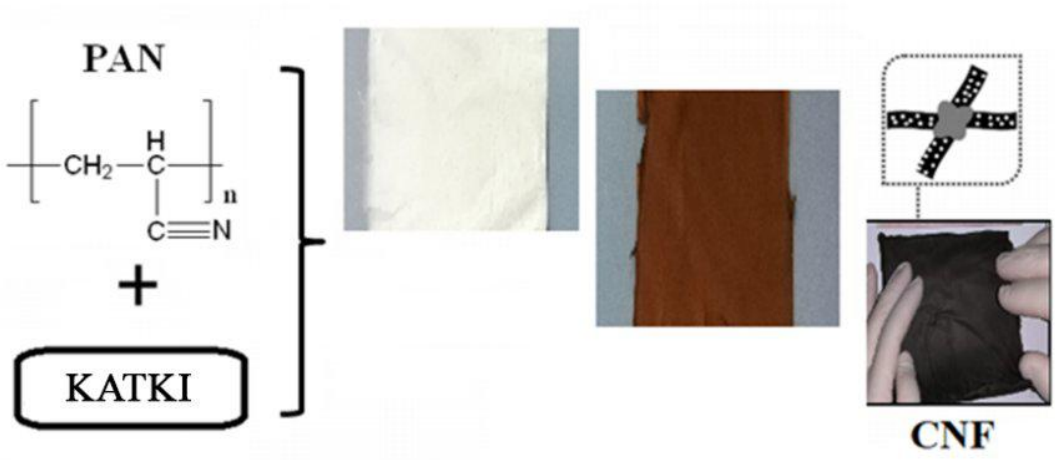
Şekil 2.14.PAN polimerinin (a) stabilizasyon ve (b) karbonizasyon esnasında geçirdiği kimyasal reaksiyonlar[62]

Yapılan çoğu literatür çalışmalarında PAN bazlı karbon nanofiberler ile üretilen süperkapasitör elektrotlarının spesifik kapasitansının 300 F/g geçmediği gözlenmiştir. Örneğin, Ismar ve arkadaşları, PAN/DMF çözeltisi ile elektrospin yöntemini kullanarak ürettiği karbon nanofiberi farklı elektrolitlerde denemiş ve 50 mV/s'lik tarama hızında spesifik kapasitansı 149-204 F/g bulmuştur. En iyi sonucu H_2SO_4 elektrolitinde 204 F/g olarak bulmuştur [63]. Kurtan ve arkadaşlarının yapmış olduğu PAN bazlı karbon nanofiber ise 0,5 A/g'lık akım yoğunluğunda 102 F/g vermiştir [64]. Son yıllarda, PAN polimerinden elde edilen karbon nanofiberlerin yüzey alanı ve iletkenlik gibi özelliklerini iyileştirmek için çeşitli araştırmalar üzerine yoğunlaşılmıştır.

2.5.2. Karbon Nanofiberlerin Geliştirilmesine Yönelik Çalışmalar

Karbon nanofiberlerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımı daha iyi elektriksel iletkenlik ve çevrim ömrü için ya polimer içerisine direkt olarak ya da CNF'ye sonradan depozit ederek katkılamalar yapılmaktadır. Bu katkılar organik ya da inorganik yapıda olabilirler.

Katkılar CNF'nin hem iletkenliğini hem de gözenekliliğine etki etmek için kullanılır. Organik ve inorganik yapılar bir arada da kullanılabilir. Şekil 2.15'de PAN polimerinden CNF oluşum aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2.15. PAN polimerinden CNF oluşum aşamaları

2.5.2.1. İnorganik Yapıların Kullanımı

İnorganik malzemeler olarak genellikle metaller tercih edilir. Nikel (Ni), kobalt (Co), çinko (Zn), mangan (Mn), alüminyum (Al) ve vanadyum (V) gibi geçiş metalleri ve oksitleri kullanılmaktadır. Araştırılan metal oksitler arasında RuO_2, MnO_2, NiO, Co_3O_4, SnO_2, ZnO, TiO_2, V_2O_5, CuO, Fe_2O_3, WO_3 vb. bulunur. Örneğin, Yang ve arkadaşları piroliz yoluyla sentezledikleri CNF üzerine NiO katkılamaları sonucunda sadece nikel oksitin 6M KOH'da spesifik kapasitansı 294 F/g fakat CNF'ye katkılandığı taktirde ise spesifik kapasitansın14.926 F/g kadar çıktığını ve 0,25 A/g akım yoğunluğunda enerji yoğunluğunu ise 33,4 Wh/kg bulmuşlardır[65]. Tian ve arkadaşları elektrospin ile elde ettiği CNF üzerine kobalt katkısı ile 0,5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 1201,6 F/g ve Wu ve arkadaşları ise

elektrospin ile elde ettikleri CNF'ye vanadyum katkılayarak 0,5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 406,5 F/g ve çevrim ömrünün %75,3 bulmuşlardır[33,66].

Literatürdeki metal oksit elektrotlarına yönelik çalışmalar, yavaş bir tarama hızında veya düşük bir akım yoğunluğunda yüksek spesifik kapasitans ve yüksek enerji yoğunluğu göstermiştir. Örneğin, NiO ince film elektrodu 1 mV/s'lik bir tarama hızında 1 M KOH sulu elektrolitte 1776 F/g'lık bir spesifik kapasitans göstermiştir. Ancak, tarama hızı 1 mV/s'den 100 mV/s'e yükseldiğinde kapasitansın yalnızca % 23'ü korumuştur [67]. Süperkapasitör elektrodu olarak hem karbon hem de geçiş metal oksidi içeren ve her iki bileşenin avantajlarını birleştiren ve eksikliklerini azaltan bir kompozit elektrot geliştirilebilmektedir. Bu tür karbon nanoyapı-metal oksit kompozit elektrotlarda, karbon nanoyapılar sadece metal oksitlerin fiziksel desteği olarak hizmet etmekle kalmaz, aynı zamanda yük aktarımı için kanallar sağlar. Karbon nanoyapıların yüksek elektronik iletkenliği, büyük bir şarj/deşarj akımında hız kapasitesi ve güç yoğunluğuna fayda sağlar. Metal oksitler, yükü ve enerjiyi depolayan ana kaynaklardır. Metal oksitlerin elektro-aktiviteleri, karbon nanoyapı-metal oksit kompozit elektrotların yüksek spesifik kapasitansına ve yüksek enerji yoğunluğuna katkıda bulunmaktadır. Çoklu katkılama bir veya birden fazla metal katkılaması ile yapılabilir. Daha fazla metal katkılamanın iletkenliğe etki etmesi ve böylece spesifik enerjinin artması beklenmektedir. Çok fazla katkılanması ise CNF gözeneklerini kapatarak iletkenliğin düşmesine sebebiyet vermektedir.

2.5.2.2. Organik Yapıların Kullanımı

Organik katkılar ise genellikle gözenekliliği arttırmak amaçlı yapılır. İnorganik katkılara göre organik katkılarda redoks tepkimeleri daha az olması nedeniyle tercih edilmektedir. Organik katkılar polietilen glikol (PEG), PMMA (polimetil metakrilat) ve PVP (polivinilprolidon) gibi nanofiberleri çok az karbon üreten ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyon sırasında ayrışması kolay olan ve farklı gözenek boyutu yapıları elde etmek için kendi hacminin küçülmesine neden

olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. He ve arkadaşları PAN-PVP polimerlerini kullanarak elektrospin yöntemi ile elde ettikleri CNF'nin spesifik yüzey alanını 1120,3 m^2/g bulurken spesifik kapasitansı 231,6 F/g, spesifik enerji yoğunluğunu ise 15,1 Wh/kg bulmuşlardır [68]. Wang ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada ise PAN-PSF(polisülfon)'den elde ettikleri 687 m^2/g yüzey alanına sahip CNF'nin 0,25 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 257 F/g ve enerji yoğunluğunu yaklaşık 36 Wh/kg bulunmuştur [69].

Gözenek yapısını arttırmak için PAN'ın yanında bir diğer polimer olan PMMA da sıkca kullanılmaktadır. Karbonizasyon sırasında PAN karbon kaynağı olan nanofiberleri verirken, PMMA ise gözenek oluşturmak için yüksek sıcaklıkta neredeyse tamamen ortamdan uzaklaşmaktadır. PAN ve PMMA'nın karışmamaları sonucunda PMMA ortamdan tamamen uzaklaştığında karbon nanofiberler de tek tip gözenekler gözlenir. PMMA ve PAN ağırlık oranları ayarlanarak gözenek yapısı kontrolü yapılabilir. PMMA içeriği az olduğunda, PMMA, PAN içerisinde ada yapısında dağılır ve elde edilen karbon nanofiberler küçük süreksiz gözenekler oluşturur. PMMA içeriği arttırıldığında ise PAN içerisinde sürekli faz oluşabilir ve yüksek gözenekli nanofiberler oluşturulabilmektedir [70]. Organik katkılarda, katkı maddesinin ana malzemeye göre oranı da önemlidir. Lu ve arkadaşları PAN/PMMA polimerlerini kullanarak elektrospin yöntemi ile PAN ve PMMA oranlarını değiştirerek farklı karbonizasyon sıcaklığında yaptıkları analiz sonucunda PAN:PMMA 7:3 oranının ve 800°C karbonizasyonun en iyi sonucu verdiği ve 0,1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 144 F/g bulmuşlardır [71]. Ayrıca gözenekli karbon yapıların elektrokimyasal aktivitesi, bant aralığı modifikasyonu veya heteroatom (örneğin; N, O, S ya da B) eklenmesi ile yüzey özellikleri değiştirilebilir. Azot katkılama, karbon nanofiberlerin gözenekli yapılarını elektronca zengin yapmak için yaygın olarak kullanılır. Genel olarak, azot katkılama; üre, aminler, amonyak, melamin, polipirol ve

polianilin gibi azot kaynağı ilavesi ile elde edilebilir. Tahir ve arkadaşları, melamin kullanarak g-C3N4 nanofiber sentezleyerek elde ettikleri superkapasitör elektrodunun 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansını 263,75 F/g bulmuşlardır [72]. Başka bir çalışmada, % 5 melamin ve PAN karışımı ile elektrospin yöntemi ile üretilen CNF'nin 20 mA/g'da spesifik kapasitansı 435,47 mAh/g bulunmuştur [73]. Azot dışında, kükürtün de karbon ile benzer elektronegatifliğe sahip olması, elektronik özellikleri ayarlama, elektron çiftlerini polarize etme, şarj bölgeleri oluşturma, elektrolitin yüzey elektron ilgisini önemli ölçüde arttırma ve elektrokimyasal özellikleri geliştirme gibi önemli avantajları bulunmaktadır. Bu katkılar sebebiyle kükürt katkılama da süperkapasitörlerde tercih edilir [74]. George Hasekawa ve arkadaşlarının kükürt katkılı EDLC üzerine yaptığı çalışmada, kükürtün yüksek iletkenliğin yanı sıra yüksek yüzey alanı da (2400 m^2/g) sağladığı görülmüş ve 1 A/g akım yoğunluğunda kapasitörün spesifik kapasitansı 206 F/g ölçülmüştür. Nazish Parveen ve arkadaşlarının yaptığı kükürt katkılı grafende ise XPS sonucuna göre % 3,42 oranında kükürt gruplarının bulunduğu ve spesifik kapasitans 3 A/g akım yoğunluğunda 320 F/g ölçülmüştür. Lei ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tiyoüre kullanılarak N/S katkılı karbon mikroküreler elde edilmiş ve 0,3 A/g akım yoğunluğunda 277, 1 F/g spesifik kapasitans bulmuşlardır[75]. Hui Chen ve arkadaşları karaağaç çiçeğinin biyokütlesinin kendi içersinde S ve N içermesininden yararlanarak elde ettikleri aktif karbonun 2048,6 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olduğunu 1 A/g akım yoğunluğunda 275 F/g spesifik kapasitans verdiğini bulmuşlardır [76]. Literatürde sadece kükürt katkılı CNF çalışması bulunmaması ile birlikte azot-kükürt katkılı CNF çalışması bulunmaktadır. Wei Zong ve arkadaşları ise üre kullanarak elde ettikleri N/S katkılı CNF'nin 1 A/g akım yoğunluğunda 280,1 F/g spesifik kapasitans verdiğini bulmuşlardır [77]. Ahmad ve arkadaşlarının PAN polimerinden yola çıkarak sistein aminoasidi yardımıyla kükürt ve azot içeren CNF'leri 1 A/g akım yoğunluğunda 193,63 F/g spesifik kapasitans vermiştir [78]. Xie ve arkadaşları, tiyoüre ve penolik reçineyi azot ve kükürt kaynağı olarak kullanmış ve N/S çift

katkılı mezo gözenekli karbon elektrot sentezleyerek oluşturdukları süperkapasitörün 0,5 A/g'da spesifik kapasitansını 125 F/g bulmuşlardır [79]. Lei ve arkadaşları, tiyoüre sulu solüsyonun da karbon kaynağı olarak selüloz kullanılarak sentezledikleri N/S çift katkılı karbon fiberlerin (NSCF) elektrot olarak spesifik kapasitanslarını 202 F/g ve süperkapasitör cihazı olarak 0,5 A/g'da spesifik kapasitansının 80 F/g bulmuşlardır [80]. Wang ve arkadaşları, melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) reçinelerinden gözenekli karbon nano tabakalarını piraliz yöntemi ile sentezlemişlerdir. N/S co-doped C-MFT-2 olarak isimlendirdikleri süperkapasitörün 1 A/g'da spesifik kapasitansının 80 F/g verdiğini bulmuşlardır [81].Yapılan tüm çalışmalar kükürt ve azot katkısının süperkapasitör için iyileştirici özelliğini kanıtlar nitelitedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME VE KİMYASALLAR

Poliakrilonitril (PAN, Mw:150.000) Sigma Aldrich'den, Poli(metilmetakrilat) (PMMA, Mw:120.000) Alfa Aesar'dan, Dimetilformamit (DMF) Merck'den, Tiyoüre Labshop41'den temin edilmiştir.

3.2. YAPISAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Sentezlenen malzemelerin yapısal ve dokusal özelliklerini, kompozisyonlarını ve elektrokimyasal değerlerini belirlemek amacıyla aşağıdaki karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

3.2.1. Raman Spektroskopisi

Raman Spektroskopisi titreşim spektroskopidir. Bu yöntem ile ışık kaynağından gönderilen fotonların atom veya moleküllerden saçılmaları incelenerek maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin yapıları hakkında bilgi edinilmektedir. Bu çalışmada Raman analizi, 532 nm'de 100 mW'a kadar hava soğutmalı DPSS lazerli WITech Alpha 300R Raman spektrometresinde ortam sıcaklığında yapılmıştır.

3.2.2. Elektron Kırınımı

Elektron kırınımı, numuneye hızlandırılmış elektron demeti ateşleyerek maddeyi incelemek için kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Elektron kırınımı, katıların kristal yapısını incelemek ve morfolojilerini incelemek için genellikle bir taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ve bir geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) gerçekleştirilmektedir.

