

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AAO ŞABLONLAR İÇERİSİNE NİKEL BİRİKTİRME İLE YÜKSEK
KAPASİTELİ HİBRİT KAPASİTÖR ELEKTROTLARININ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burag HAMPARYAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AAO ŞABLONLAR İÇERİSİNE NİKEL BİRİKTİRME İLE YÜKSEK
KAPASİTELİ HİBRİT KAPASİTÖR ELEKTROTLARININ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burag HAMPARYAN
(506131406)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131406 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Burag HAMPARYAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “AAO ŞABLONLAR İÇERİSİNE NİKEL BİRİKTİRME İLE YÜKSEK KAPASİTELİ HİBRİT KAPASİTÖR ELEKTROTLARININ ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gökhan ORHAN**
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 27 Kasım 2015
Savunma Tarihi : 22 Aralık 2015

Aileme ve arkadaşlarıma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince tüm çalışmalarımda değerli fikir ve deneyimleri ile her türlü desteği veren sayın hocam Prof. Dr. MUSTAFA ÜRGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında fikirleriyle yol gösteren Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, SEM analizlerimdeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Gültekin GÖLLER, Hüseyin SEZER ve Çağatay YELKARASI'na, XRD analizlerimi gerçekleştiren Sevgin TÜRKEİ'ye, çözeltilerin hazırlanmasında bana yardım eden Seyhan ATİK'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca beraber vakit geçirdiğim ve manevi desteklerini benden esirgemeyen Burçak AVCI, Sinan AKKAYA, Okan AĞIRSEVEN ve Erkan KAÇAR'a,

Bana kardeşim kadar yakın olup hep destek veren Ali ASLAN, Arca ÇAKMAKOĞLU, Selma KAYACAN, İlke ÇAKMAKOĞLU ve Sena MERTCAN'a,

Tez çalışmam ve proje için bana destekte bulunan Arçelik A.Ş.'ye,

Hafta içleri biriktirmiş olduğum enerjiyi deşarj etmeme yardımcı olan BEŞİKTAŞ'a,

Ve en önemlisi bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak bana destek olan ve beni bugünlere getiren aileme,

Sonsuz teşekkürlerimle...

Kasım 2015

Burag HAMPARYAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. SÜPERKAPASİTÖR TANIMI VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Süperkapasitör	3
2.2 Süperkapasitörlerin Diğer Enerji Depolama Aygıtlarıyla Karşılaştırılması.....	6
2.3 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları	8
2.3.1 Tüketici elektronikleri.....	8
2.3.2 Kesintisiz güç kaynakları (UPS)	8
2.3.3 Marş motorları.....	9
2.3.4 Güneş panelleri ve rüzgar türbinleri.....	10
2.3.5 Vinç ve forkliftler.....	10
2.3.6 Ulaşım araçları	11
2.4 Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması.....	12
2.4.1 Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC).....	13
2.4.2 Psödokapasitörler	15
2.4.3 Hibrit kapasitörler	17
2.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri	18
2.5.1 Karbon esaslı elektrot malzemeleri.....	19
2.5.2 İletken polimer elektrot malzemeleri	20
2.5.3 Metal oksit elektrot malzemeleri.....	22
2.6 Elektrotların Performans Ölçümünde Kullanılan Teknikler	25
2.6.1 Döngüsel voltametri (CV).....	25
2.6.2 Kronopotansiyometri (CP).....	27
3. NİKEL OKSİT VE HİDROKSİT ESASLI SÜPERKAPASİTÖRLER İLE İLGİLİ LİTERATÜR TARAMASI	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
4.1 Ön Hazırlık İşlemleri.....	36
4.2 İki Basamaklı Anodizasyon	36
4.3 Zinkatlama.....	38
4.4 Elektrolitik Biriktirme	39
4.5 Nikel Hidroksit Biriktirme	40
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	41
5.1 SEM İncelemeleri.....	41
5.2 Performans Testleri	43
5.3 XRD Analiz Sonuçları	55

5.4 Çöktürülmüş Ni(OH) ₂ 'in Performansa Katkısının Hesaplanması.....	57
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	65

KISALTMALAR

AAO	: Anodik alüminyum oksit
EDLC	: Elektriksel çift tabaka kapasitör
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
CV	: Döngüsel Voltametri
CD, CP	: Şarj-deşarj, Kronopotansiyometri
C₄H₄KNa	: Sodyum Potasyum Tartarat
AR-GE	: Araştırma geliştirme
UPS	: Kesintisiz güç kaynağı
EV	: Elektrikli araç
HEV	: Hibrit elektrikli araç
C60	: Fulleren
CNT	: Karbon nanotüp
PPy	: Polipirol
PANI	: Polianilin
AC	: Aktif Karbon
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
PTFE	: Politetrafloretillen, Teflon
NF	: Köpük Nikel
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CBD	: Kimyasal Banyo Biriktirme

SEMBOLLER

C	: Spesifik kapasitans
Q	: Depolanan yük
V	: Uygulanan voltaj
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ_r	: Bağıl dielektrik sabiti
A	: Yüzey alanı
D	: Elektrotlar arası mesafe
E	: Enerji yoğunluğu
P	: Güç yoğunluğu
R	: Eşdeğer seri direnç
m	: elektroaktif malzem miktarı
v	: Potansiyel tarama hızı
V_a	: Anodik potansiyel
V_k	: Katodik potansiyel
I	: Akım yoğunluğu, deşarj akımı
Δt	: Deşarj süresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Klasik kapasitör, süperkapasitör ve pillerin karşılaştırılması.....	7
Çizelge 2.2 : Psödokapasitörler ile EDLC'lerin karşılaştırması.....	17
Çizelge 2.3 : Karbon esaslı elektrot malzemelerin spesifik kapasitans değerleri.....	20
Çizelge 2.4 : İletken polimer esaslı malzemelerin spesifik kapasitans değerleri	21
Çizelge 2.5 : Metal oksit esaslı malzemelerin spesifik kapasitansları.....	25
Çizelge 4.1 : İkinci basamak anodizasyon parametreleri.....	38
Çizelge 4.2 : Zinkatlama parametreleri.	39
Çizelge 4.3 : Elektrolitik biriktirme parametreleri.	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Geleneksel kapasitörün şematik görünüşü.	4
Şekil 2.2 : EDLC'nin şematik görünüşü.....	5
Şekil 2.3 : Enerji depolama aygıtlarının karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.4 : UPS'lerde kullanılan süperkapasitör modülü.....	9
Şekil 2.5 : Marş motoru çalıştırılmasında kullanılan süperkapasitör modülü	9
Şekil 2.6 : Forkliftlerde kullanılan yakıt hücresi/süperkapasitör sistemi	10
Şekil 2.7 : Süperkapasitörlerin kullanıldığı ulaşım araçları.....	11
Şekil 2.8 : Süperkapasitörlerin sınıflandırılması.....	12
Şekil 2.9 : EDLC'nin çalışma mekanizmasının şematik görünüşü	14
Şekil 2.10 : Psödokapasitörlerin çalışma mekanizması.....	15
Şekil 2.11 : Hibrit kapasitörün şematik görünüşü	18
Şekil 2.12 : Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine biriktirilen Ni(OH) ₂ nanopartiküller	24
Şekil 2.13 : Köpük nikel üzerinde büyütülen NiCo ₂ O ₄ nanoteller	24
Şekil 2.14 : Köpük nikel aıt döngüsel voltametri eğrisi.....	26
Şekil 2.15 : Köpük nikel aıt galvanostatik şarj-deşarj eğrisi	28
Şekil 4.1 : Deneysel akış şeması.....	35
Şekil 4.2 : Anodik alüminyum oksit şematik görünüşü.....	37
Şekil 4.3 : Anodizasyon deney düzeneği.....	37
Şekil 4.4 : a) Zinkatlama öncesi bariyer tabakası, b) zinkatlama sonrası por dipleri.....	39
Şekil 5.1 : Üretilen numunelerin yüzey görüntüsü.	41
Şekil 5.2 : 10 dakika anodize edilmiş AAO altlık malzemesi kullanılarak elde edilen Ni nanotelli elektrodun kesit görüntüsü.	42
Şekil 5.3 : 20 dakika anodize edilmiş AAO altlık malzemesi kullanılarak elde edilen Ni nanotelli elektrodun kesit görüntüsü.	42
Şekil 5.4 : 40 dakika anodize edilmiş AAO altlık malzemesi kullanılarak elde edilen Ni nanotelli elektrodun kesit görüntüsü.	43
Şekil 5.5 : Nikel folyonun döngüsel voltametri eğrisi.	44
Şekil 5.6 : Nikel folyonun şarj-deşarj eğrisi.	44
Şekil 5.7 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş nikel folyonun döngüsel voltametri eğrisi.	45
Şekil 5.8 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş nikel folyonun şarj-deşarj eğrisi.	45
Şekil 5.9 : 4.3 µm nikel nanotelli numunenin ilk çevrimdeki CV eğrisi.	46
Şekil 5.10 : 4.3 µm nikel nanotelli numunenin 150 çevrim sonrasındaki CV eğrisi.	46
Şekil 5.11 : 4.3 µm nikel nanotelli numunenin şarj-deşarj eğrisi.	47
Şekil 5.12 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 4.3 µm nanotelli numunenin CV eğrisi.....	47
Şekil 5.13 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 4.3 µm nanotelli numunenin CD eğrisi.....	48
Şekil 5.14 : 8.4 µm nikel nanotelli numunenin ilk çevrimlerdeki CV eğrisi.....	48
Şekil 5.15 : 8.4 µm nikel nanotelli numunenin 150 çevrim sonrasındaki CV eğrisi.	49
Şekil 5.16 : 8.4 µm'lik nikel nanoteller içeren numunenin CD eğrisi.....	49
Şekil 5.17 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 8.4 µm nanotelli numunenin CV eğrisi.....	50
Şekil 5.18 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 8.4 µm nanotelli numunenin şarj-deşarj eğrisi....	50
Şekil 5.19 : 18.4 µm nikel nanotelli numunenin ilk çevrimdeki CV eğrisi.	51

Şekil 5.20 : 18.4 µm nikel nanotelli numunenin 150 çevrim sonrasındaki CV eğrisi...	51
Şekil 5.21 : 18.4 µm'lik nikel nanotelli elektrodun galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.	52
Şekil 5.22 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 18.4 µm nikel nanotelli elektrodun CV eğrisi....	52
Şekil 5.23 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 18.4 µm nikel nanotelli elektrodun şarj-deşarj eğrisi.	53
Şekil 5.24 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş nikel folyonun 1000 çevrim sonrası CV eğrisi. ..	53
Şekil 5.25 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş nikel folyonun 1000 çevrim sonrası galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.	54
Şekil 5.26 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 18.4 µm'lik nikel nanotelli elektrodun 1000 çevrim sonrası CV eğrisi.	54
Şekil 5.27 : Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 18.4 µm'lik nikel nanotelli elektrodun 1000 çevrim sonrası CD eğrisi.	55
Şekil 5.28 : 40 dk anodize edilip elektrolitik biriktirme sonucu üretilen 18.4 µm'lik nanotelli elektrodun XRD analizi.....	56
Şekil 5.29 : 0.5 mg Ni(OH) ₂ çöktürülmüş 18.4 µm'lik nanotelli numunenin XRD analizi.	56

AAO ŞABLONLAR İÇERİSİNE NİKEL BİRİKTİRME İLE YÜKSEK KAPASİTELİ HİBRİT KAPASİTÖR ELEKTROTLARININ ÜRETİMİ

ÖZET

Süperkapasitörler, pillere göre daha yüksek şarj-deşarj hızına, güç yoğunluğuna ve uzun çevrim ömrüne sahip olan enerji depolama aygıtlarıdır. Dünyada devamlı artan enerji ihtiyacından dolayı enerji depolama aygıtlarının önemi artmıştır ve süperkapasitörlerin potansiyelinin artırılabilceği öngörülerek araştırmalar süperkapasitörler üzerine yoğunlaşmıştır.

Yük depolama mekanizmasına göre elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) ve psödokapasitörler olarak ikiye ayrılan süperkapasitörlerden EDLC'ler, yükü elektrostatik olarak depolarken; psödokapasitörler, yükü faradayik olarak depolarlar. EDLC'lerde kullanılan elektrotlar karbon esaslı iken, psödokapasitörlerinki iletken polimer veya metal oksit/hidroksit esaslıdır. Her iki süperkapasitör çeşidinin de kendine özgü avantajları mevcuttur. Bu avantajların tümünden faydalanmak için hem elektriksel çift tabaka kapasitör özelliği gösteren karbon esaslı elektrot hem de psödokapasitif özellik gösteren metal oksit/hidroksit elektrotlar kullanılarak hibrit kapasitörler oluşturulmuştur.