3.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX

Taramalı elektron mikroskobu, bir elektron demeti ile madde yüzeyini tarayarak görüntü elde edebilen bir elektron mikroskobudur. Elektronlar maddedeki atomlarla etkileşerek yüzey yapısı ve kompozisyonları hakkında bilgi vermektedir. SEM'de görüntü oluşumu elektron demetinin ulaştığı madde atomlarının yaydığı ikincil elektronlar ile gerçekleşir. Maddenin yüzey yapısı, farklı bölgelerinden kopan ikincil elektronlardaki değişime sebep olmaktadır. İkincil elektronların saçılımı ile karakteristik X-ışınları yardımıyla elde edilen sinyaller yapısal ve kompozisyon analizleri sağlamaktadır.

Bu çalışmada SEM görüntüleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobunda (Zeiss Sigma 300, 3 kV) elde edilmiştir.

3.2.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) inorganik ve organik malzemelerin mikro/nano ve kristal yapısının tayininde kullanılmaktadır. Geçirimli elektron mikroskobunda görüntü oluşumu maddeden geçirilen yüksek enerjili elektronların izlenmesi ile sağlanmaktadır. Elektronların madde ile etkileşimleri sonucu oluşan saçılımlar çeşitli sensörler ile belirlenerek görüntü eldesi sağlanmaktadır.

Bu çalışmada TEM görüntüleri geçirimli elektron mikroskobunda (TEM; Hitachi HT7700) elde edilmiştir.

3.2.3. X-ışını Fotoelektron Spektrometre (XPS)

X-ışını fotoelektron spektrumları ile malzeme yüzeyi X-ışınları etkisinde bırakılarak, yüzeydeki atomlardan elektronların koparılmasıyla fotoelektronlar oluşur ve elektronlar ölçülerek elektronların bağlanma enerjileri belirlenmektedir. XPS, metallerin oksidasyonlarını,

polimerlerin, organik veya inorganik maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede kullanılır.

Karbon nanofiberlerin gözenek yapıları, X-ışını fotoelektron spektrumları (XPS), Al Ka X-ışını kaynağına sahip bir Thermo Scientific K-Alpha X-ışını fotoelektron spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

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

Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı yöntemi malzemelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu hakkında bilgi vermektedir. BET teorisi, spesifik yüzey alanını ölçmek için adsorbat olarak malzeme yüzeyleriyle kimyasal olarak reaksiyona girmeyen gazları kullanmaktadır. Azot, BET yöntemleriyle yüzey araştırması için kullanılan en yaygın olarak kullanılan gaz halinde adsorbattır. Bu nedenle, standart BET analizi çoğunlukla N_2'nin kaynama sıcaklığında (77 °C) gerçekleştirilmektedir. Gaz moleküllerinin yüzeye tutunma özelliklerinden (adsorpsiyon) faydalanılarak gözenekli malzemelerin yüzey alanları belirlenmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin ara yüzeydeki derişimini sıvı fazdaki denge derişimine bağlayan matematiksel ifadeye adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

Gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemler; Barrett, Joyner ve Halenda (BJH), DFT (Density Functional Theory) vb.'dir. Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi genellikle mezogözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi amacıyla desorpsiyon izoterm verileri uygulanmaktadır.

Bu çalışmada Micromeritics tarafından 76 K'de N_2 adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermleri ile incelenmiştir. Karbon nanofiberlerin spesifik yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımı BET yöntemi ile belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Elektrokimyasal performanslar üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistemler için değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler CV, GCD ve EIS analizleri üzerinden yapılmıştır.

3.3.1. Döngüsel Voltametri (CV)

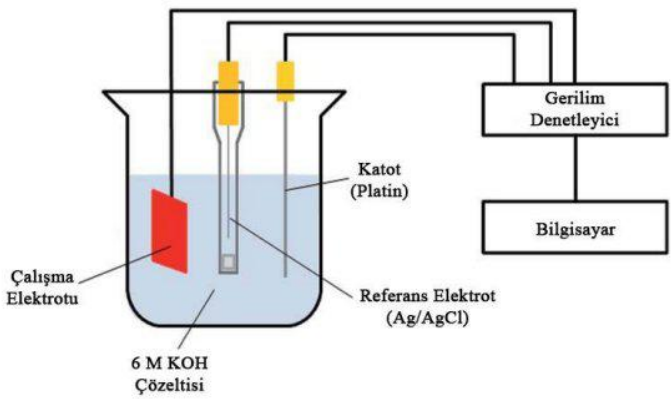
Döngüsel voltametri, enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal performansını ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. CV mekanizması, elektrotlara giden doğrusal voltajın süpürülmesini takip eder. Yani, pozitif voltaj taraması, belirli bir voltaja şarj olur ve maksimum voltaj elde edildikten sonra, deşarj için tarama hemen tersine çevrilir. Elektrokimyasal kapasitörlerin elektrokimyasal performansı, uygulanan voltaja bağlı akım yanıtı kullanılarak değerlendirilebilir.

Bu çalışmada Gamry referans 3000 cihazı kullanılmıştır. Gamry Reference 3000, piller, yakıt hücreleri veya süperkapasitörler üzerinde yapılan araştırmalar için uygun, yüksek akımlı, yüksek performanslı bir potansiyostattır. Ayrıca yüksek voltaj ve yüksek akım gerektiren genel fiziksel elektrokimya deneyleri için de uygundur. Cihazda üç ayrı elektrot bulunmaktadır. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi beyaz referans elektrot, kırmızı karşıt elektrot ve yeşil ise çalışma yani çalışma elektrotudur.



Şekil 3.1. GAMRY Reference 3000

Bu çalışmada, CNF çalışma elektrotu olarak, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 3.2). Çalışma elektrodu 1x1 cm^2 ebatında kesilmiş film halindeki CNF'nin bayrak şeklinde kesilmiş nikel köpük arasına yerleştirilip basınç yardımıyla sıkıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bütün ölçümler 6 M KOH elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Üç Elektrot Çalışma Prensibi

Karbon nanofiber elektrot malzemelerinin spesifik kapasitansı (C_S), aşağıdaki denklem'den hesaplanmıştır:

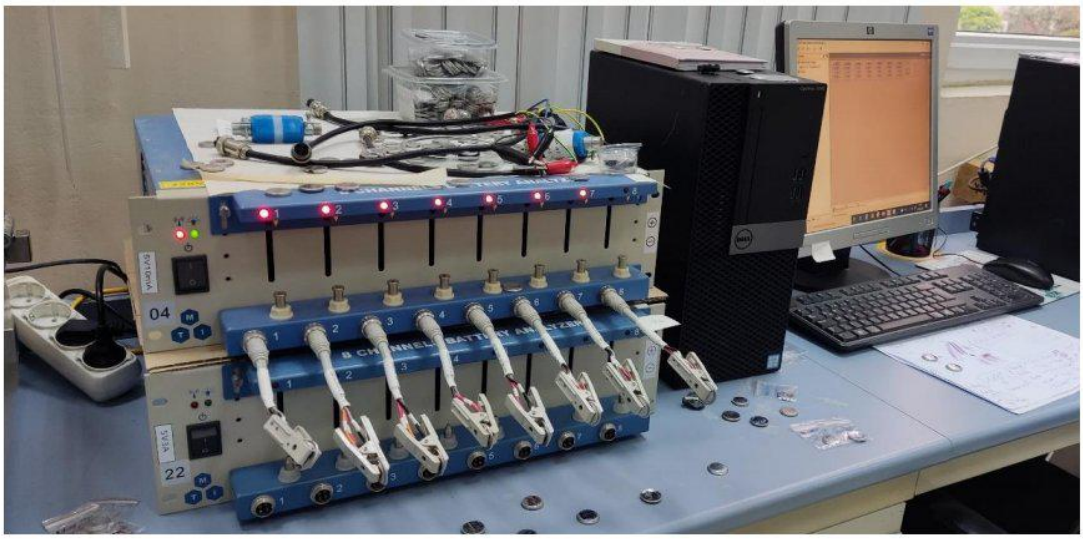
$$C_S = I \times \frac{\Delta t}{(m\,\Delta V)}$$

Burada I, Δt, ΔV, m sırasıyla akım, deşarj süresi, potansiyel değişim ve elektrodun kütlesidir.

3.3.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)

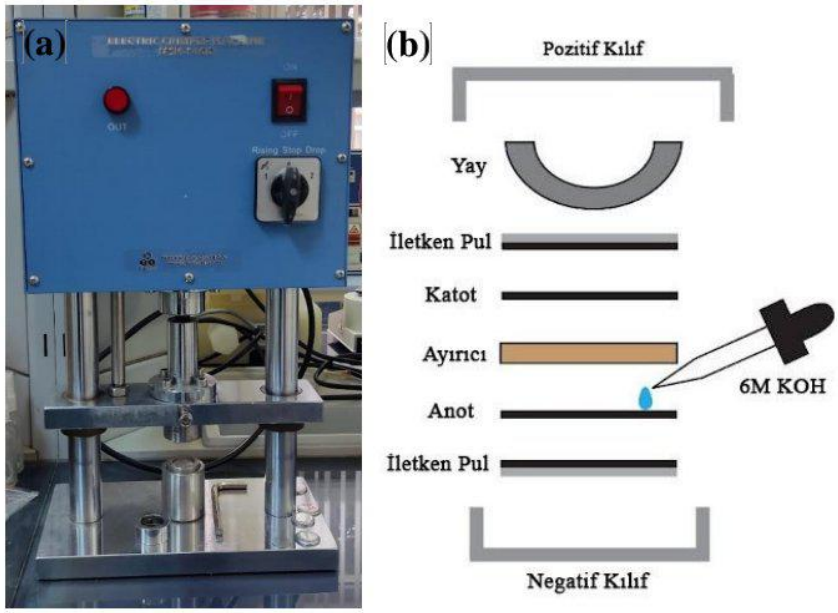
Galvanostatik şarj-deşarj süreci, zamana göre yanıt veren potansiyeli takip eder. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD), kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, ESR ve döngü kararlılığı gibi bir dizi SK performans parametresini değerlendirmek için uygulanan bir yöntemdir.

Şekil 3.3'de gösterilen sekiz-bölmeli Battery Analyzer (0,02 - 10 mA, 5V'a kadar, MTI Corporation) cihazı GCD testleri için kullanılmıştır. Batarya analiz cihazı elde edilen süperkapasitör hücrelerine belirli bir akım yoğunluğunda şarj-deşarj edebilme imkanı vermektedir. Ayrıca farklı akım yoğunluklarında yapılan şarj ve deşarj ile SC hücresinin spesifik kapasitesi, spesifik enerji ve spesifik güçleri hesaplanabilir. Şarj-deşarj döngü sayısı boyunca spesifik kapasitede meydana gelen değişim ile çevrim ömrü hesaplanır.



Şekil 3.3. Batarya analiz cihazı

Batarya analiz cihazı için elektrotlar önce hücre haline getirilmelidir. İki adet 10 mm çapında elektrot ve bir adet 19 mm çapında Whatman ayırıcı kesilerek sırasıyla elektrot/ayırıcı/elektrot olarak CR2032 düğme hücresine (20 mm*3,2 mm (çap*kalınlık)) Şekil 3.4.b'deki gibi yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmıştır. SK buton hücresi, CR2032 düğme hücrelerinin bir pil kapatma cihazı ile sıkıştırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.4.a).



Şekil 3.4. (a) Elektronik Pil Kapama Cihazı ve (b) SC hücre dizaynının gösterimi

İki elektrot için spesifik kapasitans (Csp),

$$Csp = 4I \times \frac{\Delta t}{(m\,\Delta V)}$$

ΔV'nin voltaj aralığını, m elektroaktif malzemelerin toplam kütlesini temsil eder, Δt deşarj süresi, I deşarj akımıdır.

$$E = Csp\ \frac{\Delta V^2}{(8\ X3.6)}$$

$$P = 3600 \times \frac{E}{\Delta t}$$

E ve P sırasıyla spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg) ve spesifik güç yoğunluğudur (W/kg).

3.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir malzemenin kapasitif performansını değerlendirmek ve bir enerji depolama cihazının elektrik performansına katılan elektrotların ve elektrolitik süreçlerin katkısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Genel olarak, EIS ölçümleri için, empedans verileri, geniş bir frekans aralığında (örneğin; 0,01 ila 100 kHZ) küçük bir genlikte (örneğin, ± 5 ila ± 10 mV) alternatif potansiyel uygulanarak açık devre potansiyelinde toplanır [82]. Empedans (Z), Z' ve Z'' sırasıyla empedansın gerçek ve sanal kısımları olduğu Z=Z'+jZ'' olarak tanımlanır. Spesifik kapasitans, aşağıdaki denkleme göre sanal kısımdan (Z'') hesaplanır:

$$C = \frac{-1}{2\pi f Z'' m}$$

Burada f (Hz) frekans ve m (g) ise elektrodun ağırlıdır.

3.4. KARBON NANOFİBERLERİN SENTEZİ

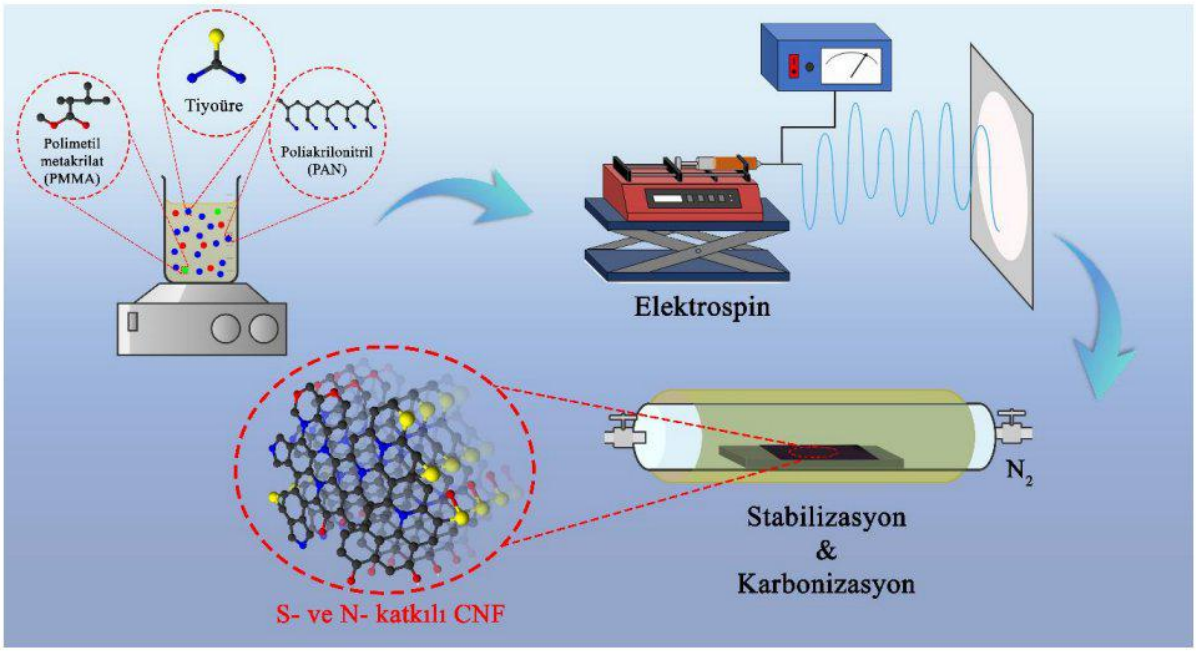
3.4.1. PAN/PMMA/Tiyoüre Esaslı Polimerik Nanofiberlerin Sentezi

Polimerik nanofiberlerin sentezi için ilk olarak elektrospin yöntemi ile DMF içerisinde kütlece % 10'luk PAN (150.000 g/mol)-PMMA çözeltisi hazırlanmıştır. 1,4 g PAN ile 0,6 g PMMA ve farklı oranlarda tiyoüre (PAN'a göre % 2,5, % 5 ve % 10), 18 g DMF içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Oluşan çözelti 70 °C bir gece karıştırılarak lif çekimine hazır hale getirilmiştir. Elde edilen çözeltiye elektrospin uygulanmıştır. Hazırlanan PAN çözeltisi şırınganın içine çekilmiş, şırınga besleme pompasına yerleştirilmiş ve 1 mL/saat pompa hızı, 15 cm levha mesafesi ve 18 kV voltaj kullanılarak alüminyum folyo üzerine fiberlerin toplanması sağlanmıştır.