Bu çalışmada öncelikle hibrit kapasitör bileşenlerinden metal oksit/hidroksit elektrotlar incelenmiş ve metal oksit/hidroksit malzemeler içerisinde en yüksek teorik kapasitansa sahip olan Ni seçilmiştir. Daha sonra ana çalışmalar; Ni esaslı yüksek kapasitansa sahip metal oksit/hidroksit elektrot üretimine yoğunlaşmıştır. Süperkapasitör amaçlı kullanılacak elektrodun elektroaktif yüzey alanının geniş olması gerektiğinden, Ni esaslı elektrodun üretiminde kendi ürettiğimiz anodik alüminyum oksit (AAO) şablonlar kullanılmıştır. İki basamaklı anodizasyon yöntemi kullanılarak üretilen AAO şablonların porları; zinkatlama işlemi ile aktiflenmiştir. Porları iletken hale getirilen AAO şablonlara elektrolitik biriktirme ile Ni biriktirilmiş ve AAO şablon çözülerek Ni nanoteller içeren yüzey alanı geniş elektrotlar üretilmiştir. Farklı anodizasyon sürelerinde üretilen elektrotların SEM ve XRD analizleri yapılmış; farklı kalınlıklarda nanotelli yapılar görülmüş ve bu yapının metalik Ni olduğu tespit edilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (CD) testi ile Ni nanotelli elektrotların kapasitanslarının düşük olduğu saptanmış ve ekstra işlem uygulanarak 0.5 mg Ni(OH)₂ biriktirme gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi öncesinde 18.4 µm Ni nanotellere sahip olan elektrodun kapasitansı 0.65 F/cm² olarak hesaplanmıştır. Ni(OH)₂ çöktürme işleminden sonra elektrotların kapasitans testleri tekrar yapılmış ve Ni(OH)₂'in katkısı görülmüştür. Kendi kendini taşıyabilen 18.4 µm Ni nanotellere sahip olan elektroda 0.5 mg Ni(OH)₂ çöktürme gerçekleştirilerek yapılan testler sonucunda; elektrodun toplam kapasitansı 1.93 F/cm² olarak hesaplanmış, çöktürülen Ni(OH)₂'in katkısının ise 2580 F/g olduğu bulunmuştur.

FABRICATION OF HIGH CAPACITY HYBRID CAPACITOR ELECTRODES VIA NICKEL DEPOSITION INTO AAO TEMPLATES

SUMMARY

Energy storage devices have become more important in our lives. The increasing demand in high power energy storage devices has stimulated research efforts on electrochemical power sources such as fuel cells, batteries and supercapacitors. Among various energy storage devices, supercapacitors have been considered as one of the most promising candidates. Supercapacitors, also known as ultracapacitors or electrochemical capacitors. They are governed by the same fundamental equations as conventional capacitors, but utilize higher surface area electrodes and thinner dielectrics to achieve greater capacitances. This allows for energy densities greater than those of conventional capacitors and power densities greater than those of batteries.

Conventional capacitors consist of two conducting electrodes separated by an insulating dielectric material. When a voltage is applied to a capacitor, opposite charges accumulate on the surfaces of each electrode. The charges are kept separate by the dielectric, thus producing an electric field that allows the capacitor to store energy. Conventional capacitors have relatively high power densities, but relatively low energy densities when compared to electrochemical batteries and to fuel cells. That is, a battery can store more total energy than a capacitor, but it cannot deliver it very quickly, which means its power density is low.

Supercapacitors are constructed from two conductive electrodes, an electrolyte, and a separator. Supercapacitors have higher power density, longer cycle life, wider working temperature range and shorter charging times than batteries. However, supercapacitors have lower energy densities when compared to batteries. Supercapacitors have lots of applications. At present, supercapacitors are used in both low and high power applications such as; memory back-up devices, digital communications, laptops, , short-term power sources for mobile electronic devices, digital cameras, cranes, forklifts, electric vehicles, hybrid electric vehicles, buses, solar panels etc.

Supercapacitors store energy using ion adsorption and/or fast surface redox reactions. These are called, non-Faradaic and Faradaic mechanisms, respectively and supercapacitors can be divided into three general classes: electrochemical double-layer capacitors, pseudocapacitors, and hybrid capacitors. Each class is characterized by its unique mechanism for storing charge. These are, respectively, non-Faradaic, Faradaic, and a combination of the two. Faradaic processes, such as oxidation-reduction reactions, involve the transfer of charge between electrode and electrolyte. A non-Faradaic mechanism, by contrast, does not use a chemical mechanism.

Like conventional capacitors, EDLCs store charge electrostatically, or non-Faradaically, and there is no transfer of charge between electrode and electrolyte. EDLCs utilize an electrochemical double-layer of charge to store energy. Carbon

electrode materials are used to store charge in EDLCs. As voltage is applied, charge accumulates on the electrode surfaces. Following the natural attraction of unlike charges, ions in the electrolyte solution diffuse across the separator into the pores of the electrode of opposite charge and double layer charge occurs at each electrode. Thus, EDLCs achieve higher energy densities than conventional capacitors. In EDLCs, there are no transfer of charge between electrolyte and electrode and there are no chemical or composition changes associated with non-Faradaic processes. For this reason, charge storage in EDLCs is highly reversible, which allows them to achieve very high cycling stabilities.

In contrast to EDLCs, which store charge electrostatically, pseudocapacitors store charge Faradaically through the transfer of charge between electrode and electrolyte. This is accomplished through electrosorption, reduction-oxidation reactions, and intercalation processes. These Faradaic processes may allow pseudocapacitors to achieve greater capacitances and energy densities than EDLCs. There are two electrode materials that are used to store charge in pseudocapacitors, conducting polymers and metal oxides.

Hybrid capacitors attempt to exploit the relative advantages and mitigate the relative disadvantages of EDLCs and pseudocapacitors to realize better performance characteristics. Utilizing both Faradaic and non-Faradaic processes to store charge, hybrid capacitors have achieved energy and power densities greater than EDLCs without the sacrifices in cycling stability and affordability that have limited the success of pseudocapacitors.

Electrodes are one of the most important components of supercapacitors and they play a significant role in enhancing the energy density. Carbonaceous materials, transition metal oxides/hydroxides and conducting polymers are used as supercapacitor electrode materials. Various transition metal oxides (RuO_2 , NiO , Ni(OH)_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , etc.) have been proved as electrode materials for supercapacitors, and the major focus of the research has been on cost reduction, achieving higher energy densities with environmentally friendly materials. The energy density of supercapacitors is directly proportional to capacitance and surface area of electrodes. For this reason, R&D studies have focused on surface area of electrodes. In recent years, nickel oxides/hydroxides are common electrode materials in supercapacitors due to their low cost, environmentally friendliness and high electrochemical reaction activity. In the present work, we report a novel nickel electrode preparation method via DC electrodeposition of nickel nanowires by using anodic aluminium oxide (AAO) templates.

In this work, high purity aluminium sheets were subjected to heat treatment at a temperature of 450°C for 3 hours. Annealed high purity aluminium was used as a substrate for AAO template. Annealed aluminium sheet was chemically pretreated in 10% NaOH at 60°C for 5-10 seconds and then in 10% HNO_3 solutions at room temperature for 10 minutes. AAO template was obtained by two-step anodization in 0.3 M oxalic acid electrolyte. The first step anodization was performed at 40 V and 15°C for 1 hour. After the first step, the porous alumina layer was removed by chemical etching in 6% H_3PO_4 and 1.8% $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at 60°C for 1 hour. The second step anodization was performed at 2 A/dm^2 current density and 30°C for different anodization times. Following the second anodization step, the porous sample was immersed in laboratory-made zincate solution (120 g/l NaOH , 20 g/l ZnO , 50 g/l $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNa}$, 2 g/l FeCl_3 ve 0.5 g/l NaNO_3) with ultrasonication at 30°C for

40 seconds to remove the barrier layer and to make the bottom of the pores conductive. The bottom activated AAO template was electrodeposited with Ni by using Watts nickel solution (300 g/l NiSO₄, 45 g/l NiCl₂ ve 45 g/l H₃BO₃) at 1.5 V and 55°C for 1.5-2.5 hours. The nickel plated AAO sample was immersed in 10% NaOH solution at 60°C to dissolve whole aluminium based template. Ni(OH)₂ deposition was conducted to nickel nanowire electrode to improve the capacitance. Ni(OH)₂ films were deposited on nickel nanowire electrode in 0.1 M Ni(NO₃)₂ solution. Electrodeposition of Ni(OH)₂ films were performed at room temperature, potential of -0.9 V vs. Ag/AgCl (saturated) electrode.

The samples were characterized by SEM observations, XRD, CV and CD measurements. The electrochemical characterization of free standing nickel nanowire electrodes were investigated by CV and CD techniques in 6 M KOH electrolyte. According to our work, specific capacitance of synthesized 18.4 µm Ni nanowire electrode was obtained 0.65 F/cm² without 0.5 mg Ni(OH)₂ deposition. After 0.5 mg Ni(OH)₂ deposition, the maximum specific capacitance was obtained 1.93 F/cm². Furthermore, the calculation results show that the contribution of Ni(OH)₂ was obtained 2580 F/g.

1. GİRİŞ

Dünyanın artan enerji ihtiyacı, yeni enerji kaynaklarının geliştirilmesine ve var olan enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması için enerjinin depolanmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu zorunluluk; bilimsel toplulukları ve dünya güçlerini, enerji depolama aygıtlarına odaklanmaya itmiştir. Depolanan enerji ana enerji kaynağının mevcut olmadığı ya da yetersiz olduğu durumlarda enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır. Bu yüzden AR-GE çalışmaları, daha verimli çalışabilecek enerji depolama aygıtları üzerine yoğunlaşmıştır [1, 2].

İdeal enerji depolama aygıtları arasında farklı metotlar, teknikler ve ekonomik gereklilikleri karşılamak üzere birçok enerji sistemi mevcuttur. Elektrokimyasal piller, manyetik enerji depolama, süperiletkenler, hidro pompalar, volanlar, sıkıştırılmış hava enerji depolama ve hidrojen depolama gibi genellikle enerji depolamak için önerilen alternatif ve rekabetçi aygıtlardır. Ancak ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler diye adlandırılan süperkapasitörlerin çevre dostu ve maliyetinin düşük olması gibi özelliklere sahip olması, süperkapasitörlerin geliştirilmesinin önünü açmıştır. İlk olarak hafıza yedekleme, mikro güneş pilleri, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve dijital kameralar gibi küçük uygulamalar için önerilmişlerdir. Şimdi ise santraller, hibrit ve elektrikli araçlar gibi yüksek enerji ve güç gerektiren uygulamalarda tek başına olmasa bile diğer enerji depolama aygıtlarıyla birlikte kullanımı yavaş yavaş artmaktadır.

En verimli enerji depolama sistemlerinden biri elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Enerji ve güç yoğunluğu değerlerine göre enerji depolama aygıtları; yakıt hücreleri, piller, süperkapasitörler ve kondansatörler (kapasitörler) olmak üzere dört ana gruba ayrılırlar. Süperkapasitörler; uzun raf ve çevrim ömrü, düşük bakım masrafı, nispeten yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğuna sahip olan ve enerji yoğunluğu bakımından geleneksel kapasitörler ile piller ve yakıt hücreleri arasında yer alan sistemlerdir [1].

Enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinin performansı kullanılan malzemenin özelliklerine göre değişmektedir. Bu yüzden; bu sistemlerde önemli bir ilerlemenin olabilmesi ancak yeni malzemelerin keşfiyle sağlanabilir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde ana bileşen olarak elektrotlar kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerin en önemli bileşenleri olan elektrotlarda; yüksek enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitansa sahip olan malzemeler tercih edilmelidir. Spesifik kapasitansı ve enerji yoğunluğu en yüksek olan malzemeler metal oksit/hidroksitler ve iletken polimerlerdir. İlk zamanlarda metal oksitlerden RuO_2 yüksek tersinirlik ve spesifik kapasitansa sahip olduğundan elektrot malzemesi olarak tercih edilmekteydi. Ancak RuO_2 'in pahalı, toksik ve rezervinin düşük oluşu süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak ticari kullanımını engellemiştir. Bu yüzden RuO_2 yerine diğer metal oksit/hidroksitlere yönelinmiş ve nikel, mangan, vanadyum, kobalt gibi oksit/hidroksitler ile ilgili araştırmalar hala sürmektedir. Bunlardan nikel hidroksit günümüzde en çok araştırılan ve teorik kapasitansı yüksek olan metal hidroksitlerden biridir [1, 2].

Bu çalışmada; kendi kendini taşıyabilen nikel nanoteller içeren yüzey alanı geniş elektrotlar üreterek yüksek kapasitansa sahip süperkapasitör elektrotları elde edebilmek hedeflenmiştir. Bu bağlamda kendi kendini taşıyabilen nikel nanotelli elektrotlar üretilmiş ve SEM, XRD analizleri ile CV ve CP (CD) testleri yapılmıştır. Performansı arttırmak amacı ile Ni(OH)_2 biriktirme işlemi gerçekleştirilmiş ve elektrotlardaki değişen nikel nanotel kalınlıklarına göre, aynı miktarda çöktürülen Ni(OH)_2 'in performansa etkisi incelenmiştir.

2. SÜPERKAPASİTÖR TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Süperkapasitör

Süperkapasitörler; geleneksel kapasitörlerden çok daha yüksek miktarda yük depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır. Süperkapasitörler, aynı zamanda ultrakapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılmaktadır. Geleneksel (klasik) kapasitörlerin geliştirilmiş hali olan süperkapasitörler, bu kapasitörlerle aynı temel ilkelere sahiptir [1, 3].

Geleneksel kapasitörler, dielektrik (yalıtkan) malzeme ile birbirinden ayrılan iki iletken elektrottan meydana gelir. Kapasitöre voltaj uygulandığında karşıt yüklü şarj, her elektrodun yüzeylerinde toplanır. Dielektrik malzeme ile ayrı tutulan yükler sayesinde elektrik alan oluşturulur ve böylece kapasitörün enerji depolaması sağlanır [1].

Kapasitörlerin kapasitansı; depolanan pozitif yükün, uygulanan voltaja oranına eşittir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Burada:

- C= kapasitans [farad]
- Q= depolanan yük [coulomb]
- V= uygulanan voltaj [volt]

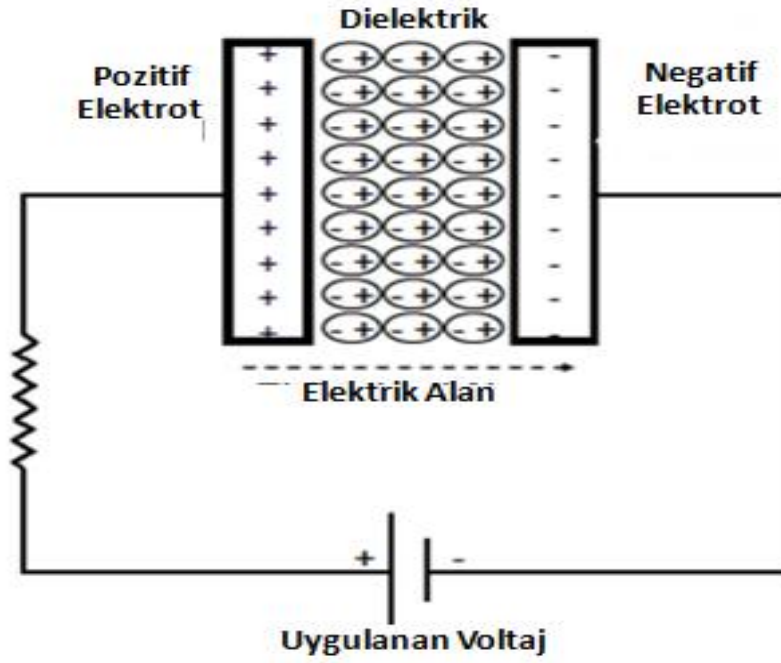
Geleneksel kapasitörler için kapasitans; elektrotların yüzey alanı ile doğru orantılı, elektrotlar arası mesafe ile ters orantılı olarak değişmektedir [1, 4].

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

Burada:

- ϵ_0 = boşluğun dielektrik sabiti [F/m]
- ϵ_r = bağıl dielektrik sabiti
- A = elektrotların yüzey alanı [m^2]
- D = elektrotlar arası mesafe [m]

Geleneksel kapasitörlerin şematik görünüşü Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Geleneksel kapasitörün şematik görünüşü [1].

Kapasitörlerin; kapasitansla birlikte performansını tanımlayan, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi iki önemli özelliği daha mevcuttur [1, 4].

Enerji ve güç yoğunluğu:

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

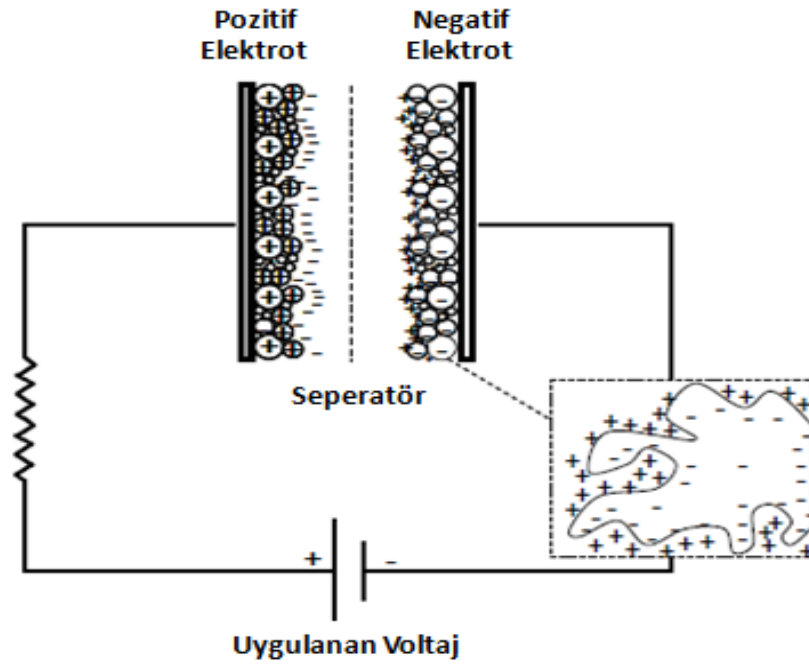
$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.4)$$

Burada:

- E = enerji yoğunluğu [Wh]
- P = güç yoğunluğu [W]
- R = eşdeğer seri direnç (ESR) [Ω]

Süperkapasitörler; genel olarak iki elektrot, elektrolit ve seperatörden meydana gelir. Süperkapasitörlerde; geleneksel kapasitörlerden farklı olarak, kullanılan elektrotların yüzey alanları oldukça yüksektir ve elektrotlar arası mesafe çok dardır. Bu farklılıklar sayesinde süperkapasitörlerin kapasitans ve enerji yoğunlukları geleneksel kapasitörlere göre çok daha yüksek değerlere sahiptir [1, 3, 4].

Aşağıda Şekil 2.2’de elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.2 : EDLC'nin şematik görünüşü [1].

Süperkapasitörlerin tercih edilmesini sağlayan ve geliştirilmeye açık birtakım karakteristik özellikleri mevcuttur [5, 6].

- Güç yoğunlukları yüksektir. Böylece anlık yüksek akım sağlayabilmektedirler.
- Şarj-deşarj hızı oldukça yüksektir. Çok kısa sürede şarj olabilmektedir.

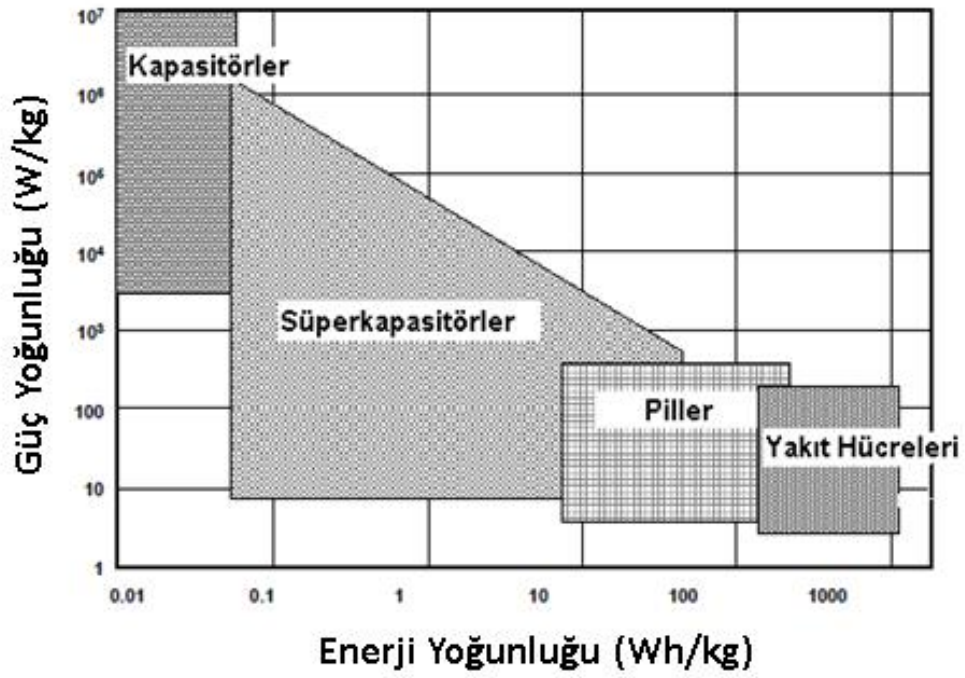
- Çalışma ömürleri oldukça yüksektir. Yaklaşık 500.000-1.000.000 kere şarj edilip deşarj edilebilirler. Böylece kullanım alanına bağlı olarak 10-20 yıllık ömürleri olabilmektedir.
- İç dirençleri düşüktür. Dolayısı ile çevrim verimi %95 civarındadır.
- Kendi kendine deşarj olma hızı oldukça düşüktür. Şarj edildikten sonra uzun süre depoladığı enerjiyi muhafaza edebilmektedir
- Geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahiptir. -40°C ile $+70^{\circ}\text{C}$ arasında çalışabilmektedir.
- Çevre dostudur. Tehlikeli ve geri dönüşümü zor malzemeler içermemektedir.
- Arttırılabilir enerji yoğunluğu profiline sahiptir. Aktif yüzey alan arttırılarak kapasitans ve enerji yoğunluğu arttırılabilmektedir.

2.2 Süperkapasitörlerin Diğer Enerji Depolama Aygıtlarıyla Karşılaştırılması

Enerji depolama aygıtları karşılaştırılırken “Güç Yoğunluğu (W/kg) - Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)” grafiklerinden faydalanılır (Şekil 2.3).

Klasik kapasitörler oldukça yüksek güç yoğunluklarına sahip depolama aygıtlarıdır, ancak klasik kapasitörlerin enerji yoğunlukları piller ve yakıt hücreleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşük seviyede kalır.

Bir enerji depolama aygıtının yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, enerji depolama kabiliyetinin fazla olduğu yani fazla enerji depolayabildiği anlamına gelir. Depolama aygıtının yüksek güç yoğunluğuna sahip olması ise depoladığı enerjiyi hızlıca iletebilmesi anlamına gelir. Klasik kapasitörler, yakıt hücrelerine göre çok daha az enerji depolayabilmektedir ancak depoladıkları enerjiyi oldukça hızlı iletirler. Yakıt hücreleri ise klasik kapasitörlere göre çok daha fazla enerji depolayabilir ancak depoladıkları enerjiyi hızlıca iletemezler. Süperkapasitörler ise enerji depolama aygıtlarının güç - enerji yoğunlukları dengesinde, klasik kapasitörler ile piller arasında yer alır. Kapasitansları klasik kapasitörlere göre daha yüksek olmasına rağmen, enerji yoğunlukları pillerin büyük bir kısmından ve yakıt hücrelerinden daha düşüktür [1, 3, 4].



Şekil 2.3 : Enerji depolama aygıtlarının karşılaştırılması [4].

Süperkapasitörlerin şarj-deşarj süreleri piller ile karşılaştırıldığında; süperkapasitörler 1-30 saniye içerisinde şarj olurken, pillerin şarj olma süreleri 1-5 saat arasında değişmektedir. Ayrıca süperkapasitörlerin çevrim ömürleri 500.000 çevrimden daha yüksek iken pillerin çevrim ömürleri yaklaşık 1000 çevrimdir.

Aşağıdaki Çizelge 2.1’de klasik kapasitörler, süperkapasitörler ve pillerin; şarj-deşarj süreleri, çevrim ömürleri ve şarj/deşarj verimleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Klasik kapasitör, süperkapasitör ve pillerin karşılaştırılması [7, 8].

	Klasik Kapasitörler	Süperkapasitörler	Piller
Şarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ saniye	1 – 30 saniye	1 – 5 saat
Deşarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ saniye	1 – 30 saniye	0.3 – 3 saat
Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	<0.1	1 – 10	10 – 100
Güç yoğunluğu (W)	<100000	<10000	<1000
Çevrim ömrü (çevrim)	>500000	>500000	≈1000
Şarj/Deşarj verimi (%)	≈100	85 – 98	70 – 85

2.3 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Süperkapasitörlerin güç iletiminin hızlı, şarj süresinin kısa ve kullanım ömrünün yüksek olması gibi karakteristik özelliklere sahip olması, süperkapasitörlerin endüstrideki birçok alanda kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Süperkapasitörler başlangıçta düşük güç gerektiren uygulamalarda kullanılırken, yapılan AR-GE çalışmaları sonucunda yüksek güç gerektiren uygulamalarda da kullanılabilir hale gelmiştir.

Süperkapasitörlerin tipik kullanım alanlarına aşağıdaki başlıklarda değinilmiştir.

2.3.1 Tüketici elektronikleri

Günümüzde hemen hemen hergün kullandığımız düşük güç gerektiren elektronik cihazlarda süperkapasitörler kullanılmaktadır.

Video kaydedicilerde, uydu alıcılarda; süperkapasitörler kanal ayarlarının yedeklenmesinde, kaydetme zamanın ve saat ayarlarının haftalarca hafızada tutulmasına olanak sağlamaktadır.