3.4.2. Polimerik Nanofiberlere Termal İşlemlerin Uygulanması

Polimerik nanofiberler tüp fırında 280 °C 'de ısınma süresi 2 °C/dk olacak şekilde 2 saat stabilizasyon, 800 °C 'de ısınma süresi 5 °C/dk olacak şekilde 2 saat karbonize edilmiştir. Fırın azot gazı eşliğinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Farklı tiyoüre oranları ile elde edilen azot ve kükürt heteroatom katkılı karbon nanofiberler, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5ve N/S-CNF10 olarak adlandırılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için tiyoüre içermeyen PAN/PMMA polimerek nanofiberlerde de karbon nanofiberler aynı yöntem ile sentezlenmiştir.

Şekil 3.5.'de PAN /PMMA/Tiyoüre esaslı karbon nanofiberin üretim aşamaları gösterilmiştir.



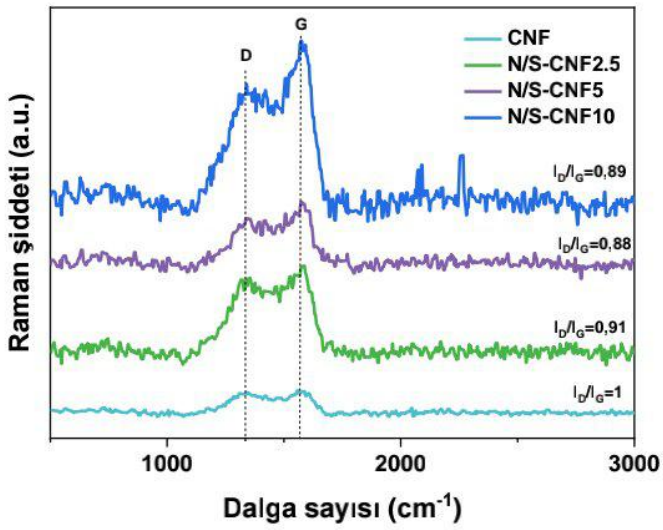
Şekil 3.5. PAN /PMMA/Tiyoüre esaslı karbon nanofiberin üretim şeması

4. BULGULAR

4.1. KARBON NANOFİBERLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

4.1.1. Raman Spektroskopisi

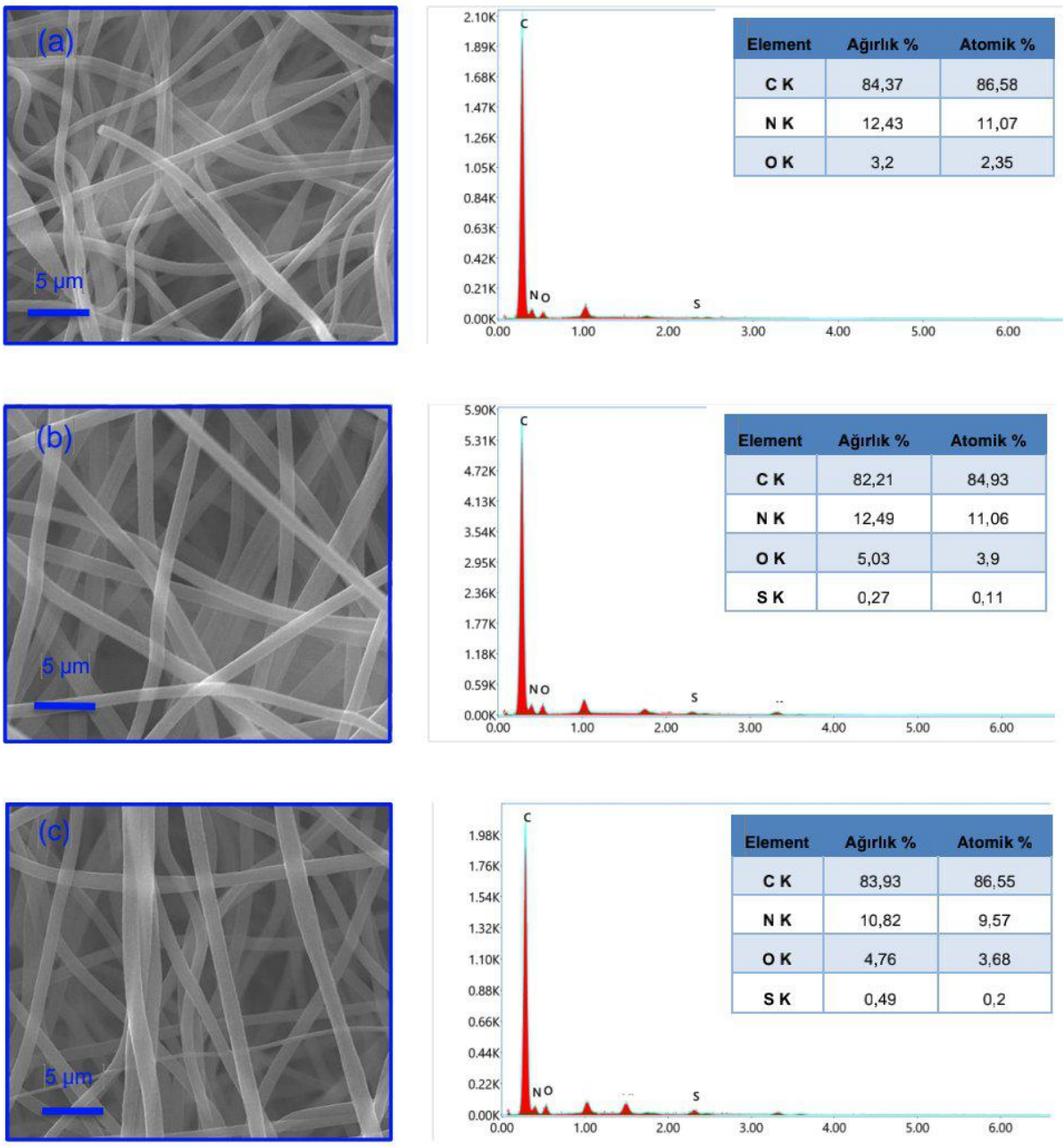
Sentezlenen numunelerin karbon yapıları Raman spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. 1332 cm^{-1}'deki Raman karakteristik D-bandı kristal olmayan kısma karşılık gelirken, 1567 cm-1'deki diğer tipik G-bandı kristalli kısma karşılık gelmektedir. Şekil 4.1'de saf CNF için D-bandının G-bandına (I_D/I_G) oranı yaklaşık 1 iken, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5, N/S-CNF10 için sırasıyla yaklaşık 0,91, 0,88 ve 0,89 bulunmuştur. Eklenen tiyoüre konsantrasyonu arttıkça I_D/I_G değerinin 1'den 0,88'e düştüğü açıkça görülmektedir. N/S-CNF5 en düşük I_D/I_G değerine sahip olduğu, bu da karbon yapısının en yüksek grafitleşme derecesine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Yüksek heteroatom katkının (azot ve kükürt) grafitleşmeye olumlu etkisini göstermekte ve tüm bu sonuçlar karbon yapısının oluşumunu başarılı bir şekilde doğrulamaktadır.



Şekil 4.1: CNF'lerin RAMAN Spektroskopisi

4.1.2. SEM ve TEM Analizi

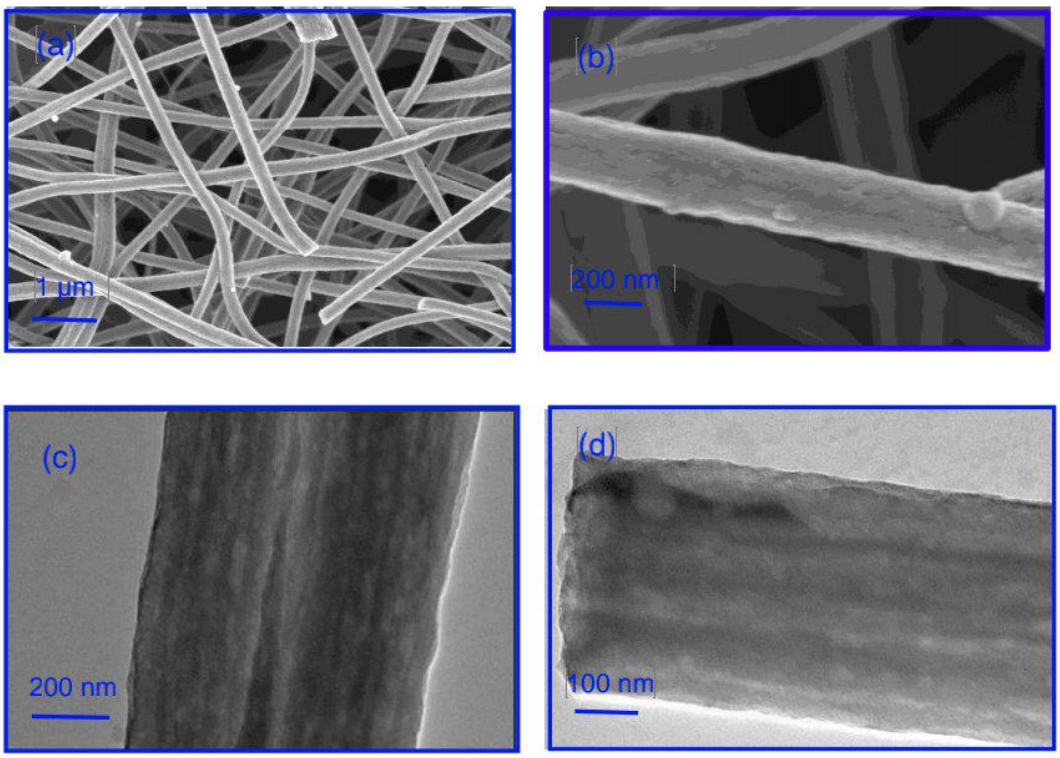
CNF'lerin mikroskobik morfolojilerini ve iç porozitelerini araştırmak için SEM analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri, Şekil 4.2.a-c'de gösterildiği gibi 5 µm ve Şekil 4.3.a-b'da gösterildiği gibi 1 µm (resim içi 200 nm) farklı çözünürlüklerde alınmıştır. Şekil 4.2.a-c, sırasıyla CNF, N/S-CNF2.5 ve N/S-CNF10'un lifli yapısını ve ağ benzeri bir gözenekli yapının oluşumunu göstermektedir. SEM görüntüleri nanofiberlerin aynı çapta, homojen dağılımda ve düzenli morfolojide sentezlendiğini ve liflerde hiçbir çatlak, yığın veya dal gözlenmediğini ortaya koymaktadır. Hazırlanan CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'un çapları sırasıyla 270 nm, 330 nm, 380 nm ve 440 nm olarak ölçülmüştür. EDX analizi ile malzemenin element kombinasyonunu ve saflığını elde etmek mümkündür. Hazırlanan CNF'nin EDX verileri ile C (ağırlıkça % 84,37), O (ağırlıkça % 3,20), ve N (ağırlıkça % 12,43) elementleri içermektedir. N/S-CNF2.5 ve N/S-CNF10'un sırasıyla C (ağırlıkça % 82,21 ve % 83,93), O (ağırlıkça % 5,03 ve % 4,76), N (ağırlıkça % 12,49 ve % 10,82) ve S (ağırlıkça % 0,27 ve % 0,49) elementleri içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.3.a-b, N/S-CNF5'in yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsünü göstermektedir. Tiyoüre eklendikten sonra daha büyük çaplı homojen fiberlerin düzenli morfolojide oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlar, tiyoüre ilavesiyle fiber çaplarının arttığını ve tiyoürenin lifli ve gözenekli yapının korunmasını desteklediğini göstermektedir.