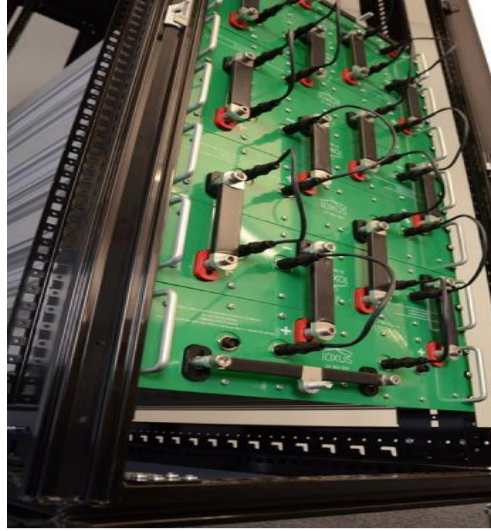
Araba ses sistemlerinde, radyo istasyonlarının hafızada tutulmasında; taksimetrelerde, yol paralarının yedeklenmesinde kullanılmaktadır.

Fotoğraf makinelerinde, flaşın şarj edilmesinde; cep telefonlarında, not defteri, ajanda, saat ve tarih bilgilerinin pil değişimi sırasında dakikalarca yedeklenilebilmesini sağlamaktadır.

Dizüstü bilgisayarlar, navigasyon cihazları gibi elektronik cihazlarda ise yük dalgalanmalarına karşı gücü stabilize etmek için süperkapasitörler kullanılmaktadır [4].

2.3.2 Kesintisiz güç kaynakları (UPS)

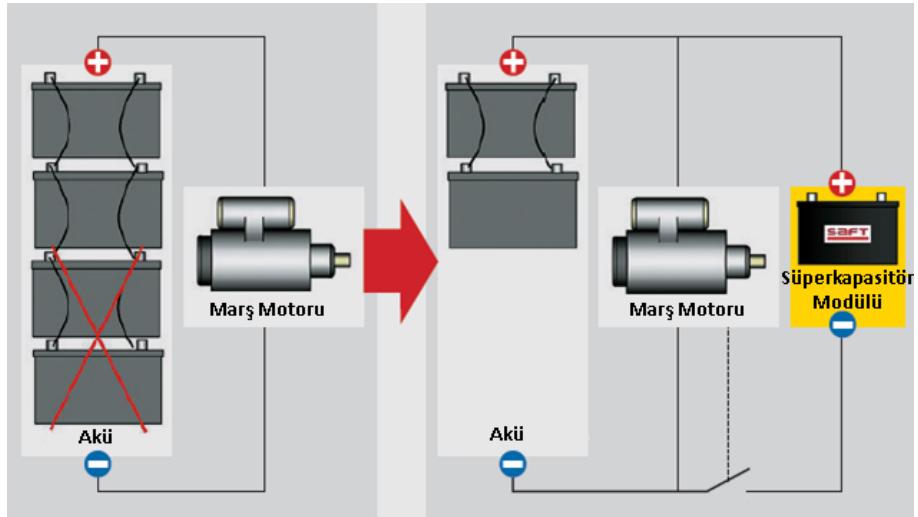
Ani elektrik kesilmelerinde devreye giren kesintisiz güç kaynaklarında süperkapasitörler, voltaj dengesinin sağlanmasında ve pillerle birlikte kullanılarak pillerin ömürlerini arttırması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda, Şekil 2.4'te bilgi işlem merkezlerindeki kesintisiz güç kaynaklarında kullanılan süperkapasitör modülleri verilmiştir [9].



Şekil 2.4 : UPS’lerde kullanılan süperkapasitör modülü [9].

2.3.3 Marş motorları

Marş motorlarının çalışması için gerekli enerji günümüzde yaygın olarak kullanılan Pb veya Ni-Cd akülerden sağlanmaktadır. Ancak bu akülerin iç dirençlerinin yüksek olması ve güç yoğunluklarının çok yüksek olmaması sebebiyle tank, denizaltı ve traktör gibi motorun çalışması için gerekli gücün yüksek olduğu uygulamalarda süperkapasitörler tercih edilmektedir. Ayrıca günümüzde kullanılan start/stop teknolojisine sahip otomobillerde ve içten yanmalı motorlarda, motorun çalıştırılmasına yardımcı olan süperkapasitörler tercih edilmektedir [4, 8]. Şekil 2.5’te kamyonlarda kullanılan süperkapasitör modülü verilmiştir.



Şekil 2.5 : Marş motoru çalıştırılmasında kullanılan süperkapasitör modülü [10].

2.3.4 Güneş panelleri ve rüzgar türbinleri

Güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanmak için kullanılan güneş panelleri ve rüzgar türbinlerinde süperkapasitörler kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerin kullanılmasının sebebi uzun kullanım ömrüne sahip olması ve sistemde aküyle birlikte kullanılarak akünün ömrünü uzatmasıdır. Ayrıca bu sistemlerde hava durumuna bağlı olarak güç çıkışında alçalma ve artma olmaktadır. Bu güç çıkışındaki sapmaların dengelenmesinde de süperkapasitör görev almaktadır [11,12].

2.3.5 Vinç ve forkliftler

Günümüzde vinç ve forkliftlerde geleneksel kurşun akülerin yerini yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerden oluşan hibrit sistem almıştır. Böylece sistemin çalışma ömrü arttırılmış ve bakım maliyeti azaltılmıştır. Yakıt hücreleri tek başına vinç ve forkliftin güç gereksinimini karşılayamadığı için bu sistemde süperkapasitörler bu açığı kapatmaktadır. Süperkapasitörün hibrit sistemdeki en önemli avantajı enerji kaynağının güç yoğunluğunu arttırabilme yeteneğidir. Ayrıca forkliftlerde frenleme sırasında ortaya çıkan enerji süperkapasitörlerde depolanmakta ve %20 oranında yakıt tasarrufu elde edilmekte ve buna ek olarak da %35 oranında CO₂ emisyonunda azalma gözlenmektedir [11-13]. Aşağıda, Şekil 2.6’da forkliftlerde kullanılan hibrit güç kaynağı görülmektedir.

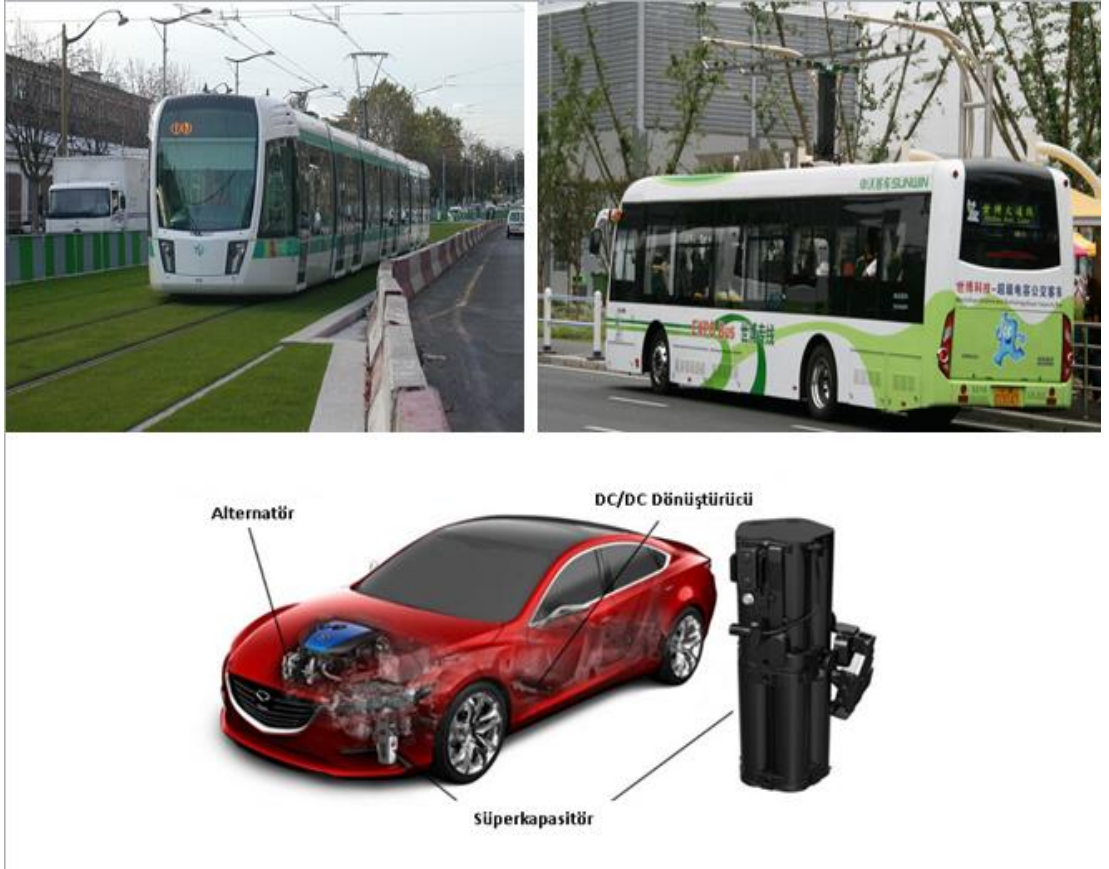


Şekil 2.6 : Forkliftlerde kullanılan yakıt hücresi/süperkapasitör sistemi [13].

2.3.6 Ulaşım araçları

Otomobiller, tramvaylar, trenler, metrolar, otobüsler, elektrikli araçlar (EV) ve hibrit araçlar (HEV) gibi ulaşım araçlarında süperkapasitörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Süperkapasitör kullanılan ulaşım araçlarının hepsinde frenleme sırasında açığa çıkan enerji süperkapasitörlerde depolanmakta ve araçları harekete geçirmek için depolanan enerji kullanılmaktadır. Böylece yakıt kullanılan araçlarda yakıt tasarrufu, elektrikle çalışan araçlarda ise enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Buna ek olarak süperkapasitörlerin kullanılması ile asıl enerji kaynağı olan akülerin ömürleri uzatılmış olur [11,12,14].

2009 yılından beri Paris'te kullanılan tramway, 2006 yılından beri Shanghai'de kullanılan otobüs ve Mazda'nın ürettiği i-ELOOP teknolojisi ile enerjiyi süperkapasitörde depolayan fren enerjisi rejenerasyon sistemi Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



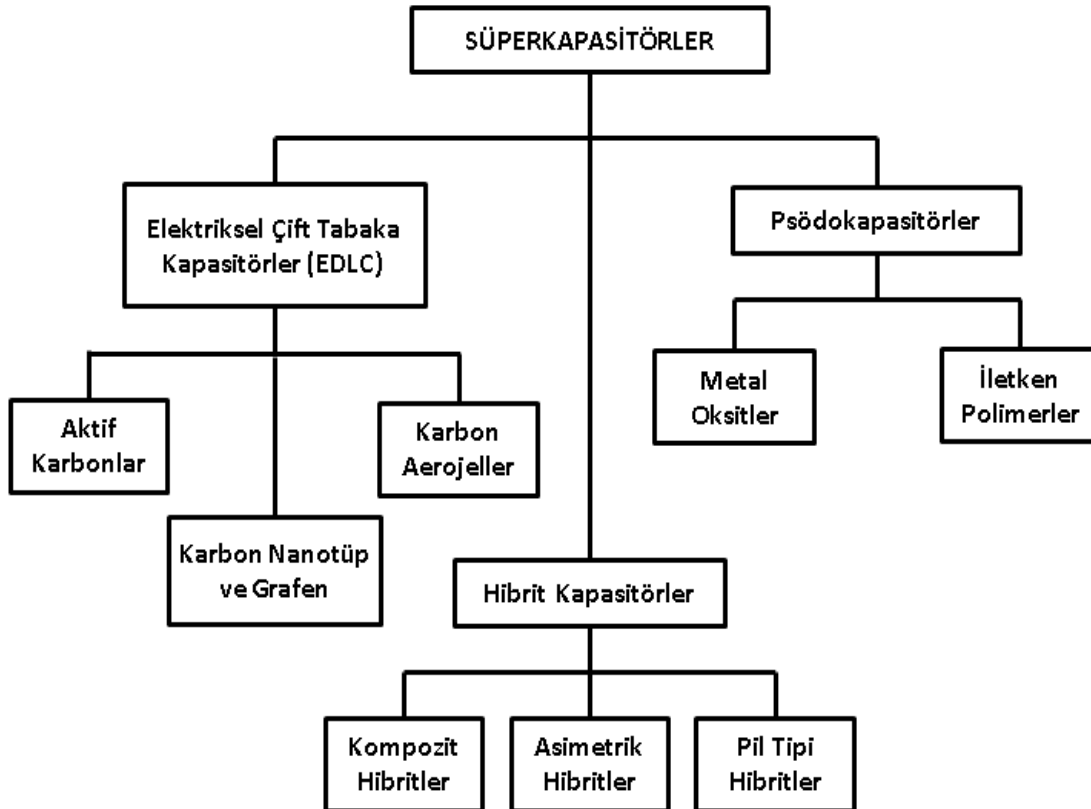
Şekil 2.7 : Süperkapasitörlerin kullanıldığı ulaşım araçları [11,12,14].

2.4 Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Günümüzde yapılan Ar-Ge çalışmalarının ışığında, süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre; elektriksel çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere 3 ana gruba ayrılmaktadır. Her sınıfın kendine özgü bir yük depolama mekanizması vardır ve sınıflara özgü olan bu yük depolama mekanizmaları; faradayik, faradayik olmayan (non-faradaic) ve bu iki mekanizmanın kombinasyonundan oluşmaktadır [1,15].

Faradayik çalışma mekanizmasında, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında olduğu gibi, yük transferi elektrot ile elektrolit arasında gerçekleşir. Faradayik olmayan mekanizmada ise, faradayik mekanizmada olduğu gibi kimyasal bir mekanizma söz konusu değildir yani elektrot ile elektrolit arasında yük transferi gerçekleşmez. Bu mekanizmada yük dağılımı fiziksel olarak gerçekleşir [1,15].

Daha önce belirttiğimiz 3 ana süperkapasitör grubu ayrıca kendi içlerinde kullanılan elektrot malzemelerine göre alt gruplara ayrılmaktadır. Aşağıdaki Şekil 2.8’de süperkapasitör çeşitleri ve bunların alt gruplarını içeren sınıflandırma verilmiştir.



Şekil 2.8 : Süperkapasitörlerin sınıflandırılması [1].

2.4.1 Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC)

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC); iki adet karbon esaslı elektrodun arasına yerleştirilen seperatör ve iyon iletimini sağlayan uygun elektrolitten meydana gelen süperkapasitör çeşididir.

Literatürde; elektriksel çift tabaka kapasitörler aynı zamanda “Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler” olarak da adlandırılmaktadır. Süperkapasitör başlığı altında verilen Şekil 2.2’de elektriksel çift tabaka kapasitörün şematik görünüşü verilmiştir.

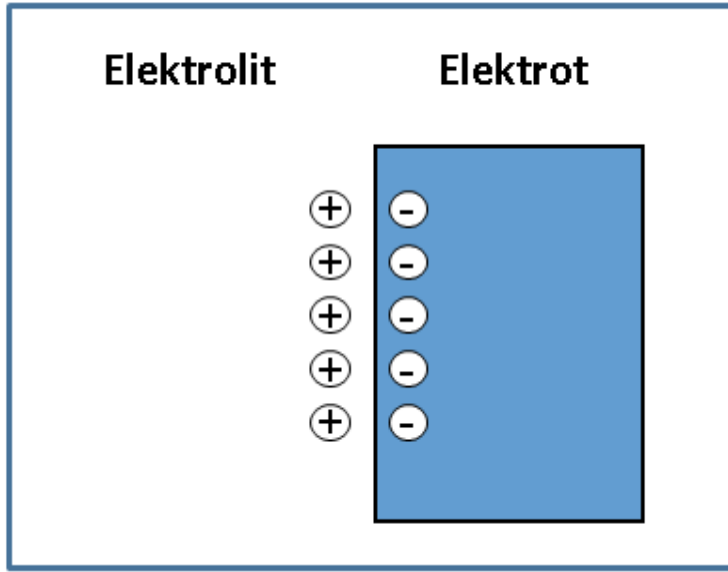
Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde yük depolama işlemi, geleneksel kapasitörlerde de olduğu gibi elektrostatik olarak faradayik olmayan (non-faradaic) mekanizmayla gerçekleşir. Daha önceden de bahsedildiği gibi faradayik olmayan (non-faradaic) mekanizmada elektrot-elektrolit arayüzüne yük transferi gerçekleşmez [15].

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC); elektrot olarak karbon ve türevlerinin kullanıldığı bu kapasitörlerde elektrik enerjisi iletken elektrot ile elektrolitin arayüzündeki Helmholtz çift tabakasından ayrılan yükün elektrostatik olarak depolanması sonucu elde edilir [16].

Elektriksel çift tabaka kapasitörlere voltaj uygulandığında, yük elektrot yüzeylerinde birikir. Karşıt yüklerin birbirine olan ilgilerinden dolayı elektrolit içerisinde bulunan iyonlar seperatörden geçerek elektrot yüzeyindeki porlara doğru yayınırlar ve zıt yüklü bu iyonların elektrot yüzeylerinde birikmesi her bir elektrotta çift tabaka yükünün oluşmasına sebep olur. Böylece kutuplanma gerçekleşir ve yük elektrostatik olarak depolanır [17,18].

Bu kapasitörlerde kullanılan elektrotların yüksek yüzey alanına sahip olması ve elektrotlar arası mesafenin seperatörler kullanılarak çok düşük tutulmasıyla elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) spesifik kapasitanslarının ve enerji yoğunluklarının geleneksel kapasitörlere kıyasla daha yüksek elde edilmesi sağlanmıştır [1,16-19].

Aşağıda, Şekil 2.9’da elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) çalışma mekanizmasının şematik görünüşü verilmiştir.



Şekil 2.9 : EDLC'nin çalışma mekanizmasının şematik görünüşü [15].

Elektrot ve elektrolit arasında yük transferi gerçekleşmemesinden dolayı faradayik olmayan proseste (non-faradaic) kimyasal ve bileşimsel bir değişim gerçekleşmez. Bu yüzden elektriksel çift tabaka kapasitörlerde (EDLC) yük depolama yüksek derecede tersinirdir, bu da elektriksel çift tabaka kapasitörlerin yüksek çevrim kararlılığına sahip olmasını sağlamaktadır [3,4,19].

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) genellikle kararlı performans karakteristiğine sahiptir ve 10^6 çevrim gibi yüksek şarj-deşarj çevrimine kadar çalışabilmektedir. Buna karşın, pillerin düşük çevrim kararlılığına sahip olması onların çevrim ömürlerinin genellikle 10^3 çevrim ile sınırlı kalmasına sebep olmaktadır [3,4].

Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin gösterdikleri performans kullanılan elektrolitin yapısıyla il de alakalıdır. Bu kapasitörlerde sulu ya da organik elektrolitler kullanılmaktadır. H_2SO_4 ve KOH gibi sulu elektrolitlerin iletkenlikleri asetonitril gibi organik elektrolitlere göre daha yüksektir. Ancak, sulu elektrolitler daha düşük bozunma voltajı sahiptir. EDLC ancak elektrolitin bozunma voltajına kadar düzgün çalışabilmektedir. Bu yüzden elektrolit seçimi süperkapasitörün kullanım amacına göre yapılmaktadır [3-5,16].

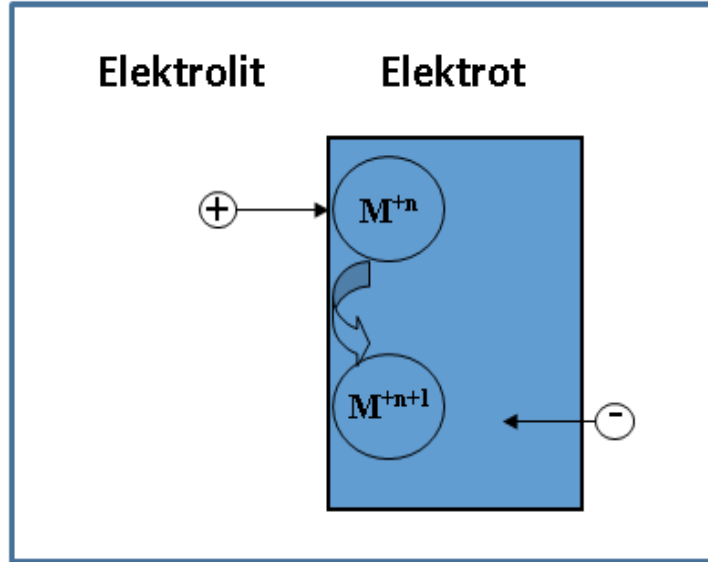
2.4.2 Psödokapasitörler

Psödokapasitörlerde (Pseudokapasitör); elektrostatik olarak yük depolayan elektriksel çift tabaka kapasitörlerden farklı olarak yük depolama faradayik (faradaic) olarak gerçekleşir. Daha önce de bahsedildiği gibi faradayik mekanizmada elektrot ve elektrolit arasında yük transferi gerçekleşir. Yani yükleme esnasında kullanılan elektrodun yüzeyinde tersinir bir kimyasal değişim gerçekleşir [15,20-21].

Psödokapasitörlerde elektrik enerjisi, elektrot yüzeyinde adsorplanan iyonların tersinir faradayik yük transferi ile oluşan redoks reaksiyonları (oksidasyon-redüksiyon) ve elektron absorpsiyonu sonucu elektrokimyasal olarak depolanır [15,20-21].

Psödokapasitörlerde elektrot-elektrolit arasında gerçekleşen elektron transferi oldukça hızlı gerçekleşir ve bu redoks reaksiyonları tersinirdir. Bu faradayik reaksiyonlar sayesinde psödokapasitörlerin spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu değerleri elektriksel çift tabaka kapasitörlere göre daha yüksektir [22-24].

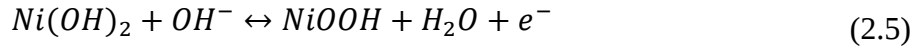
Aşağıdaki Şekil 2.10'da Psödokapasitörün çalışma mekanizmasının şematik görünüşü verilmiştir.



Şekil 2.10 : Psödokapasitörlerin çalışma mekanizması [15].

Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksit veya iletken polimer malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan metal oksit ve iletken polimer malzemeler sayesinde uygun elektrolit kullanıldığında yükleme esnasında bu malzemelerin yüzeylerinde redoks reaksiyonları gerçekleşir ve psödokapasitörlerin enerji depolaması sağlanır [1,2].

Aşağıda, psödokapasitörlerde kullanılan metal oksit malzemelerde gerçekleşen tersinir redoks reaksiyonuna örnek verilmiştir [2];



Psödokapasitörlerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar ile pillerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar benzerdir. Pillerde, reaksiyonların gerçekleştiği elektrotlar aktiftir yani yükler engellenmeden elektrot malzemesinin içine yayınır. Psödokapasitörlerde ise elektrotların tamamı reaksiyonlara katılmaz. Elektroda gelen yükler engellenerek elektrot malzemesinin içine yayınamazlar ve sadece elektrot yüzeyinde faradayik redoks reaksiyonları gerçekleşir. Böylece psödokapasitörlerdeki elektrotlarda kristalografik ve yapısal değişimler gerçekleşmez ve pillere göre çok daha yüksek çevrim ömrüne sahiptirler [21,25].

Psödokapasitörlerde kullanılan metal oksit teknolojisi, pillerdeki elektrokimyasal reaksiyonlarla benzer olduğundan enerji depolama özelliği elektriksel çift tabaka kapasitörlere (EDLC) göre daha iyidir yani enerji yoğunluğu EDLC'lere göre daha yüksektir [1,21-22].

Psödokapasitörlerde metal oksit elektrot kullanılmaya başlanmasıyla; EDLC'de kullanılan karbon elektrotla aynı yüzey alanına sahip metal oksit elektrodun yük depolama miktarının 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Bundan hareketle elektriksel çift tabaka kapasitör ve psödokapasitör aynı kapasitansa sahip olacak şekilde hücre tasarlandığında, psödokapasitörlerin EDLC'ye göre %40 oranında daha az hacime sahip olacağı görülmüştür [26].

Psödokapasitörlerle, elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) karşılaştırması aşağıdaki Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Psödokapasitörler ile EDLC'lerin karşılaştırması [7].

	EDLC	Psödokapasitör
Mekanizma	Elektrostatik (faradayik olmayan)	Faradayik (redoks reaksiyonları)
Elektrot Malzemeleri	Karbon esaslı	Metal oksit
Kapasitans	Yüksek	Daha yüksek
Enerji Yoğunluğu	Düşük	Orta (EDLC'nin iki katı)
Güç Yoğunluğu	Çok yüksek	Yüksek
Çalışma Ömrü	Çok yüksek	Yüksek
Çalışma Sıcaklıkları	-40°C ile 70°C arası	-40°C ile 70°C arası

2.4.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler; psödokapasitörler ve elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) kendilerine özgü olan avantajlı yanlarından faydalanılarak daha yüksek performans elde etmek amacıyla geliştirilmiş süperkapasitörlerdir.

Hibrit kapasitörlerde anot ve katot olarak kullanılan elektrotlar farklı malzemelerden meydana gelmektedir. Hibrit kapasitör konfigürasyonunda; anot olarak genellikle metal oksit malzeme kullanılmakta ve faradayik reaksiyonlar (redoks reaksiyonları) bu elektrot aracılığıyla gerçekleşmektedir. Katot olarak ise genellikle karbon esaslı elektrotlar kullanılmakta ve faradayik olmayan elektrostatik yük depolama da bu elektrot ile sağlanmaktadır. Böylece hibrit kapasitörler, hem elektriksel çift tabaka kapasitör hem de psödokapasitör özelliği gösterir [1,27].