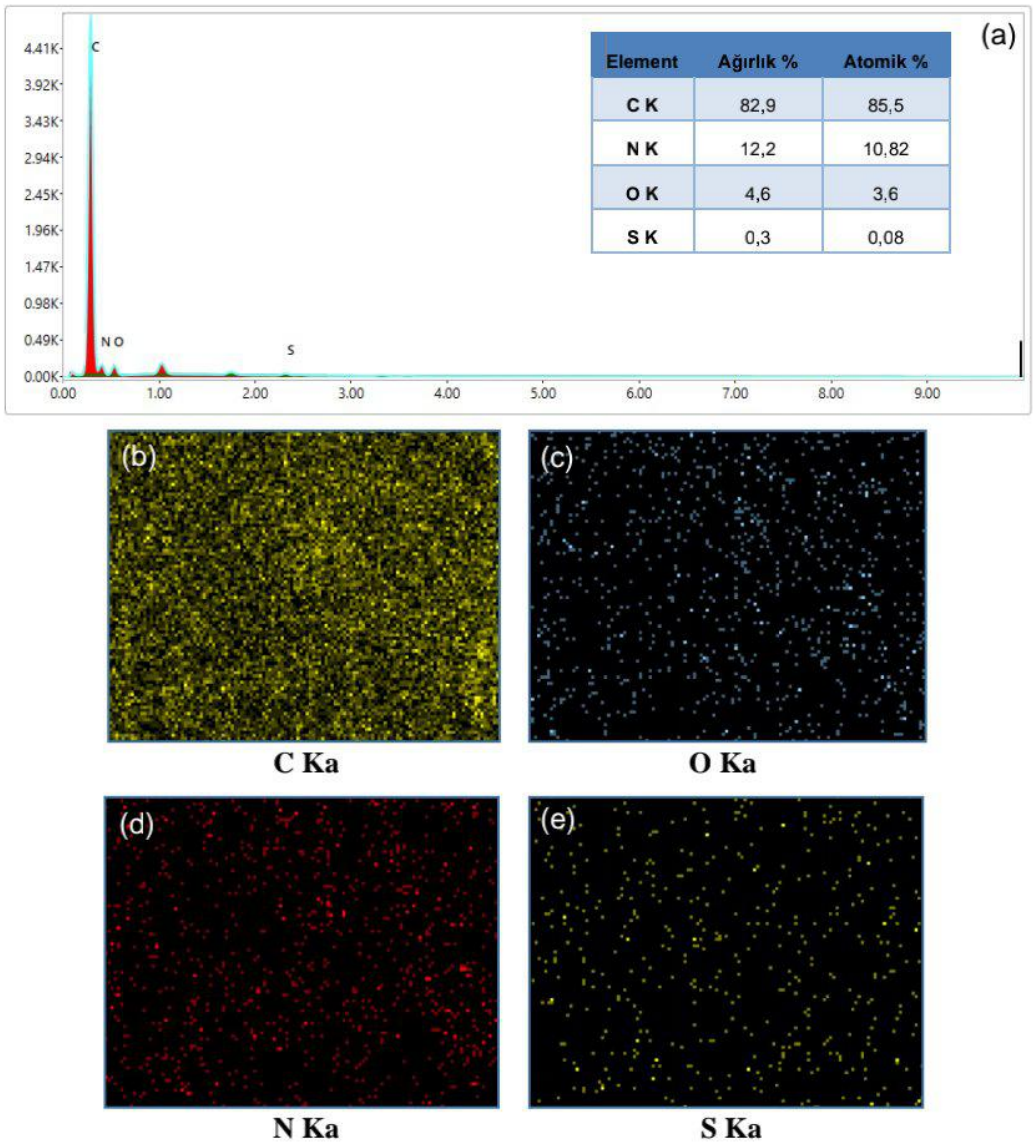
Şekil 4.2. (a) CNF, (b) N/S-CNF2.5 ve (c) N/S-CNF10 ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumu

TEM görüntüleri, CNF'lerin morfolojisi ve yapıları hakkında daha detaylı bilgi ortaya koymak için alınmıştır. Şekil 4.3.c-d'de, N/S-CNF5'in iyi gelişmiş bir lif yapısına ve mezo gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan N/S-CNF5 örneğinin EDX sonuçları ve

elementel haritalaması Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Şekil 4.4.a, hazırlanan N/S-CNF5 için karşılık gelen EDX; C (ağırlıkça % 82,90), O (ağırlıkça % 4,60), N (ağırlıkça % 12,2) ve S (ağırlıkça % 0,30) element içeriklerini göstermektedir. Şekil 4.4.b-e'deki EDX haritalandırması, N/S-CNF5 üzerindeki C, O, N ve S elementlerinin homojen dağılımını doğrulamaktadır. Sonuç olarak, karakterizasyon sonuçları, farklı tiyoüre ilavesi ile N ve S elementinin CNF'lere başarılı bir şekilde katkılandığını göstermektedir.



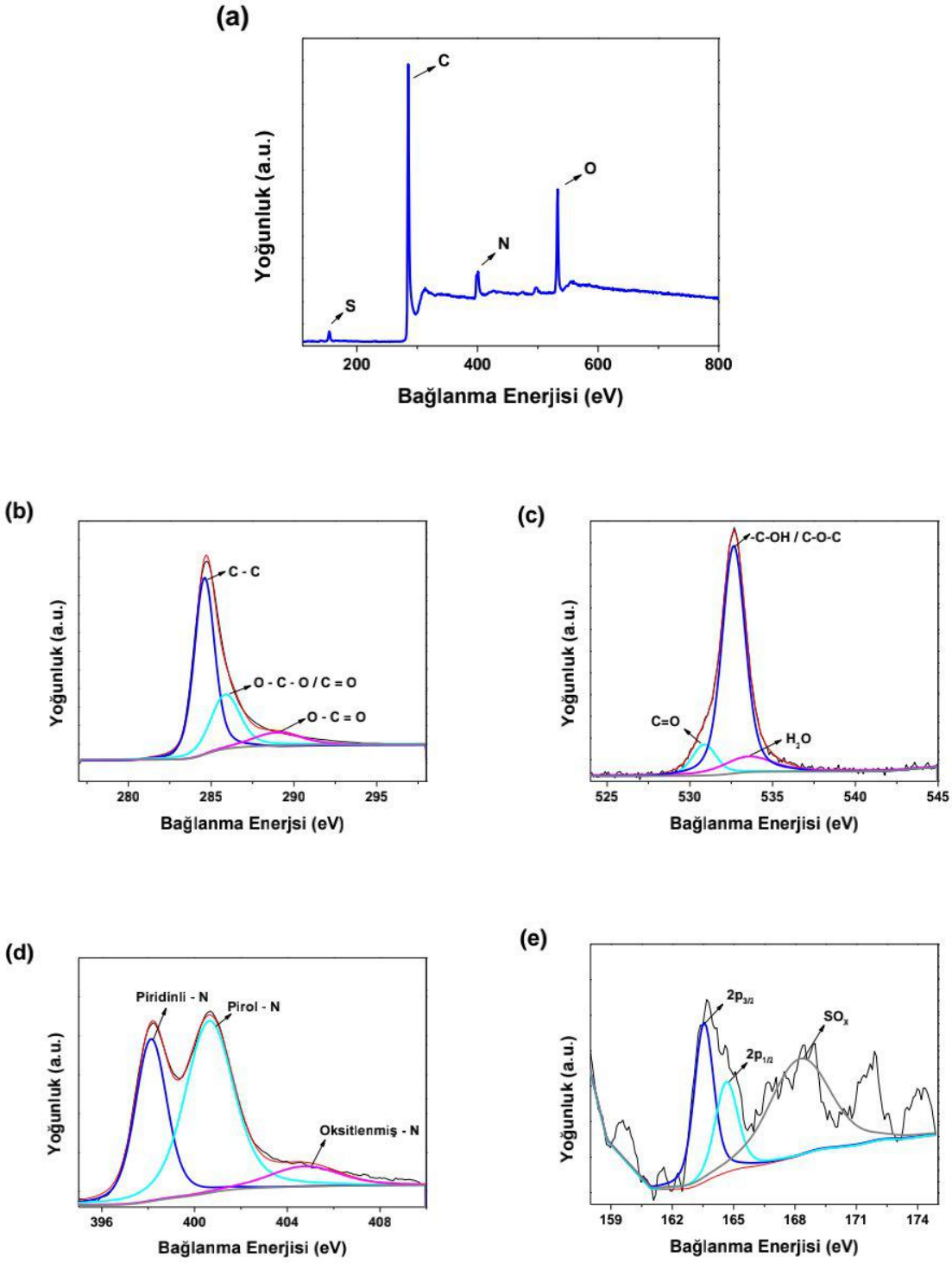
Şekil 4.3. N/S-CNF5'in (a-b) düşük çözünürlükteki ki SEM görüntüsü, (c-d) N/S-CNF5'in TEM görüntüsü



Şekil 4.4. (a) EDX grafiği ve (b-e) N/S-CNF5'in karbon, azot, oksijen ve kükürt elementleri için EDX haritalandırması

4.1.3. XPS Analizi

N/S-CNF5'nin ayrıntılı element bileşimleri ve oluşan reaksiyonlar XPS ile incelenmiştir. Şekil 4.5.a'da XPS spektrumları, N/S-CNF5'nin bileşimini C, N, O ve S elementlerinden oluştuğunu göstermiştir. Şekil 4.5.a'da gösterildiği gibi, XPS spektrumunda C 1s (~284,9 eV), N 1s (~399,8 eV), O 1s (~532,7 eV) ve S 2p (~154 eV)'ye ait dört pik görülmektedir [83]. N/S-CNF5'teki C, N, O ve S'nin atomik yüzdeleri sırasıyla % 74,45, % 9,42, % 15,69 ve % 0,44 olarak bulunmuştur. Şekil 4.5.b'de C 1s'lerin yüksek çözünürlüklü spektrumunda, C–C, O–C–O/C=O ve O–C=O bağlarını belirten sırasıyla yaklaşık 284,8 eV, 286 eV ve 288,5 eV'de üç tepe noktası belirlenmiştir [84]. Şekil 4.5.c'de ise N/S-CNF5'in O 1s spektrumunun, fenol tipi oksijen (C–O–C), ester tipi oksijen (O–C=O) ve su bulundurduğu görülmüştür [84–86]. Şekil 4.5.d'de N 1s'nin yüksek çözünürlüklü spektrumunda, piridinik-N, pirol-N ve oksitlenmiş-N için sırasıyla 398 eV, 400,8 eV ve 404,8 eV bağlanma enerjisi değerlerine sahip üç tepeyi temsil etmektedir [73,87]. Şekil 4.5.e'de yüksek çözünürlüklü S 2p spektrumunda, sırasıyla yaklaşık 163,6 eV, 164,7eV ve 168,4 eV'de bulunan $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ve SOx karşılık gelen iki ayrı tepe noktasıyla karşılaşılmıştır [74,88,89]. CNF içerisindeki karbon ile bileşik yapmış heteroatomlar, kapasitans performansını arttırmak için elektrolitin elektrot malzemesinin gözeneklerine dağılımını kolaylaştırmaktadır [81]. Böylece yukarıda yer alan tüm sonuçlar CNF'lerin C, N, O, ve S içeriğiyle başarı ile sentezlendiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.5. (a) N/S-CNF5'in XPS spektrumu, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) N 1s ve (e) S 2p spektrumları.

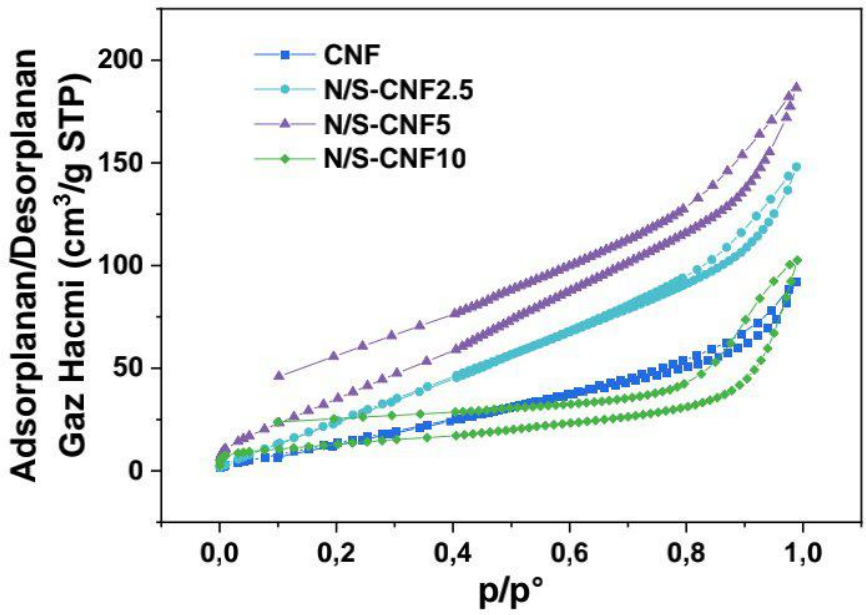
Tablo 4.1. XPS pik analizinden elde edilen element bileşiminin özeti.

Yüzey Elementleri (% at.)		**N_{1s} (% at.)**		**S_{2p} (% at.)**		**O_{2p} (% at.)**		**C bağlı ağırlıkça oranları (%)**	
C	74,45	N_1	43,57	S_1	38,39	O_1	57,9	S/C	0,6
O	15,69	N_2	46,51	S_2	31	O_2	13,76	O/C	21,07
N	9,42								
S	0,44	N_3	9,93	S_3	30,61	O_3	28,34	N/C	12,66

4.1.4. Yüzey Alanı ve Boyut Dağılımı Analizleri

CNF'lerin yüzey alanı, gözeneklilik parametrelerini ve gözenek hacmini araştırmak için bir Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak erişilebilir yüzey alanı, herhangi bir süperkapasitörün performansı ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 için toplam BET yüzey alanları sırasıyla 62,8, 113,5, 144,2 ve 33,1 m^2/g olarak bulunmuştur. (Şekil 4.6)

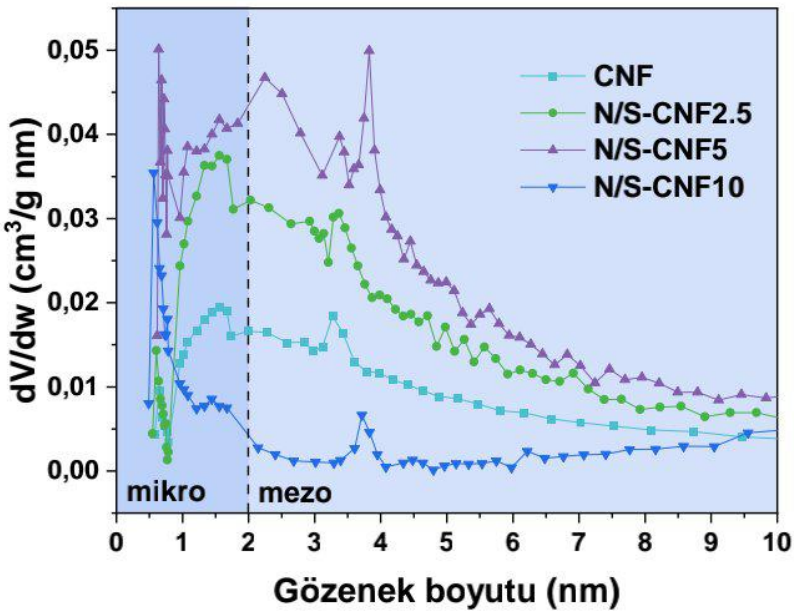
CNF ile karşılaştırıldığında, N/S-CNF5 artan bir yüzey alanına sahip olmakla birlikte, aynı zamanda toplam gözenek hacminin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. S_{BET} ölçümüne göre mikrogözeneklerin N/S-CNF5'de (% 58), N/S-CNF2.5 (% 29) ve CNF'den (% 38) göre daha büyük olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.6. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'nun N2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri

PAN polimerine Tiyoüre ve PMMA katkılanması sonucu büyük miktarlardaki organik ürünlerin ayrışması sonucunda daha fazla gözenek oluştuğu görülmüştür. Ancak çok yüksek miktarda tiyoüre eklenmesi, karbon katmanlarının birikmesine ve daha küçük bir yüzey alanına (N/S-CNF10) (33,1 m^2/g) neden olmuş ve bu da elektrokimyasal sonuçları üzerinde etkili olmuştur. Genel olarak, mikro gözeneklerin sahip olduğu geniş spesifik yüzey alanı, yüksek bir kapasitans ile sonuçlanmıştır. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'un gözenek boyutu dağılım eğrileri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Mikrogözeneklerin girişinin yük depolama için önemli olduğu bilinirken, mezogözeneklerin varlığının iyon taşınması için kritik olduğu iyi bilinmektedir. Tablo 4.2'de N/S-CNF5, geniş bir mikrogözenek boyutu dağılımına (0,65 - 2 nm) ve dar bir mezogözenek boyutu dağılımına (2 - 10 nm) sahip olduğu görülmektedir. Mikrogözenek boyutu, kapasitif performans için faydalı olan hidrolize K^+ iyonlarının (0,33 nm) boyutuna yakındır. Gözenek hacimleri ve spesifik yüzey alanları, tiyoüre

artışıyla birlikte belirgin şekilde artmıştır. Şekil 4.7'de de görüldüğü gibi fazla tiyoüre katkısının spesifik yüzey alanını düşürdüğü mikro ve mezogözenekliliğin azladığı söylenebilmektedir. Tiyoüre katkılı CNF'ler arasında, N/S-CNF5, yüksek yüzey alanı, daha iyi mezogözeneklilik ve mikrogözeneklilik ile en büyük toplam gözenek hacmine sahiptir.



Şekil 4.7.CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'nun BJH modeli ile elde edilmiş gözenek boyutu dağılımları

Tablo 4.2. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 elektrotlarının BET spesifik yüzey alanı ve gözenek parametreleri

Numune	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro}[a] (m^2/g)	S_{Meso} (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	V_{Meso}[b] (cm^3/g)	V_{Micro}[c] (cm^3/g)	D_{av}[d] (nm)
CNF	62,8	24,17	38,63	0,153	0,135	0,0188	7,78
N/S-CNF2.5	113,46	32,86	80,6	0,247	0,214	0,0332	7,23
N/S-CNF5	144,2	84,15	60,05	0,325	0,276	0,0497	7,35
N/S-CNF10	35,35	33,1	2,25	0,179	0,160	0,019	17,2

[a]Dubinin–Astakhov elde edilmiş data, [b]1,7-300nm'da BJH'dan elde edilmiş data, [c]0,6-1,7 nm'de Horvarth-Kawazoe'den elde edilmiş data, [d]Desorpsiyon ortalama gözenek boyutu (BET'te 4V/A).

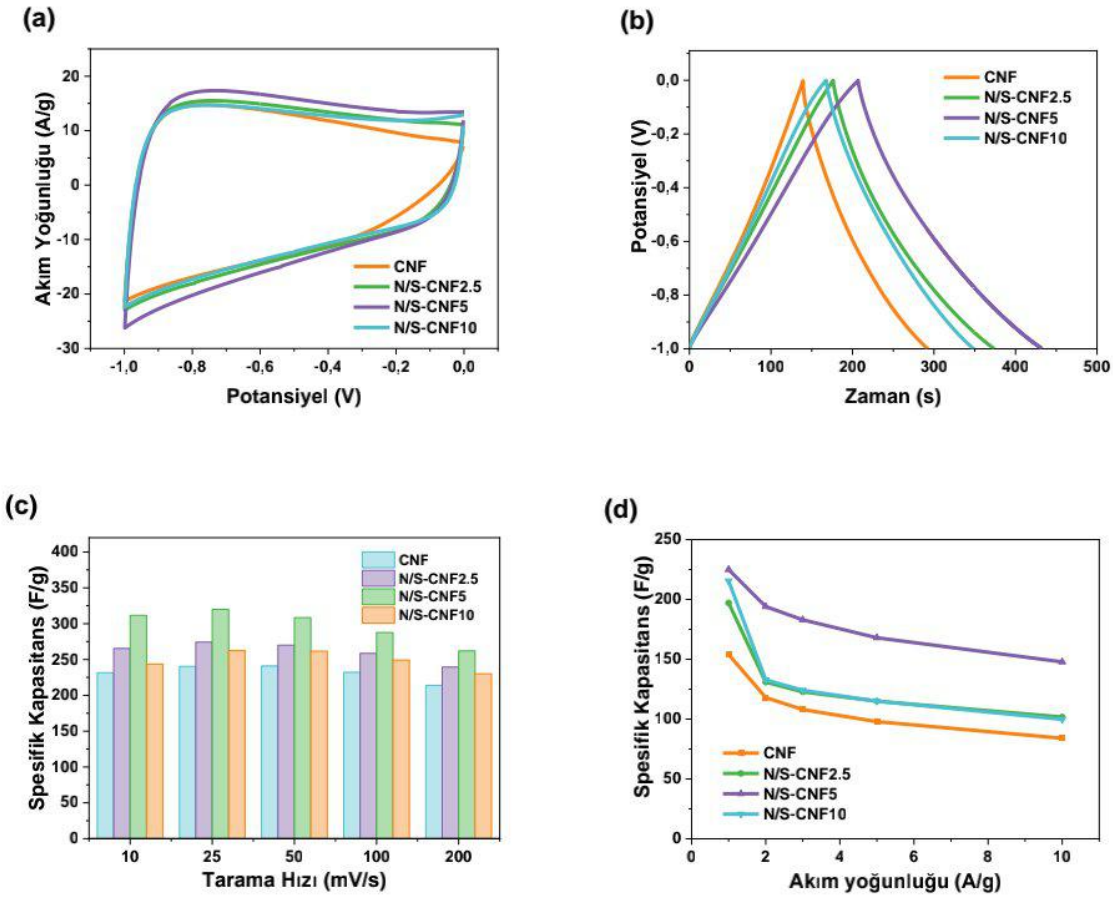
4.2.KARBON NANOFİBERLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Elde edilen PAN/Tiyoüre/PMMA esaslı karbon nanofiberlerin elektrokimyasal performanslarını belirlemek için CV ve GSD analizleri yapılmıştır. Süperkapasitörlerde kullanılacak olan elektrotun hangi tip kapasitansa sahip olduğunun araştırılması için ayrıca DUNN metodu ile kinetik çalışması gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Üç Elektrotlu Sistemde Elektrokimyasal Performans

Şekil 4.8'de CNF'lerin CV ve GCD grafikleri, CV ve GCD değerlerine bağlı olarak spesifik kapasitans grafikleri verilmiştir. Şekil 4.8.a 'da 10 mV/s'lik tarama hızında sırasıyla CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 maddelerinin CV grafikleri gösterilmiş olup EDLC davranışı gösteren CV grafiği gibi dikdörtgen şekle yakın olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.8.a'dan

elde edilen 10 mV/s'lik tarama hızındaki veriler N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 için sırasıyla 232, 259, 288 ve 250 F/g olarak hesaplanmıştır. Fazla tiyoüre ilavesinin (% 10) spesifik kapasitansı düşürdüğü gözlenmiş bunun sebebinin CNF yapısında yüzey alanı ve etkin bölgeyi azaltması ile açıklanabilir.



Şekil 4.8. Üç elektrot ölçüm sonucu: (a) 100 mV/s'de CV eğrileri, (b) 1 A/g'de GCD eğrileri, farklı (c) akım yoğunluklarında kütleye bağlı spesifik kapasitans ve (d) farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans.

Şekil 4.7.b'de 1 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 maddelerinin GCD sonuçları verilmiş olup şarj ve deşarj süresi en yüksek olan yine %5 tiyoüre katkılı karbon nanofiber olmuştur. Şekil 4.8.b'de elde edilen 1 A/g'lık akım

yoğunluğundaki veriler CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 için sırasıyla 154, 198, 225 ve 181 F/g olarak hesaplanmıştır. Kapasitedeki dikkate değer artış, tiyoürenin neden olduğu artan yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi ile açıklanabilir. Şekil 4.8.(c-d)'de tarama hızına ve akım yoğunluklarına bağlı spesifik kapasitans karşılaştırması gösterilmiştir. Şekil 4.8.c'de spesifik kapasitanslar, tarama hızı arttıkça azalan bir eğilim göstermiştir. Artan tarama hızı elektrotun elektrolit içindeki difüzyonunu düşüreceği için kapasitans azalma eğilimi göstermiştir. Buna rağmen N/S-CNF5 elektrodu kapasitansının % 84'ünü korumuştur. Şekil 4.8.d'de CNF'nin farklı akım yoğunluklarında kapasitans değişme yüzdesi % 54,5 iken N/S-CNF5'in kapasitans değişim yüzdesi % 66,2 olarak hesaplanmıştır. Farklı tarama ve akım yoğunlukların da alınan sonuçlar sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans ile en iyi süperkapasitör malzemesinin N/S-CNF5 olduğu görülmektedir. Farklı tarama hızları ve akım yoğunlukları altında her bir elektrot için hesaplanan spesifik kapasitanslar Tablo 4.3. ve Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10 elektrotlarının farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri

	Spesifik Kapasitans, F/g			
Tarama Hızı, (mV/s)	**CNF**	**N/S-CNF2.5**	**N/S-CNF5**	**N/S-CNF10**
10	232	265	**312**	244
25	240	272	320	263
50	241	270	308	262
100	232	259	288	250
200	214	239	262	230

Tablo 4.4. CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'nin farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri

	Spesifik Kapasitans, F/g			
Akım Yoğunluğu, (A/g)	**CNF**	**N/S-CNF2.5**	**N/S-CNF5**	**N/S-CNF10**
1	154	198	**225**	181
2	118	131	194	163
3	108	122	183	154
5	98	115	168	143
10	84	102	149	127

En iyi kapasitans değerini verem N/S-CNF5 elektrodunun 10, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki CV grafikleri Şekil 4.9.a'da gösterilmektedir. Tarama hızı arttıkça grafikte hafifçe bir büküm gözlenmiştir. Şekil 4.9.b, 1 ile 10 A/g arasında çeşitli akım yoğunluklarında N/S-CNF5 elektrotunun GCD eğrilerini göstermektedir. İkizkenar üçgen eğrileri gözlenmiş ve artan akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın azaldığı görülmektedir. Bu durum, elektrolitin elektrotun mikro gözenekleriyle sınırlandırılması nedeniyle oluşmaktadır.

N/S-CNF5 elektrotun DUNN metodu yöntemi ile kinetik çalışması yapılmış ve kapasitif ve difüzyon kontrollü olarak çalışma yüzdeleri hesaplanmıştır.

N/S-CNF5 elektrotunun kapasitans performansını derinlemesine anlamak için EDLC ve PC'nin katkısı nicel olarak incelenmiştir. Bu nedenle, N/S-CNF5 elektrotunun kinetiği ve kapsamlı yük depolama mekanizması, üç elektrot sistemi kullanılarak tarama hızına bağlı CV deneyleriyle belirlenmiştir. Farklı tarama hızlarına sahip belirli bir potansiyelde (Ag/AgCl'ye karşı) gösterdiği akım değerler aşağıdaki formülde tanımlanabilir[90].

$$i = av^b$$

burada i akımı (A), v tarama hızını (V/s) ve a ve b değişken deneysel parametreleri göstermektedir. Değişken değerlerin hesaplanması için lineerleştirme ile yük depolama mekanizması, log (i) ile log (v) arasındaki diyagramın eğiminden elde edilen kinetik parametre b'nin değerine göre hesaplanır (Şekil 4.9.c).

Genellikle, b eğiminin 0,5'e yakın olması, elektrot reaksiyonunun tamamen difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu göstermekte, b'nin 1'e yakın olması ise elektrot reaksiyonunun kapasitif yük depolama olduğunu göstermektedir. Şekil 4.9.d'de gösterildiği gibi, N/S-CNF5 elektrotu için b değeri 0,1 V – 0,8 V arasındaki potansiyel aralığında 0,9-1,0 arasında değişmektedir, bu da yük

depolama mekanizmasının neredeyse yüzeyde kontrol edildiğini ve çoğunlukla kapasitif olduğunu göstermektedir.

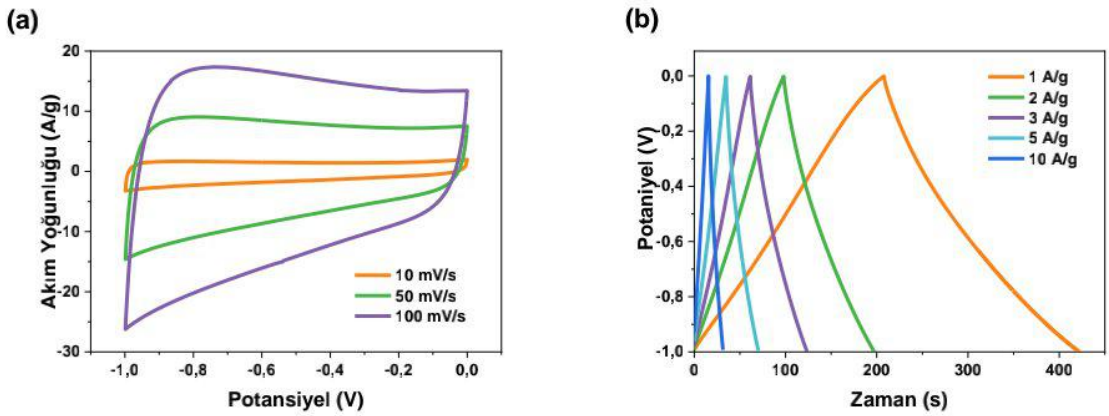
Dunn metodunda kullanılan ana denklem aşağıda verilmiştir[91].

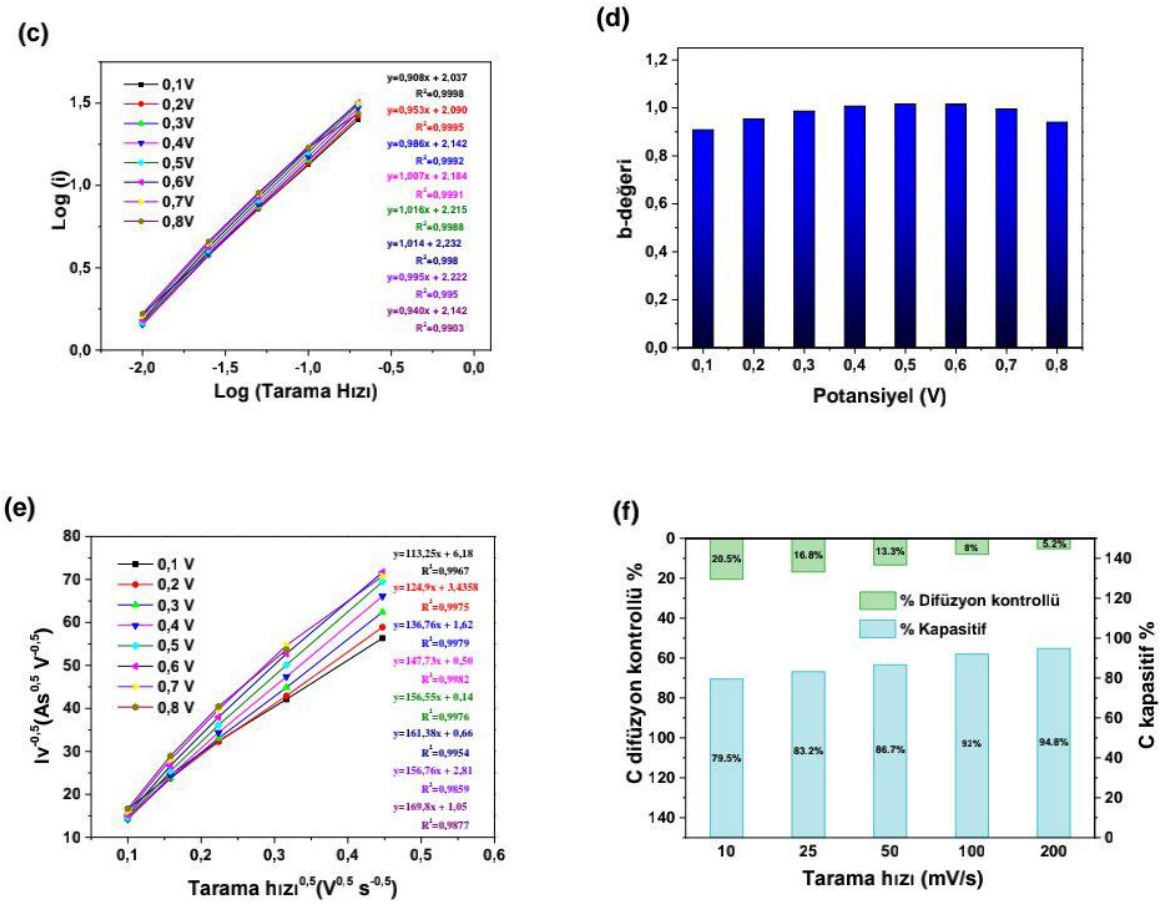
$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

burada $k_1 v$ kapasitif akımı (Faradik olmayan), $k_2 v^{1/2}$ difüzyon kontrollü akımı (Faradik), i akım yoğunluğunu, ise tarama hızını temsil etmektedir. k_1 ve k_2 sabitlerinin bulunabilmesi için denklemin lineerleştirilmesi yapılmıştır.