Faradayik ve faradayik olmayan mekanizmaların ikisi birden aktif olduğundan, hibrit kapasitörlerin enerji ve güç yoğunlukları EDLC'lere göre daha yüksektir. Ayrıca bu kapasitörlerin kararlılığının da psödokapasitörlerden yüksek olması çevrim ömrünün de daha yüksek olmasına olanak sağlamaktadır. Böylece hem çevrim ömrü psödokapasitörlerden daha yüksek, hem de kapasitans ve enerji yoğunluğu elektriksel çift tabaka kapasitörlerden (EDLC) daha yüksek olan hibrit kapasitörler geliştirilmiştir [1,5,27].

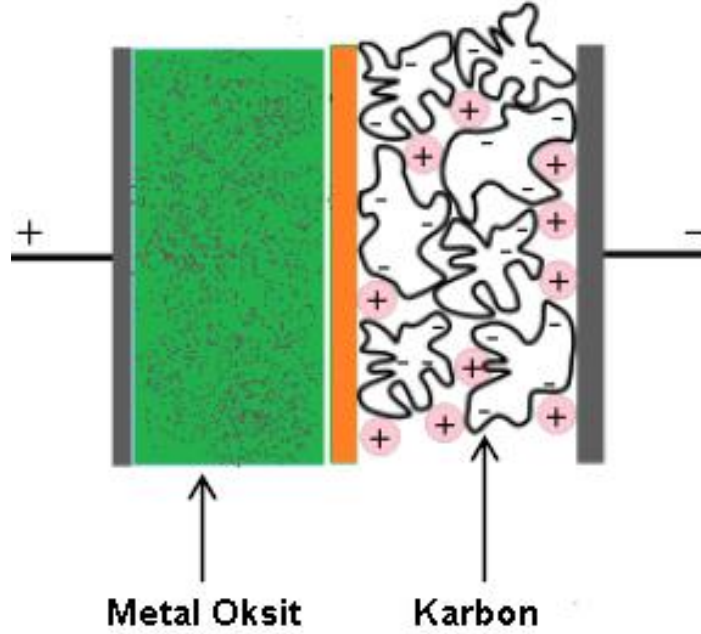
Kompozit, asimetrik ve pil tipi olmak üzere üç tür hibrit kapasitör mevcuttur:

Kompozit kapasitörlerde; karbon bazlı malzemeler, iletken polimerler veya metal oksitlerle birlikte kullanılırlar. Kullanılan karbon malzemeler kapasitif çift tabaka yükü ve yüksek yüzey alanı sağlarken psödokapasitif malzeme ise faradayik (redoks) reaksiyonlardan dolayı kapasitansın artmasını sağlar [28].

Asimetrik hibrit kapasitörler; faradayik olmayan elektriksel çift tabaka (EDLC) elektrot ile faradayik psödokapasitörlerin birleştirilmesi sonucu oluşturulur [29].

Pil tipi hibrit kapasitörlerde ise süperkapasitör elektrodu ile pil elektrodu birleştirilir. Bu konfigürasyon ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler ve yüksek güç yoğunluğuna sahip piller elde edilebilir [1].

Aşağıdaki Şekil 2.11’de hibrit kapasitörün şematik görünüşü yer almaktadır.



Şekil 2.11 : Hibrit kapasitörün şematik görünüşü [30].

2.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörler; daha önceki başlıklarda da belirtildiği gibi 2 adet elektrot, uygun elektrolit ve seperatörden meydana gelmektedir. Ancak seçilen elektrot malzemesinin iç direncinin yüksek olduğu durumlarda elektrot malzemesinin iç direncini düşürmek için akım toplayıcılar da süperkapasitör sistemine katılmaktadır.

Süperkapasitörlerden yüksek performans elde edebilmek için kullanılacak elektrot seçimi ve elektrodun yüzey alanı kritik noktaların başında yer almaktadır. Elektrot malzemesinin özgül kapasitansının yüksek olması ve kullanılacak elektrodun yüzey alanının geniş olması süperkapasitörlerin kapasitanslarına direkt etki etmektedir [1, 5, 17].

Süperkapasitör üretiminde; karbon esaslı, metal oksit ve iletken polimer olmak üzere 3 temel elektrot malzemesi kullanılmaktadır. Ayrıca bu temel elektrot malzemelerinin birkaçı, birlikte kullanılarak kompozit elektrot malzemeler de üretilip kullanılmaktadır [1].

2.5.1 Karbon esaslı elektrot malzemeleri

Karbon esaslı elektrotlar; yüksek yüzey alanına, iyi iletkenliğe, iyi kimyasal kararlılığa, kolay işlenebilme ve ucuz olma gibi özelliklere sahip olduklarından süperkapasitörlerin keşfinden bu yana kullanılmaktadır [7, 19].

Genel olarak elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC) üretiminde ana malzeme olarak; aktif karbon, karbon aerogel, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon esaslı malzemelerden olan elektrotlar kullanılmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi bu elektrotların yüzey alanları çok yüksek elde edilebildiği için süperkapasitörün kapasitansının artmasında anahtar rol oynamaktadır [1].

Aktif karbon elektrotların; spesifik yüzey alanları $500-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ arasındadır. Spesifik kapasitansları ise üretim şekli ve kullanılan elektrolit cinsine göre $60-200 \text{ F/g}$ 'dir.

Karbon aerogel elektrotların; spesifik yüzey alanları $200-500 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında olup spesifik kapasitansları $100-170 \text{ F/g}$ civarındadır.

Karbon nanotüp elektrot malzemelerinin yüzey alanları aktif karbon elektrotlardan daha düşüktür dolayısıyla kendi başına kullanıldığında spesifik kapasitansı da daha düşük olur. Ancak, karbon nanotüplü yapının elektron ve iyon iletiminin çok iyi olması, kompozit elektrot üretiminde karbon nanotüplerin tercih edilmesini sağlamıştır. Sadece karbon nanotüp olarak üretilen elektrotların spesifik kapasitansları $10-100 \text{ F/g}$ civarında iken; karbon nanotüp üzerine iletken polimer veya metal oksit biriktirilerek üretilen kompozit elektrotların spesifik kapasitansları $350-600 \text{ F/g}$ civarındadır. Son zamanlarda araştırmaların yoğunlaştığı grafenin yüzey alanı yaklaşık $2500-2700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir ve spesifik kapasitansı ise ortalama 550 F/g civarındadır [7, 17, 31, 32]

Aşağıda, Çizelge 2.3'te çeşitli karbon esaslı elektrot malzemelerin spesifik kapasitansları verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Karbon esaslı elektrot malzemelerin spesifik kapasitans değerleri [2, 7, 31, 32].

Elektrot Malzemesi	Spesifik Kapasitans (F/g)
Mikroporoz karbon	60 - 100
Mezoporoz karbon	100 - 180
Aktif karbon	60 - 200
Karbon aerojel	100 – 170
C60 (Fulleren) içeren aktif karbon fiber	170-180
Oksijen içeren karbon	150 - 170
Azot içeren karbon	100 - 200
Bor içeren karbon	220 - 270
Karbon nanotüp (CNT)	10 - 100
Ni(OH) ₂ / CNT	350 - 1470
Polipirol (PPy) / CNT	320 - 470
MnO / CNT	550-700
Grafen	550
Polianilin (PANI) / Grafen	700 - 1050
Ni(OH) ₂ / Grafen	1335 - 1735

2.5.2 İletken polimer elektrot malzemeleri

İletken polimerler yüksek kapasitansa ve iletkenliğe sahiptirler. Ayrıca eşdeğer seri dirençleri düşüktür ve maliyeti karbon esaslı elektrotlarla karşılaştırıldığında daha düşük kalır.

İletken polimerler, süperkapasitör sistemlerinde redoks reaksiyonları ile kapasitans sağlar. Bu elektrotlarda oksidasyon reaksiyonları meydana geldiğinde iyonlar elektrolitten iletken polimere gelirken, redüksiyon reaksiyonu sırasında ise iyonlar elektrolite tekrar geri döner. Bu redoks reaksiyonları iletken polimerlerin sadece yüzeyinde değil tüm hacimde meydana gelmektedir. Çünkü şarj ve deşarj

reaksiyonları sırasında faz değişimi gibi herhangi bir yapısal değişim meydana gelmez [1,17].

İletken polimerler pozitif veya negatif yüklenebilir. Bunun amacı verilen yükü dengelemektir ve polimer matris içine iyon eklenerek yapılır. Bunlara n veya p tipi doplanmış iletken polimerler denmektedir. N tipi doplanmış iletken polimerler negatif yüklenirken p tipi doplanmış iletken polimerler pozitif yüklenirler. Doplanmış olan iletken polimerlerin enerji ve güç yoğunlukları oldukça yüksek elde edilir. Ancak performansının yüksek olmasına rağmen çevrim ömürleri düşüktür ve diğer elektrot malzemelerine göre daha çabuk deşarj olurlar. İletken polimerlerin iletkenliklerini ve kapasitanslarını arttırmak için farklı altlık malzemelerin üzerinde iletken polimer büyütülebilmekte veya iletken polimerin üzerine farklı malzemeler kaplanarak kompozit iletken polimer elektrotlar oluşturulabilmektedir [1,7,17].

Aşağıdaki Çizelge 2.4'te iletken polimer esaslı malzemelerin spesifik kapasitansları verilmiştir.

Çizelge 2.4 : İletken polimer esaslı malzemelerin spesifik kapasitans değerleri [7, 17,32].

Elektrot Malzemesi	Spesifik Kapasitans (F/g)
Poli(3-metiltiyofen) /MnO ₂	380 - 400
Polianilin (PANI) / Grafen	700 - 1050
Poli(tris(4-(thiofen-2-il)fenil)amin) (PTTPA)	900 - 1000
Polianilin (PANI) / MWNT	320 - 670
Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) / Polipirol (PPy) (5 : 1)	230 - 290
Polianilin (PANI) / Aktif Karbon (AC)	588
Polianilin (PANI) / MnO ₂	715
Polipirol (PPy) / Aktif Karbon (AC)	345
Polipirol (PPy) / RuO ₂	302
Polipirol (PPy) / MnO ₂	602

2.5.3 Metal oksit elektrot malzemeleri

Başlangıçta metal oksit malzemeler yüksek iletkenliğe sahip olduklarından psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılabileceği düşünülmüştür ve başlangıç olarak araştırmalar rutenyum oksit üzerinde ilerlemiştir. Araştırmalar sonucunda sulu rutenyum oksitten üretilen psödokapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarının benzer elektriksel çift tabaka kapasitörlerden (EDLC) ve iletken polimer psödokapasitörlerden daha yüksek elde edilebildiği görülmüştür. Örneğin, nanotüp şeklinde dizilmiş rutenyum oksit (RuO_2) elektrodun kapasitansı 1300 F/g'a kadar elde edilebildiği saptanmıştır.

Kapasitif özelliklerinin yüksek olmasına rağmen rutenyumun pahalı olması, endüstriyel olarak kullanılabilirliğini sınırlayan etken olmuştur. Daha sonra araştırmalar, maliyeti düşürmek için performanstan ödün vermeden rutenyum içeren kompozit malzeme üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Günümüzde de diğer geçiş metallerin psödokapasitif özellikleri üzerinde araştırmalar başlamış ve yoğun bir şekilde devam etmektedir [1,2,17].

Metal oksit veya hidroksit elektrotların çalışması; önceki başlıklarda da belirtildiği gibi faradayik psödokapasitif enerji depolama mekanizmasıyla gerçekleşir. Süperkapasitör üretiminde kullanılabilecek özelliklere sahip metal oksit veya hidroksit elektrotlar rutenyum dışında; mangan, kobalt, vanadyum ve nikel gibi metallerden meydana gelir. Günümüzde bu metallerden yapılan metal oksit veya hidroksit elektrotların; spesifik kapasitansları karbon esaslı elektrotlardan yüksek, çevrim ömrü ise iletken polimerlere göre daha iyidir [1, 17].

Mangan oksit (MnO_x); rutenyuma göre çok daha ucuzdur, zehirliliği düşüktür ve çevre dostudur. Maksimum teorik kapasitansı 1100-1300 F/g civarındadır. 1999 yılında yayınlanan raporda, süperkapasitör uygulamaları için alternatif malzeme sınıfında gösterilmiştir ve günümüzde hala geliştirilmeye çalışılan metal oksit malzemeler arasında yer almaktadır. Rutenyum oksitte olduğu gibi mangan oksitte de iletkenliği, maliyeti ve elektrodun yüzey alanı arttırmak amaçlı karbon / mangan oksit kompozit elektrot malzemeleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [17].