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

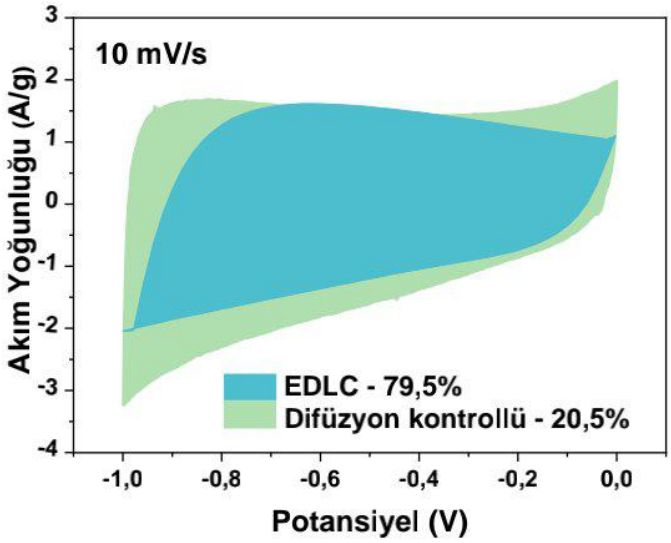
Lineerleştirilen denklem ile $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ arasındaki grafiğin eğimi ve kesim noktasından k_1 ve k_2 sabitleri belirlenebilir. Farklı sabit potansiyellerde $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ eğrisi çizilmiş ve Şekil 4.9.e'de gösterilmiştir.





Şekil 4.9. (a) N/S-CNF5'in Farklı tarama hızlarında CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında N/S-CNF5'in GCD eğrileri, (c) farklı potansiyellerde log i ile log v arasındaki doğrusal çizim, (d) farklı sabit potansiyellerde b-değerleri, (e) $iv^{-0.5}$ ile $v^{0.5}$ arasında çizilen doğrusal grafik, (f) N/S-CNF5'e ait farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü kapasitans katkısının histogramları

Şekil 4.9.f, denklem ile hesaplanan kapasitif ve difüzyon kontrollü kapasitans ait çalışma yüzdelerini göstermektedir. Tarama hızları 10mV'den 200 mV/s'e artırıldığında, kapasitif katkının ~ % 80'den ~ % 95'e yükseldiği görülmektedir. Şekil 4.10'da CV eğrisindeki mavi alanlar, 10 mV/s tarama hızında toplam akımdan ayrılan kapasitif katkıyı göstermektedir. Mavi renkli bölge, % 79,5 olan kapasitif katkıyı, pembe bölge, % 20,4 olan difüzyon kontrollü katkıyı göstermektedir.



Şekil 4.10. 10 mV/s'de N/S-CNF5'in kapasitif ve difüzyon kontrollü kapasitans grafiği

Bu analizler yük depolamanın tüm tarama hızları için baskın olarak EDLC ve kısmen psödokapasitans tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

4.2.2. Simetrik Ölçüm Sonuçları (Süperkapasitör Hücre)

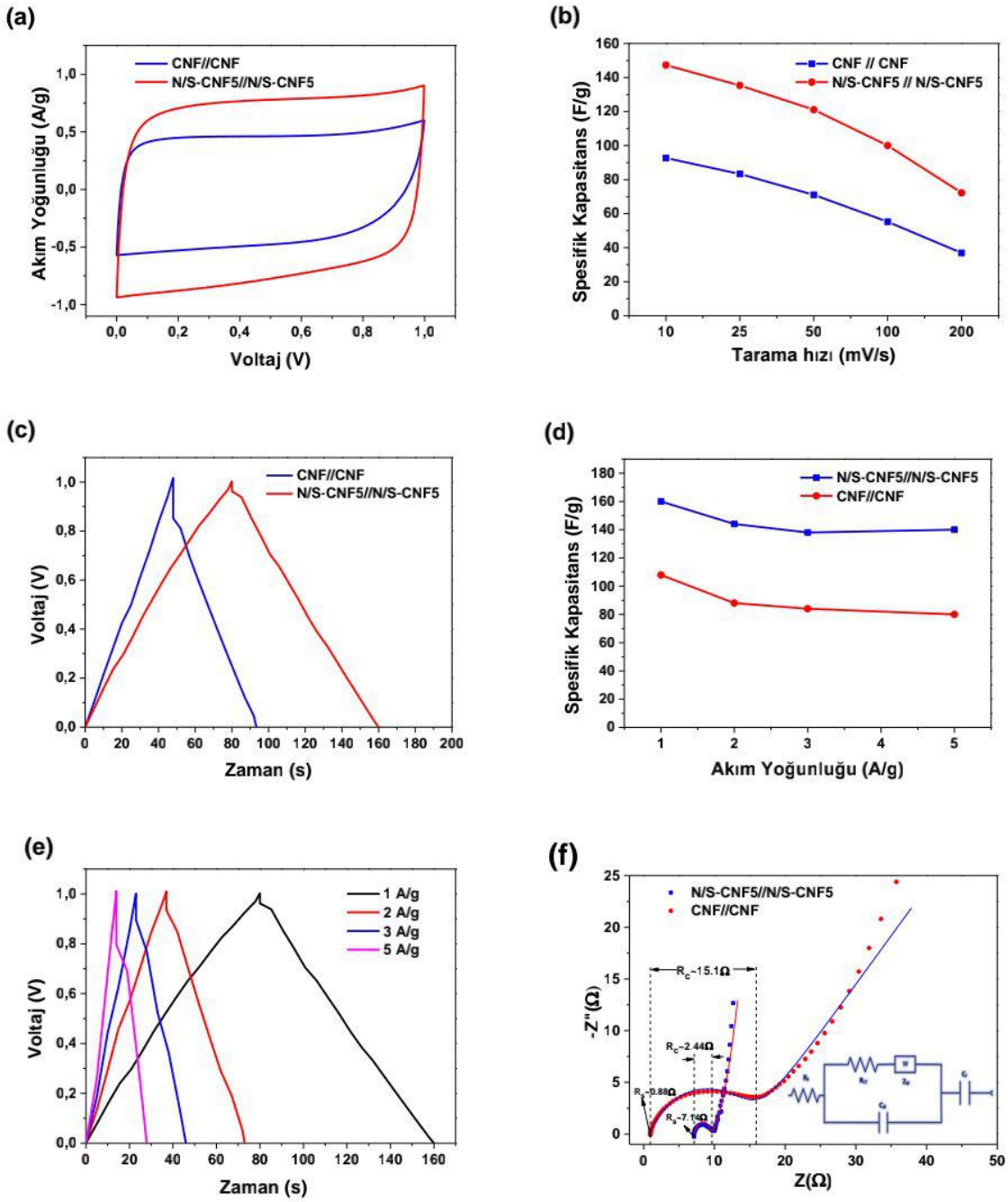
Simetrik iki elektrotlu bir hücre pratik uygulamalarda uygulamak üzere hem pozitif hem de negatif elektrot olarak aynı malzeme kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanmış simetrik cihazın elektrokimyasal sonuçları değerlendirilmiştir. Şekil 4.11.a'da N/S-CNF5//N/S-CNF5 ve saf CNF//CNF'nin 10 mV/s'de karşılaştırmalı CV grafiği gösterilmiş ve N/S-CNF5//N/S-CNF5'nin CV daha geniş bir alana sahip olduğu görülmüştür. CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5 hücrelerinin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları Şekil 4.11.b'de gösterilmektedir. N/S-CNF5//N/S-CNF5 hücresinin kapasite değerleri, CNF//CNF hücresininkinden çok daha iyi olduğu ve bu süperkapasitif performansın, daha iyi yüzey alanı ve gözenek hacminden ve heteroatom katkısından kaynaklandığı söylenebilir.

GCD eğrileri Şekil 4.11.c'de gösterilmektedir ve tüm grafiklerde, heteroatom katkısının faradik reaksiyonlarının neden olduğu psödokapasitif etkinin varlığından kaynaklanan hafif bir bükülmenin olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, N/S-CNF5'de IR düşüşünün az olması empedans sonucuyla doğrulanmıştır. N/S-CNF5//N/S-CNF5'in spesifik kapasitans (Şekil 4.11.d) 1 A/g'da 160 F/g olarak bulunmuştur. N/S-CNF5//N/S-CNF5'in 1 - 5 A/g arasındaki çeşitli akım yoğunluklarında sabit akım şarj-deşarj testleri Şekil 4.11.e'de gösterilmiştir. İyi elektrokimyasal aktiviteye sahip hızlı ve tersine çevrilebilir bir mekanizma sergileyen neredeyse simetrik üçgen eğriler gözlenmiştir. Spesifik kapasitans değerleri 1, 2, 3 ve 5 A/g'de sırasıyla 160, 144,5, 138,3 ve 140 F/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.11.d'de akım yoğunluğundaki değişim ile kapasitans yüzde değişimi % 87,5 olarak hesaplanmıştır. Kapasitenin yüksekliği, elektrot ve elektrolit arasındaki iyi uyumlu gözenek yapısından kaynaklanmaktadır ve sonuçlar ayrıca Tablo 4.5 'te gösterilen literatürdeki CNF esaslı SC'lardan daha büyük olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.11.f'de hücrelerin Nyquist grafikleri verilmiş ve grafiğin düşük frekans alanında dikey bir çizgi ve yüksek frekansta bir yarım daireden oluştuğu görülmüştür. Saf CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5'in Rs değerleri, sırasıyla 0,88 ve 7,14 Ω olarak bulunmuştur. CNF5//N/S-CNF5 Şekil 4.11.f'de açıkça gösterildiği gibi saf CNF//CNF'den (15,1 Ω) çok daha küçük bir yarım daire çapı (R_{ct}, 2,44 Ω) sergilemiştir. Bu farklı değerler elektrotların gözenek yapılarındaki farklılıklardan olduğu düşünülmektedir. Ek olarak, CNF5//N/S-CNF5 düşük frekans bölgesinde hayali eksene neredeyse dik olduğu, bu da elektrolit iyonlarının elektrot yapısında en iyi difüzyon kabiliyetine sahip olduğunu ve düz çizginin elektrot malzemelerinin ideal kapasitif davranışını sahip olduğunu göstermektedir. Tüm süperkapasitif bulgular, iletken heteroatom katkılanmış karbon nanofiberin, yakın gelecekte süperkapasitörler için umut verici bir elektrot malzemesi olabileceğini göstermektedir.

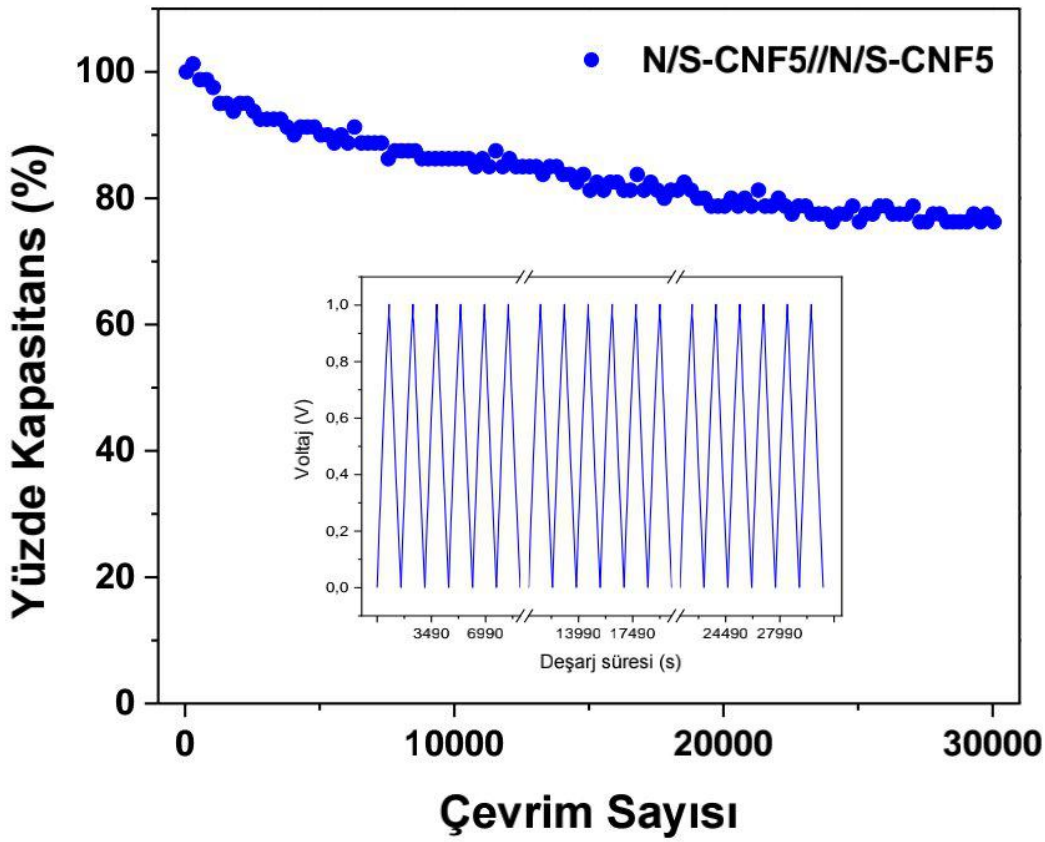
Tablo 4.5. Literatürdeki bazı heteroatom katkılı karbon elektrotların enerji depolama parametrelerinin karşılaştırılması

Referans	Elektrot	Spesifik Kapasitans	Enerji ve Güç Yoğunluğu	Elektrolit	Potansiyel	Kararlılık
Bu çalışma	**N/S-CNF5**	**160 F/g 1 A/g**	**5,5 Wh/kg 250 W/kg**	**6M KOH**	**0-1 V**	**30 000 çevrim sonrası %78,3**
[92]	CA-SPI-800	260 F/g 0,5 A/g	9,2 Wh/kg 0,25 kW/kg	PVA/H_2SO_4	0-1 V	10 000 çevrim sonrası %86
[93]	NSCF	152,4 F/g 5 mV/s	16,35 Wh/kg 147 W/kg	PVA/KOH	0-0.8 V	10 000 çevrim sonrası %79,7
[81]	N/S-MC	104 F/g 1 A/g	14,4 Wh/kg 500 W/kg	6M KOH	0-1 V	5000 çevrim sonrası %89,4
[94]	N/S co-doped PCFF	219,3 F/g 0,2 A/g	5,16 Wh/kg 16,8 kW/kg	6M KOH	-1-0 V	50 000 çevrim sonrası %98,9
[95]	C-MFT-2	144,79 F/g 1 mA/cm	16,82 Wh/kg 400 W/kg	6M KOH	0-1 V	100 çevrim sonrası %81
[96]	BNC-900	225 F/g 0,25 A/g	5,3 Wh/kg 30 kW/kg	6M KOH	-1-0 V	20 000 çevrim sonrası %93
[97]	PHCNF30	191,59 F/g 1 A/g	5,28 Wh/kg 500 W/kg	2 M KOH	0-1 V	10 000 çevrim sonrası %92,33



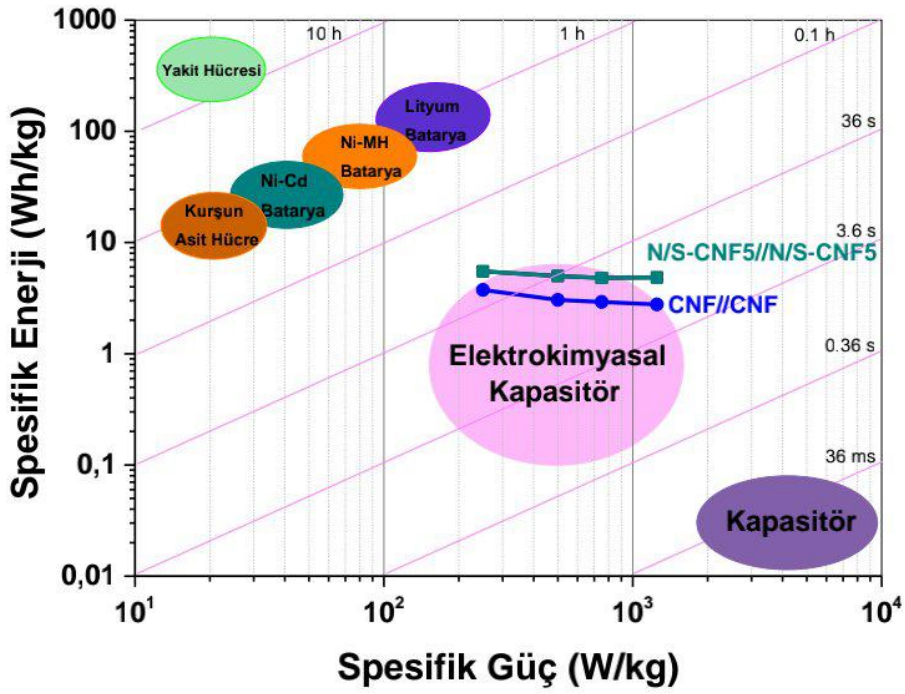
Şekil 4.11. CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5'in simetrik buton süperkapasitör hücrelerinin performansları (a) 10 mV/s'de karşılaştırmalı CV eğrisi, (b) 10 ile 200 mV/s arasında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitansları, (c) 1 A/g'da farklı akım yoğunlukğunda GCD eğrileri, (d) farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri, (e) N/S-CNF5//N/S-CNF5'nin, 1 ile 5 A/g arasında çeşitli akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri ve (f) EİS ölçümü

Şekil 4.12'de N/S-CNF5//N/S-CNF5'in, 1 A/g akım yoğunluğunda uzun çevrim sayısı boyunca kapasitans değişim yüzdesi şarj-deşarj döngüleri kullanılarak hesaplanmıştır. 1 A/g'da 30.000 döngüden sonra ilk değerine göre kapasitansın % 78,3'ünü koruduğu ve uzun şarj-deşarj döngüleri sonrasında N/S-CNF5 elektrodunun önemli elektrokimyasal kararlılık gösterdiği doğrulanmıştır. Yukarıdaki tüm elektrokimyasal sonuçlar, N/S-CNF5'in yüksek performanslı enerji depolama sistemlerine aday elektrot olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır.



Şekil 4.12. 1 A/g'de 30 000 çevrim sonunda N/S-CNF5//N/S-CNF5 süper kapasitörünün yüzda kapasitans değişimi

Enerji ve güç yoğunluğu, enerji depolama sistemleri için önemli parametrelerdir. Şekil 4.13, CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5'in Ragone grafiği gösterilmiştir. Süperkapasitör, 250 W/kg spesifik güçte 5,5 Wh/kg spesifik enerji değerine sahiptir. 1250 W/kg gibi yüksek bir güç yoğunluğunda 4,9 Wh/kg spesifik enerji yoğunluğuna sahiptir. Literatürde çalışılan CNF esaslı malzemelerden çok daha iyi enerji depolama değerine sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4.5). N/S-CNF5//N/S-CNF5 ve CNF//CNF'nin hesaplanan elektrokimyasal sonuçları detaylı bir şekilde Tablo 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.13. CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5 süperkapasitörlerinin Ragone grafiği

Tablo 4.6. Farklı akım yoğunluklarında hesaplanan CNF//CNF ve N/S-CNF5//N/S-CNF5 hücrelerinin süperkapasitif enerji depolama değerleri

	CNF//CNF			**N/S-CNF5//N/S-CNF5**		
Akım Yoğunluğu (A/g)	**Kapasitans (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Güç (W/kg)**	**Kapasitans (F/g)**	**Spesifik Enerji (Wh/kg)**	**Spesifik Güç (W/kg)**
1	108	3,75	250	160	5,5	250
2	87,5	3,1	500	144,5	5	500
3	84,2	2,93	750	138,3	4,8	750
5	79,6	2,78	1250	140	4,86	1250

Şekil 4.14'de elde edilen süperkapasitör cihazı ile led lambanın yanması sağlanmıştır.



Şekil 4.14. Süperkapasitör cihazı ile Led lambanın yakılması

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Süperkapasitörler için geliştirilen elektrot malzemesi olarak PAN/PMMA/Tiyoüre polimerik nanofiberlerden ısıl işlem ile çeşitli karbon nanofiberler (CNF'ler) üretilmiştir. Sentezlenen bu malzemeler:

- CNF'lerdeki karbon yapılarının incelenmesi için yapılan Raman spektroskopisi sonucu, N/S-CNF5 en düşük I_D/I_G değerine, en yüksek grafitleşme derecesine sahip olduğu bulunmuştur.
- CNF, N/S-CNF2.5, N/S-CNF5 ve N/S-CNF10'un lifli ağ benzeri gözenekli yapının oluşumu SEM analizi ile kanıtlanmıştır. Fiberlerin çatlak, yığın içermeksizin tek tip, aynı çapta, homojen dağılımda ve düzenli morfolojide sentezlendiği gösterilmiştir.
- Kükürt ve azot atomlarının karbon yapıya katkısı EDX verileri ile gösterilmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizlerde kükürt ve azot katkısının olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Elde edilen verilerde %5'lik tiyoüre ilavesinin en iyi sonucu verdiği fakat daha fazla katkının ilavenin negatif etki ettiği görülmüştür. Bunun nedeni ağ yapının ve gözeneklerin kükürt ve azot fazlası ile tıkanması olarak yotumlanabilir. BET sonuçları da bunu kanıtlamaktadır. %10 tiyoüre ilavesi ile elde edilen CNF'lerin gözenek hacmi ve gözenek boyutunun üretilen diğer CNF'lerden daha düşük olduğu görülmektedir.

- XPS analizinde N/S-CNF5 elektrodunun heteroatom katkısı ve karbon ile yaptıkları bağ incelenmiştir. Kükürt ve azotun karbon iskeletine katkılandığı açıkça görülmüştür. Bu katkılanan heteroatomlar elektrolitin elektrodun ıslamasını kolaylaştırdığı, böylece mikrogözenekler içerisinde elektrolit iyonlarının elektrot gözeneklerinde rahat dağılımını sağladığı düşünülmüştür.

- Üç elektrot test sonuçlarında 6 M KOH elektrolit çözeltisi içinde N/S-CNF5 elektrotunun CV sonuçları 10 mV/s'lik tarama hızında 312 F/g spesifik kapasitans verdiği diğer elektrot malzemelerinden daha üstün olduğu görülmüştür. Yapılan GCD testinde ise 1 A/g'lık akım yoğunluğunda 225 F/g spesifik kapasitans sergileyerek hem CV hem de GCD testlerinde en iyi elektrot malzemesi olduğunu kanıtlamıştır.
- N/S-CNF5 elektrotunun DUNN metodu yöntemi ile kapasitif ve difüzyon kontrollü kapasitans özellikleri kinetik çalışma ile incelenmiştir. Kapasitansın %79,5 oranında EDLC yani kapasitif, %20,5 oranında ise psödokapasitif olduğu tespit edilmiştir. Baskın olarak EDLC olmasının sebebi yüksek miktarda karbon içermesinden kaynaklanmaktadır. İçerdiği eser miktardaki heteroatomlar da psödokapasitif etki sağlamaktadır.
- İki elektrot test sonuçlarında N/S-CNF5//N/S-CNF5 ile hazırlanan SC hücresi GCD sonucunda 1 A/g akım yoğunluğunda 160 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir. Üç elektrot test sonucunda olduğu gibi en iyi sonucu vermiştir. Yapılan spesifik enerji ve güç hesaplamaları sonucunda süperkapasitörün, 250 W/kg spesifik güçte 5,5 Wh/kg spesifik enerji sergilemiştir.
- Çevrim ömrü testi sonucunda N/S-CNF5//N/S-CNF5 cihaz kapasitesi, 1 A/g'da 30.000 döngüden sonra bile ilk kapasitesine göre %78,3'ünü korumuştur ve elektrotunun iyi bir elektrokimyasal kararlılık gösterdiği doğrulanmıştır.
- Yüksek spesifik yüzey alanına sahip heteroatom katkılı N/S-CNF5'in yapılan bütün testleri ve literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması sonucunda süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu kanıtlanmıştır. (Bkz.Tablo 4.5)

Elde edilen N/S-CNF5 elektrodunun enerji yoğunluğunu daha da arttırmak adına organik katkılamanın yanı sıra inorganik katkı yani metal katkısı sağlanarak enerji yoğunluğu

arttırılabilir. Yüzey alanını arttırmak adına da ek bir gözenek oluşturacak organik katkılar denenebilir.

KAYNAKLAR

[1] A.P. Tiwari, T. Mukhiya, A. Muthurasu, K. Chhetri, M. Lee, B. Dahal, P.C. Lohani, H.-Y. Kim, A Review of Electrospun Carbon Nanofiber-Based Negative Electrode Materials for Supercapacitors, Electrochem. 2 (2021) 236–250. https://doi.org/10.3390/electrochem2020017.

[2] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, LigO2 and LigS batteries with high energy storage, Nat. Mater. 11 (2012) 19–29. https://doi.org/10.1038/nmat3191.

[3] J.B. Goodenough, Electrochemical energy storage in a sustainable modern society, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 14–18. https://doi.org/10.1039/c3ee42613k.

[4] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, J. Power Sources. 157 (2006) 11–27. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.

[5] L. Zolin, Electrochemical power sources, PoliTO Springer Ser. (2017) 3–11. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39016-1_1.

[6] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 797–828. https://doi.org/10.1039/c1cs15060j.

[7] Q. Wei, F. Xiong, S. Tan, L. Huang, E.H. Lan, B. Dunn, L. Mai, Porous One-Dimensional Nanomaterials: Design, Fabrication and Applications in Electrochemical Energy Storage, Adv. Mater. 29 (2017). https://doi.org/10.1002/adma.201602300.

[8] L. Qie, W.M. Chen, Z.H. Wang, Q.G. Shao, X. Li, L.X. Yuan, X.L. Hu, W.X. Zhang,

Y.H. Huang, Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability, Adv. Mater. 24 (2012) 2047–2050. https://doi.org/10.1002/adma.201104634.

[9] B. Zhang, F. Kang, J.M. Tarascon, J.K. Kim, Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage, Prog. Mater. Sci. 76 (2016) 319–380. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.002.

[10] X.Y. Li, Y. Yan, B. Zhang, T.J. Bai, Z.Z. Wang, T.S. He, PAN-derived electrospun nanofibers for supercapacitor applications: ongoing approaches and challenges, Springer US, 2021. https://doi.org/10.1007/s10853-021-05939-6.

[11] A.R. Kalair, N. Abas, Q. Ul Hasan, E. Kalair, A. Kalair, N. Khan, Water, energy and food nexus of Indus Water Treaty: Water governance, Water-Energy Nexus. 2 (2019) 10–24. https://doi.org/10.1016/j.wen.2019.04.001.

[12] N. Khan, S. Dilshad, R. Khalid, A.R. Kalair, N. Abas, Review of energy storage and transportation of energy, Energy Storage. 1 (2019) 1–49. https://doi.org/10.1002/est2.49.

[13] C. Kim, K.S. Yang, Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1216–1218. https://doi.org/10.1063/1.1599963.

[14] 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.

[15] 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.

[16] K. Kakaei, M.D. Esrafili, A. Ehsani, Graphene-Based Electrochemical Supercapacitors, Interface Sci. Technol. 27 (2019) 339–386. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00009-5.

[17] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 101 (2019) 123–145. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026.

[18] E. Lim, C. Jo, J. Lee, A mini review of designed mesoporous materials for energy-storage applications: From electric double-layer capacitors to hybrid supercapacitors, Nanoscale. 8 (2016) 7827–7833. https://doi.org/10.1039/c6nr00796a.

[19] J.C. Ellenbogen, Supercapacitors : A Brief Overview, (2006).

[20] P. Sharma, T.S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, Energy Convers. Manag. 51 (2010) 2901–2912. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031.

[21] 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.

[22] C.M. Chuang, C.W. Huang, H. Teng, J.M. Ting, Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors, Energy and Fuels. 24 (2010) 6476–6482. https://doi.org/10.1021/ef101208x.