Kobalt oksit ve hidroksit (Co_3O_4 / $\text{Co}(\text{OH})_2$); mükemmel tersinir redoks davranışına, yüksek yüzey alanına, iyi iletkenliğe ve iyi korozyon kararlılığına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde süperkapasitörler için alternatif elektrot malzemesi olarak

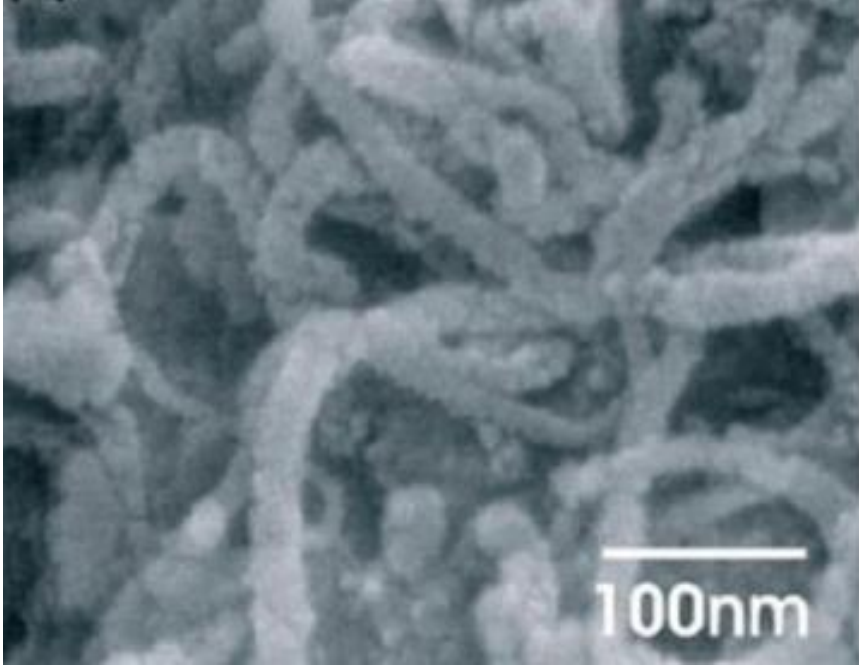
değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Maksimum teorik kapasitansı 600 F/g civarındadır. Karbon / kobalt oksit kompozit elektrot çalışmaları olduğu gibi köpük nikel üzerine kobalt hidroksit kaplama ile de kompozit çalışmalar mevcuttur. Örneğin, köpük nikel üzerine kobalt hidroksit kaplanarak üretilen elektrot malzemesinin spesifik kapasitansı 2640 F/g'a kadar çıkmıştır [17].

Vanadyum oksit (V_2O_5); süperkapasitör üretimi için potansiyeli araştırılan birdiğer geçiş metalidir. Örneğin amorf V_2O_5 , vanadyum oksit tozları $950^\circ C$ 'de ısıtılarak elde edilmiş ve spesifik kapasitansının 350 F/g civarında olduğu görülmüştür. Vanadyum oksit elektrotların iletkenlikliğinin düşük olması kapasitansının yeterince yüksek elde edilememesini sağlayan ana etkindir. Bu yüzden iletkenliği arttırmak için vanadyum oksit esaslı kompozit elektrotlar üretilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Örneğin V_2O_5 / CNT kompozitler üretilerek iletkenlik arttırılmış ve 910 F/g civarında spesifik kapasitans elde edilmiştir [17].

Nikel oksit ve hidroksit (NiO / $Ni(OH)_2$); kolay üretilebilmesi ve oldukça yüksek teorik kapasitansa sahip olabilmesi (3750 F/g'a kadar yükselebilen), çevre dostu olması ve maliyetinin düşük olması alternatif elektrot malzemesi olarak alkali elektrolit içinde süperkapasitörlerde kullanılabilir olduğu saptanmıştır. Çeşitli üretim yöntemleri uygulanmakta ve nikel oksit veya hidroksit yapıya sahip elektrotlar üretilerek kapasitansları araştırılmaktadır. Kolay üretilebildiğinden çok fazla araştırma yapılmış ve çok geniş aralıkta değişen kapasitansa sahip elektrotlar elde edilmiştir. Örneğin, sol-jel metoduyla üretilen poroz NiO elektrodun spesifik kapasitansı 250 F/g civarında iken başka bir yöntem uygulanarak üretilen heksagonal nanoporoz $Ni(OH)_2$ elektrodun spesifik kapasitansı 578 F/g civarındadır. Ayrıca NiO_x / CNT yapılı kompozit elektrotlar da üretilmiştir ve bunların spesifik kapasitansları 1000 F/g civarında elde edilmiştir.

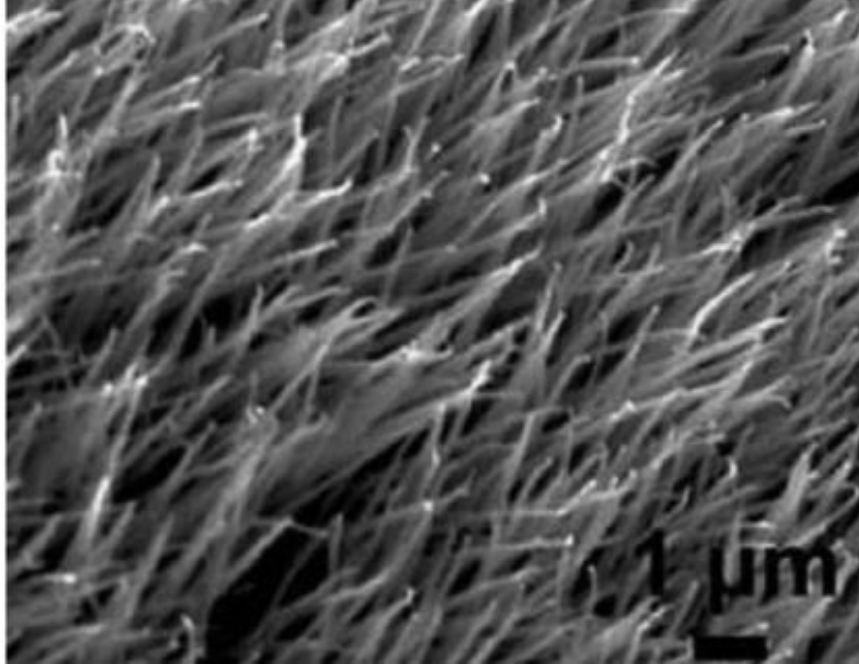
Teorik kapasitansının 3750 F/g civarında olduğu göz önüne alındığında, nikel oksit ve hidroksit yapıların asıl potansiyeline ulaşabilmesini sağlamak için araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [17].

Şekil 2.12'de çok duvarlı karbon nanotüpler üzerinde biriktirilen $Ni(OH)_2$ nanopartiküllerin yapısı gözükmemektedir.



Şekil 2.12 : Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine biriktirilen Ni(OH)₂ nanopartiküller [2].

Şekil 2.13’te ise köpük nikel üzerinde büyütülen NiCo₂O₄ nanotellerin SEM görüntüsü gözükmemektedir.



Şekil 2.13 : Köpük nikel üzerinde büyütülen NiCo₂O₄ nanoteller [2].

Aşağıda verilen Çizelge 2.5’te çeşitli metal oksit esaslı elektrotların spesifik kapasitansları verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Metal oksit esaslı malzemelerin spesifik kapasitansları [2, 7, 17]

Elektrot Malzemesi	Spesifik Kapasitans (F/g)
$\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	650
RuO_2 / AC	1000
MnO_2 nanotüp	320
2 boyutlu MnO_2	774
Mn / MnO_2 çekirdek-kabuk (core-shell) nanoyapı	1100 - 1200
3 boyutlu Co_3O_4 nanoyapılar	781
Köpük nikel üzerine $\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.39}$ oksit	1523
$\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{MnO}_2$ core-shell nanoteller	480
V_2O_5	262
$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{CNT}$	947
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	578
NiO nano çiçek (nanoflowers)	480
NiCo_2O_4 nanoteller	1118
NiO çok kabuklu nanoküreler	612
$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 / \text{GO} / \text{CNT}$	1815
TiO_2 nanotüp üzerinde Ni-Co oksit nanoteller	2353

2.6 Elektrotların Performans Ölçümünde Kullanılan Teknikler

Elektrotların elektrokimyasal performans testleri; üretilen elektrotların süperkapasitör üretiminde kullanılabilirliğini tespit etmek amacıyla döngüsel voltametri (CV) ve kronopotansiyometri (CP) yöntemleri ile yapılmaktadır.

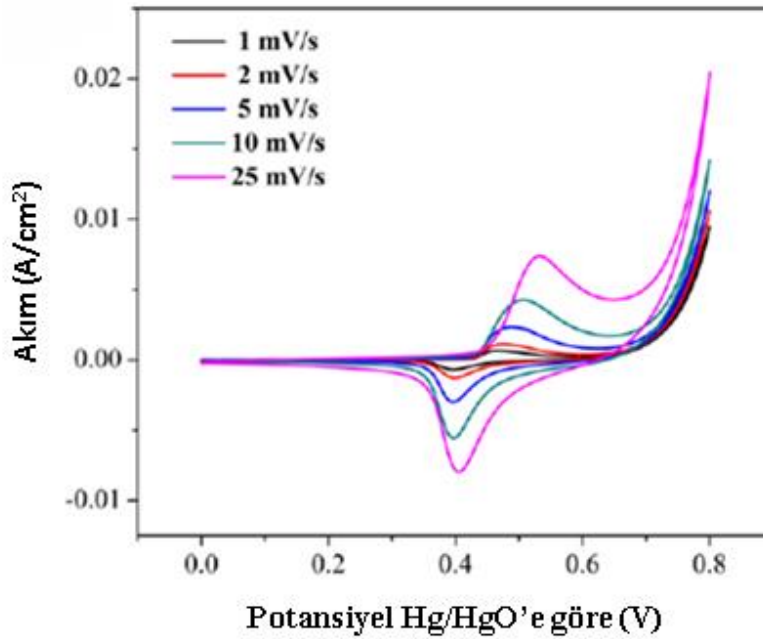
2.6.1 Döngüsel voltametri (CV)

Elektrokimyasal hücredeki çalışılan elektrot ve karşıt elektrot arasına belirlenen bir tarama hızına bağlı olarak ileri yönde artan ve geri yönde azalan potansiyel taraması yapılarak elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilir. Yapılan potansiyel taraması sırasında gerçekleşen reaksiyonlar

sonucunda hücrede akım oluşur. Potansiyel taramasına karşı oluşan akımın ölçülmesiyle elde edilen potansiyel-akım grafiğine voltamogram, yönteme ise döngüsel voltametri denir. Bazı literatürlerde ise bu yönteme dönüşümlü voltametri de denmektedir [33, 34].

Döngüsel voltametri yöntemi, elektrotların kapasitif davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Nikel oksit veya hidroksit örnek olarak verilecek olursa döngüsel voltametri testi sonucu elde edilen voltamogramda genel olarak 2 adet belirgin redoks piki görülür. Faradayik reaksiyonlar sonucu oluşan bu piklerlerden pozitif tarafta olan oksidasyonu simgelerken negatif tarafta olan ise redüksiyonu simgelemektedir ve bu reaksiyonlar tarama devam ettikçe tersinir olarak gerçekleşmeye devam etmektedir [35].

Aşağıda verilen Şekil 2.14'te çeşitli tarama hızlarında çekilen köpük nikel a ait voltamogram (döngüsel voltametri eğrisi) görülmektedir.



Şekil 2.14 : Köpük nikel a ait döngüsel voltametri eğrisi [36].

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını karakterize eden en önemli parametrelerden biri olan spesifik kapasitans; döngüsel voltametri eğrisinin altında kalan alandan yararlanılarak hesaplanabilmektedir [37].

$$C = \frac{1}{mv(V_k - V_a)} \int_{V_a}^{V_k} IdV \quad (2.6)$$

Burada:

- C= spesifik kapasitans [F/g]
- m= elektrottaki elektroaktif malzeme miktarı [g/cm²]
- v= potansiyel tarama hızı [mV/s]
- V_a= anodik potansiyel [V]
- V_k= katodik potansiyel [V]
- I= akım yoğunluğu [A/cm²]
- V= potansiyel [V]

2.6.2 Kronopotansiyometri (CP)

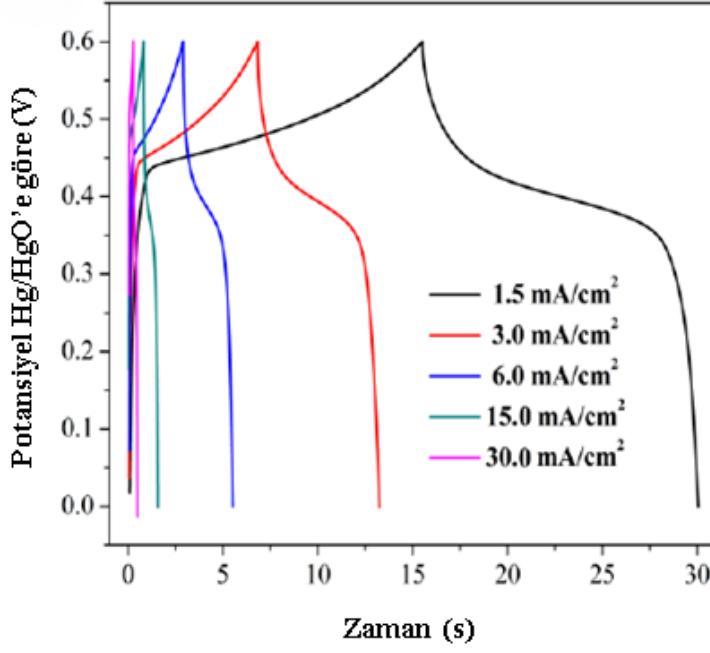
Elektrokimyasal hücrede bulunan çalışılan elektrot ile karşıt elektrot arasına sabit akım uygulandığında; çalışılan elektrodun karşıt elektroda göre potansiyelinin zamanla değişiminin ölçüldüğü yöntem kronopotansiyometri (CP) denir. Literatürdeki bazı kaynaklarda bu yöntem galvanostatik şarj-deşarj (CD) da denmektedir [34].