[23] Z.Z. Zhu, G.C. Wang, M.Q. Sun, X.W. Li, C.Z. Li, Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for

supercapacitor applications, Electrochim. Acta. 56 (2011) 1366–1372. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.070.

[24] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 2730–2731. https://doi.org/10.1021/ja7106178.

[25] 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.

[26] T.R. Jow, J.P. Zheng, Amorphous thin film ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors, Mater. Res. Soc. Symp. - Proc. 393 (1995) 433–438. https://doi.org/10.1557/proc-393-433.

[27] N.L. Wu, S.L. Kuo, M.H. Lee, Preparation and optimization of RuO2-impregnated SnO2 xerogel supercapacitor, J. Power Sources. 104 (2002) 62–65. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00873-4.

[28] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor, Chem. Mater. 16 (2004) 3184–3190. https://doi.org/10.1021/cm049649j.

[29] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 1697–1721. https://doi.org/10.1039/c0cs00127a.

[30] T. Mukhiya, A.P. Tiwari, K. Chhetri, T. Kim, B. Dahal, A. Muthurasu, H.Y. Kim, A metal–organic framework derived cobalt oxide/nitrogen-doped carbon nanotube

nanotentacles on electrospun carbon nanofiber for electrochemical energy storage, Chem. Eng. J. 420 (2021) 129679. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129679.

[31] S. Liu, H. Du, K. Liu, M.G. Ma, Y.E. Kwon, C. Si, X.X. Ji, S.E. Choi, X. Zhang, Flexible and porous Co3O4-carbon nanofibers as binder-free electrodes for supercapacitors, Adv. Compos. Hybrid Mater. 4 (2021) 1367–1383. https://doi.org/10.1007/s42114-021-00344-8.

[32] Z. Tai, J. Lang, X. Yan, Q. Xue, Mutually Enhanced Capacitances in Carbon Nanofiber/Cobalt Hydroxide Composite Paper for Supercapacitor, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A485--A491. https://doi.org/10.1149/2.110204jes.

[33] D. Tian, Y. Ao, W. Li, J. Xu, C. Wang, General fabrication of metal-organic frameworks on electrospun modified carbon nanofibers for high-performance asymmetric supercapacitors, J. Colloid Interface Sci. 603 (2021) 199–209. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.138.

[34] Y. Li, X. Zhao, P. Yu, Q. Zhang, Oriented arrays of polyaniline nanorods grown on graphite nanosheets for an electrochemical supercapacitor, Langmuir. 29 (2013) 493–500. https://doi.org/10.1021/la303632d.

[35] V. Gupta, N. Miura, Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A630. https://doi.org/10.1149/1.2087207.

[36] J. Zang, S.J. Bao, C.M. Li, H. Bian, X. Cui, Q. Bao, C.Q. Sun, J. Guo, K. Lian, Well-aligned cone-shaped nanostructure of polypyrrole/RuO2 and its electrochemical supercapacitor, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 14843–14847. https://doi.org/10.1021/jp8049558.

[37] M. Cakici, K.R. Reddy, F. Alonso-Marroquin, Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO2structured electrodes, Chem. Eng. J. 309 (2017) 151–158. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.012.

[38] I. Shown, A. Ganguly, L.C. Chen, K.H. Chen, Conducting polymer-based flexible supercapacitor, Energy Sci. Eng. 3 (2015) 2–26. https://doi.org/10.1002/ese3.50.

[39] 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.

[40] P. Simon, A. Burke, Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more, Electrochem. Soc. Interface. 17 (2008) 38–43. https://doi.org/10.1149/2.f05081if.

[41] L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2520–2531. https://doi.org/10.1039/b813846j.

[42] J. Jiang, L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, S. Ma, Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes, Electrochim. Acta. 113 (2013) 481–489. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.121.

[43] A. Thambidurai, J.K. Lourdusamy, J.V. John, S. Ganesan, Preparation and electrochemical behaviour of biomass based porous carbons as electrodes for supercapacitors - a comparative investigation, Korean J. Chem. Eng. 31 (2014) 268–275. https://doi.org/10.1007/s11814-013-0228-z.

[44] M.S. Blackstone, (12) United States Patent U . S . Patent, 1 (2005) 0–7.

[45] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, (2008) 6–10.

[46] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, Supercapacitor devices based on graphene materials, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 13103–13107. https://doi.org/10.1021/jp902214f.

[47] Z.S. Wu, G. Zhou, L.C. Yin, W. Ren, F. Li, H.M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, Nano Energy. 1 (2012) 107–131. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.001.

[48] Y. Song, J.L. Xu, X.X. Liu, Electrochemical anchoring of dual doping polypyrrole on graphene sheets partially exfoliated from graphite foil for high-performance supercapacitor electrode, J. Power Sources. 249 (2014) 48–58. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.102.

[49] Y. Cai, Y. Wang, S. Deng, G. Chen, Q. Li, B. Han, R. Han, Y. Wang, Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode, Ceram. Int. 40 (2014) 4109–4116. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.065.

[50] L. Deng, J. Wang, G. Zhu, L. Kang, Z. Hao, Z. Lei, Z. Yang, Z.H. Liu, RuO2/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor, J. Power Sources. 248 (2014) 407–415. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.081.

[51] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, A. Windle, High-performance carbon nanotube fiber, Science (80-.). 318 (2007) 1892–1895. https://doi.org/10.1126/science.1147635.

[52] S. Talapatra, S. Kar, S.K. Pal, R. Vajti, L. Ci, P. Victor, M.M. Shaijumon, S. Kaur, O.

Nalamasu, P.M. Ajayan, Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals, Nat. Nanotechnol. 1 (2006) 112–116. https://doi.org/10.1038/nnano.2006.56.

[53] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1480–1482. https://doi.org/10.1063/1.118568.

[54] S. Ghosh, W.D. Yong, E.M. Jin, S.R. Polaki, S.M. Jeong, H. Jun, Mesoporous carbon nanofiber engineered for improved supercapacitor performance, Korean J. Chem. Eng. 36 (2019) 312–320. https://doi.org/10.1007/s11814-018-0199-1.

[55] S. Banerjee, B. De, P. Sinha, J. Cherusseri, K.K. Kar, Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I, Springer International Publishing, Cham, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2.

[56] R.L. Poveda, N. Gupta, SPRINGER BRIEFS IN MATERIALS Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites, 2015. http://www.springer.com/series/10111.

[57] M. Inagaki, Y. Yang, F. Kang, Carbon nanofibers prepared via electrospinning, Adv. Mater. 24 (2012) 2547–2566. https://doi.org/10.1002/adma.201104940.

[58] T. Wang, S. Kumar, Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers, J. Appl. Polym. Sci. 102 (2006) 1023–1029. https://doi.org/10.1002/app.24123.

[59] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications, J. Mater. Sci. 49 (2014) 463–480. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7705-y.

[60] C. Kim, K.S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y.J. Kim, Y.A. Kim, M. Endo, Fabrication

of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2393–2397. https://doi.org/10.1002/adfm.200500911.

[61] E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D.A. Dikin, J.P. Quintana, R.S. Ruoff, Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers, Carbon N. Y. 43 (2005) 2175–2185. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.031.

[62] H. Khayyam, R.N. Jazar, S. Nunna, G. Golkarnarenji, K. Badii, S.M. Fakhrhoseini, S. Kumar, M. Naebe, PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling, Prog. Mater. Sci. 107 (2020) 100575. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100575.

[63] E. Ismar, T. Karazehir, M. Ates, A.S. Sarac, Electrospun carbon nanofiber web electrode: Supercapacitor behavior in various electrolytes, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 1–10. https://doi.org/10.1002/app.45723.

[64] 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). https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101671.

[65] Y. Yang, F. Yang, H. Hu, S. Lee, Y. Wang, H. Zhao, D. Zeng, B. Zhou, S. Hao, Dilute NiO/carbon nanofiber composites derived from metal organic framework fibers as electrode materials for supercapacitors, Chem. Eng. J. 307 (2017) 583–592. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.132.

[66] 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.

[67] K. Liang, X. Tang, W. Hu, High-performance three-dimensional nanoporous NiO film as a supercapacitor electrode, J. Mater. Chem. 22 (2012) 11062–11067. https://doi.org/10.1039/c2jm31526b.

[68] T. He, Q. Su, Z. Yildiz, K. Cai, Y. Wang, Ultrafine Carbon Fibers with Hollow-Porous Multilayered Structure for Supercapacitors, Electrochim. Acta. 222 (2016) 1120–1127. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.083.

[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] G. He, Y. Song, S. Chen, L. Wang, Porous carbon nanofiber mats from electrospun polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate composite nanofibers for supercapacitor electrode materials, J. Mater. Sci. 53 (2018) 9721–9730. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2277-5.

[71] Y. Lu, K. Fu, S. Zhang, Y. Li, C. Chen, J. Zhu, M. Yanilmaz, M. Dirican, X. Zhang, Centrifugal spinning: A novel approach to fabricate porous carbon fibers as binder-free electrodes for electric double-layer capacitors, J. Power Sources. 273 (2015) 502–510. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.130.

[72] M. Tahir, C. Cao, N. Mahmood, F.K. Butt, A. Mahmood, F. Idrees, S. Hussain, M.

Tanveer, Z. Ali, I. Aslam, Multifunctional g-C3N4 nanofibers: A template-free fabrication and enhanced optical, electrochemical, and photocatalyst properties, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 1258–1265. https://doi.org/10.1021/am405076b.

[73] S.B. Kale, M.A. Mahadadalkar, C.H. Kim, Y.A. Kim, M.S. Jayswal, K.S. Yang, B.B. Kale, N-Enriched carbon nanofibers for high energy density supercapacitors and Li-ion batteries, RSC Adv. 9 (2019) 36075–36081. https://doi.org/10.1039/c9ra05780c.

[74] M. Chen, T.H. Le, Y. Zhou, F. Kang, Y. Yang, Thiourea-Induced N/S Dual-Doped Hierarchical Porous Carbon Nanofibers for High-Performance Lithium-Ion Capacitors, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020) 1653–1664. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02157.

[75] W. Lei, J. Guo, Z. Wu, C. Xuan, W. Xiao, D. Wang, Highly nitrogen and sulfur dual-doped carbon microspheres for supercapacitors, Sci. Bull. 62 (2017) 1011–1017. https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.06.001.

[76] H. Chen, F. Yu, G. Wang, L. Chen, B. Dai, S. Peng, Nitrogen and Sulfur Self-Doped Activated Carbon Directly Derived from Elm Flower for High-Performance Supercapacitors, ACS Omega. 3 (2018) 4724–4732. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00210.

[77] W. Zong, F. Lai, G. He, J. Feng, W. Wang, R. Lian, Y.E. Miao, G.C. Wang, I.P. Parkin, T. Liu, Sulfur-Deficient Bismuth Sulfide/Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers as Advanced Free-Standing Electrode for Asymmetric Supercapacitors, Small. 14 (2018) 1–9. https://doi.org/10.1002/smll.201801562.

[78] M.W. Ahmad, S. Anand, B. Dey, D.J. Yang, A. Choudhury, Asymmetric supercapacitors

based on porous MnMoS4 nanosheets-anchored carbon nanofiber and N, S-doped carbon nanofiber electrodes, J. Alloys Compd. 906 (2022) 164271. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164271.

[79] Y. Long, X. Qian, N. Guo, Improved electrochemical performance of mesoporous carbon via N / S doping, J. Solid State Electrochem. (2022). https://doi.org/10.1007/s10008-022-05145-7.

[80] 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/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143572.

[81] 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.

[82] J. Zhang, X.S. Zhao, On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance, ChemSusChem. 5 (2012) 818–841. https://doi.org/10.1002/cssc.201100571.

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

[84] S. Xiao, P. Xu, Q. Peng, J. Chen, J. Huang, F. Wang, N. Noor, Layer-by-layer assembly of polyelectrolyte multilayer onto PET fabric for highly tunable dyeing with water

soluble dyestuffs, Polymers (Basel). 9 (2017) 735.

[85] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 17009–17019.

[86] V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, M.M. da Silva, L.V. de Souza Santos, R.S. Jacob, C.K.B. de Vasconcelos, M.M. Viana, Graphene oxide in the remediation of norfloxacin from aqueous matrix: simultaneous adsorption and degradation process, Environ. Sci. Pollut. Res. 27 (2020) 34513–34528.

[87] K. Wei, K.O. Kim, K.H. Song, C.Y. Kang, J.S. Lee, M. Gopiraman, I.S. Kim, Nitrogen- and Oxygen-Containing Porous Ultrafine Carbon Nanofiber: A Highly Flexible Electrode Material for Supercapacitor, J. Mater. Sci. Technol. 33 (2017) 424–431. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.03.014.

[88] D. Xu, C. Chen, J. Xie, B. Zhang, L. Miao, J. Cai, Y. Huang, L. Zhang, A Hierarchical N/S-Codoped Carbon Anode Fabricated Facilely from Cellulose/Polyaniline Microspheres for High-Performance Sodium-Ion Batteries, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 1–7. https://doi.org/10.1002/aenm.201501929.

[89] J. Ruan, T. Yuan, Y. Pang, S. Luo, C. Peng, J. Yang, S. Zheng, Nitrogen and sulfur dual-doped carbon films as flexible free-standing anodes for Li-ion and Na-ion batteries, Carbon N. Y. 126 (2018) 9–16. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.099.

[90] S. Gharehkhani, S.F.S. Shirazi, S.P. Jahromi, M. Sookhakian, S. Baradaran, H. Yarmand, A.A. 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.

[91] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO 2 (anatase) nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 14925–14931. https://doi.org/10.1021/jp074464w.

[92] F. Miao, C. Shao, X. Li, K. Wang, Y. Liu, Flexible solid-state supercapacitors based on freestanding nitrogen-doped porous carbon nanofibers derived from electrospun polyacrylonitrile@polyaniline nanofibers, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 4180–4187. https://doi.org/10.1039/c6ta00015k.

[93] L. Chen, Z. Wen, L. Chen, W. Wang, Q. Ai, G. Hou, Y. Li, J. Lou, L. Ci, Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon fibers film for flexible symmetric all-solid-state supercapacitors, Carbon N. Y. 158 (2020) 456–464. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.012.

[94] Y. Wang, Q. Qu, J. Cui, T. Lu, F. Li, M. Zhang, K. Liu, Q. Zhang, S. He, C. Huang, Design and fabrication of cellulose derived free-standing carbon nanofiber membranes for high performance supercapacitors, Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2 (2021) 100117. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100117.

[95] S.Y. Kim, K. Yang, B.-H. Kim, Enhanced electrical capacitance of heteroatom-decorated nanoporous carbon nanofiber composites containing graphene, Electrochim. Acta. 137 (2014) 781–788. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.063.

[96] Z. Chen, L. Hou, Y. Cao, Y. Tang, Y. Li, Gram-scale production of B, N co-doped graphene-like carbon for high performance supercapacitor electrodes, Appl. Surf. Sci.

435 (2018) 937–944. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.159.

[97] 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). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107825.