Elektrotların kapasitif davranışlarının belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden bir diğeri de kronopotansiyometri yöntemidir.

Literatürdeki diğeri adından da anlaşılacağı gibi bu yöntem; sabit akım ile elektrodun şarj edilmesi ve sonrasında sabit akım çekilerekdeşarjı sırasındaki potansiyel değişimine göre elde edilen potansiyel-zaman eğrisi ile ifade edilmektedir [35, 37].

Pratikte daha çok kullanılan bu yöntem iledeşarj edilen elektrot veya hücrelerin kapasitansları kompleks işlemler uygulanmadan hesaplanabilmektedir. Galvanostatik şarj-deşarj ve döngüsel voltametri testi kullanılarak yapılan kapasitans testleri sonucunda elde edilen kapasitansların hemen hemen aynı olması daha pratik yöntem olan şarj-deşarj testinin tercih edilmesini sağlamıştır.

Aşağıdaki Şekil 2.15'te köpük nikel elektroda ait çeşitli şarj-deşarj akım yoğunlukları uygulanarak elde edilmiş galvanostatik şarj-deşarj eğrisi verilmiştir.



Şekil 2.15 : Köpük nikel için galvanostatik şarj-deşarj eğrisi [36]

Kronopotansiyometri yöntemiyle elde edilen şarj-deşarj eğrisi kullanılarak elektrotların spesifik kapasitansları kolayca hesaplanabilmektedir.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2.7)$$

Burada:

- C= spesifik kapasitans [F/g]
- I=deşarj akımı [A]
- Δt =deşarj süresi [s]
- m= elektrottaki elektroaktif malzeme miktarı [g/cm^2]
- ΔV =deşarj sırasındaki potansiyel değişim [V]

Süperkapasitörün performanslarının tanımlanmasında kullanılan diğer önemli özelliklerinden enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu; elektrotların spesifik kapasitansları hesaplandıktan sonra birtakım farklı denklemler yardımıyla hesaplanabilmektedir. Geleneksel kapasitörlerin enerji yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan denklem 2.3 ana denklem olarak kullanılarak birim

çevrimleri sonucu süperkapasitörler için kullanılan enerji yoğunluğu denklemi ve buna bağlı olarak türetilen güç yoğunluğu denklemi aşağıda verilmiştir [2, 37].

$$E = \frac{1}{7.2} CV^2 \quad (2.8)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (2.9)$$

Burada:

- E= enerji yoğunluğu [Wh/kg]
- C= spesifik kapasitans [F/g]
- V= çalışma potansiyeli [V]
- P= güç yoğunluğu [W/kg]
- Δt = deşarj süresi [s]

3. NİKEL OKSİT VE HİDROKSİT ESASLI SÜPERKAPASİTÖRLER İLE İLGİLİ LİTERATÜR TARAMASI

A. Jagadale, V. Kumhar ve arkadaşları; potansiyodinamik elektrobiriktirme ile üretilen NiO nanopulların kapasitif özelliklerini incelemişlerdir. Potansiyodinamik yöntemle elektrobiriktirme ile paslanmaz çelik altlık malzemesi üzerinde Ni(OH)₂ filmi oluşturulmuş ve bu işlem sırasında kaplama çözeltisi olarak 0.1 M Ni(NO₃)₂ kullanılmıştır. Elektrobiriktirme yönteminde geleneksel 3 elektrotlu sistem kullanılmış; karşıt elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Ni(OH)₂ biriktirme işleminde 50 mVs⁻¹ tarama hızında doymuş kalomel elektroda göre 0 ile -1.2 V arasında değişen potansiyel uygulanarak çevrim yapılmıştır. Daha sonra oluşturulan Ni(OH)₂ filmi 300°C’de 90 dakika bekletilerek ana faz NiO olan nanopullar elde edilmiştir. 30 çevrim yapılarak elde edilen filmde 0.06 mg/cm⁻² kalınlık elde edilmiştir. Üretilen elektrodun kapasite özelliklerini belirlemek amacıyla döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Testlerde kullanılan elektrolit 1 M KOH olup potansiyel aralığı -0.2 ile +0.4 V arasında seçilmiştir. 5 mVs⁻¹ tarama hızında döngüsel voltametri testi ve 0.1 mA/cm² şarj-deşarj akımı uygulanarak şarj-deşarj testi uygulanmıştır. Elde edilen maksimum spesifik kapasitans 222 F/g (0.013 F/cm²), maksimum spesifik enerji ve güç de sırasıyla 14.6 Wh/kg ve 1 kW/kg olarak hesaplanmıştır [38].

M. Khairy ve A. El-Safty’nin yaptıkları çalışmada; mikrodalga destekli yöntemleri ile morfolojisi rambutan meyvesine benzeyen NiO nanoyapılar elde etmişlerdir. Kullandıkları mikrodalga destekli prosesde etilen glikol, sodyum asetat ve susuz nikel klorür kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti otoklava alınır ve 200°C’de 3 saat bekletilir ve daha sonra yıkanarak 60°C’de kurutulmuştur. Son olarak 300°C’de ısıtma işlemi uygulanarak NiO nanopartiküller elde edilmiştir. Elde edilen nanopartiküller PTFE ile karıştırılıp ve saf suda disperse edilmiştir. Elde edilen bu karışım camsı karbon elektrot üzerine damlatılmış ve 24 saat boyunca 45°C’de fırında kurutulmuştur. Sonuç olarak camsı karbon üzerinde morfolojisi rambutan meyvesine benzeyen NiO nanoyapılar elde edilmiştir. Üretilen bu elektrodun kapasite

özelliklerinin tayininde; elektrolit olarak 2 M NaOH referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin elektrot kullanılmıştır. Yapılan testler 0.2 ile 0.7 V arasında gerçekleştirilmiştir ve testler sonucunda elde edilen maksimum spesifik kapasitansın 770 F/g olduğu saptanmıştır. Elde edilen bu kapasitans değeri elektrodun 1 A/g (7.07 A/m^2) deşarj akımında deşarj edilerek ölçülmüştür. 1 A/g ile deşarj edilen elektrodun enerji yoğunluğu yaklaşık olarak 28 Wh/kg, güç yoğunluğu ise yaklaşık olarak 6 kW/kg olarak hesaplanmıştır [39].

F. Guo, H. Zhong ve arkadaşları; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sulu çözeltisi kullanarak elektrobiriktirme ile süperkapasitörler için nikel hidroksit elektrot malzemesi üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada altlık malzemesi olarak çok ince nikel levha kullanmışlardır. 3 elektrotlu sistem kullanılarak nikel hidroksit nanoyapılar; 0.08 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi içerisinde Ag/AgCl referans elektroduna göre -0.9 V potansiyel uygulanarak biriktirilmiştir. Elde ettikleri nikel hidroksit elektrodun elektrokimyasal performansı döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj yöntemleriyle 1 M KOH elektroliti kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan şarj-deşarj testi 0 ile 0.45 V arasında yapılmıştır ve 1 A/g akım yoğunluğu uygulanarak şarj ve deşarj edilen elektrodun maksimum spesifik kapasitansının 2595 F/g olduğu saptanmıştır [40].

L. Lingjie, X. Jing ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; pahalı ve zehirli olan RuO_2 elektrot malzemesinin yerine süperkapasitörler için yüksek performans sağlayabilen ucuz ve çevre dostu yöntem ile hekzagonal $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoyapılar elde etmişlerdir. Hekzagonal $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoyapıları tek basamaklı hidrotermal yöntem ile köpük nikel altlık malzemesi üzerinde üretmişlerdir. Köpük nikel altlık malzemesi sırasıyla etanol, aseton ve saf su kullanılarak 10'ar dakika ultrasonik banyoda temizlenmiş ve sonrasında 60°C 'de vakum fırınında 12 saat kurutulmuştur. Hidrotermal proses için kullanılacak olan paslanmaz çelik otoklav içerisine ağırlıkça %15 hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi konulmuş ve temizlenen altlık malzemesi yerleştirilmiştir. İşlem, 180°C 'de 24 saat gerçekleştirilmiş ve sonrasında elektrot dışarı alınarak oda sıcaklığında soğutulmuştur. Son olarak saf suyla yıkanan elektrot tekrar vakum fırınında 60°C 'de en az 12 saat kurutulmuştur. Üretilen hekzagonal $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoyapıya sahip köpük nikel elektrodun elektrokimyasal performansı 1 M KOH sulu çözeltisinde 3 elektrotlu sistem kullanılarak ölçülmüştür. Karşıt elektrot olarak platin, referans elektrot olarak ise Hg/HgO elektrot kullanılmış ve işlemler 0 ile 0.6 V arasında gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler sonucunda L. Lingjie, X. Jing ve

arkadaşları; ürettikleri hekzagonal Ni(OH)_2 nanoyapıya sahip köpük nikel elektrottan elde edilen maksimum spesifik kapasitansın 1703 F/g olduğunu hesaplamışlardır [41].

H. Li, M. Yu ve arkadaşları; çevre dostu olan elektrokimyasal yöntemle amorf nikel hidroksit nanoküreler içeren elektrotlar geliştirmişlerdir. Kullandıkları özel elektrokimyasal teknikte 2 adet grafit levha, %99.99 saflıkta nikel ve saf su kullanmışlardır. Anot ve katot olarak grafit levhalar. Çözelti olarak saf su, hedef malzemesi olarak da saf nikel parça kullanılmıştır. Hiçbir kimyasal katkı kullanılmadan 75 V sabit potansiyel uygulanarak işlem gerçekleştirilmiş ve katot olarak kullanılan grafit üzerinde amorf yapıya sahip küresel nano Ni(OH)_2 partiküller biriktirilmiştir. Üretilen elektrodun elektrokimyasal ölçümleri standart 3 elektrotlu sistemde; karşıt elektrot platin, referans elektrot olarak kalomel, çözelti olarak ise 1 M KOH kullanılmıştır. Testler 0 ile 0.5 V arasında yapılmıştır ve elde edilen maksimum spesifik kapasitans 2188 F/g olarak hesaplanmıştır [37].

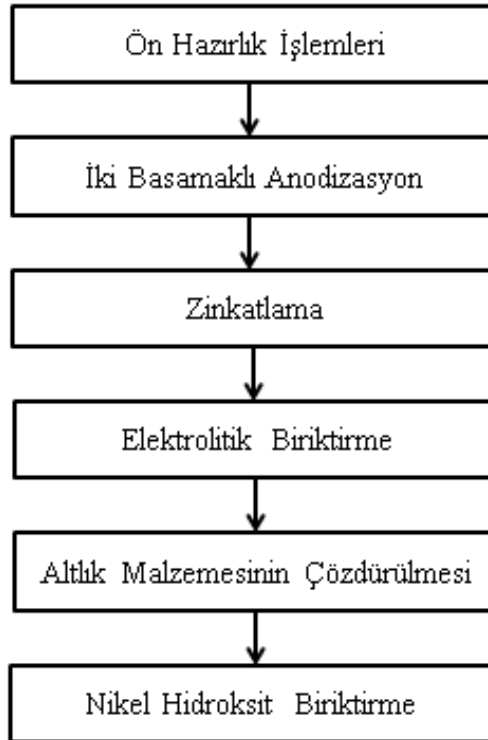
Y. Jun, F. Zhuangjun ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; grafen sac üzerinde çiçeksi nikel hidroksit nanoyapılı elektrotları mikrodalga destekli sentezleme yöntemi ile üretmişlerdir. İlk olarak grafen oksit hidrazin ile redüklenerek sac grafen elde edilmiştir. Daha sonra 0.1 g grafen, 100 mL saf suya katılarak ultrasonik banyoda karıştırılmış ve homojen süspansiyon oluşturulmuştur. Sonrasında ise 3.28 g $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 13.54 g üre homojen grafen süspansiyonuna eklenmiş ve bir süre karıştırılmıştır. Karıştırılan nihai süspansiyon mikrodalga sentezleme sistemine aktarılmış ve 700 W güç uygulanarak 7 dakika boyunca ısıtılmıştır. Sonrasında oda sıcaklığında soğutma gerçekleştirilmiş ve siyah çökeltiler filtre edilerek saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Yıkanan siyah çökeltiler vakum fırınında 100°C'de 12 saat kurutularak grafen sac üzerinde çiçeksi nikel hidroksit nanoyapılı elektrot elde edilmiştir. Mikrodalga ile sentezleme yönteminde herhangi bir altlık malzemesi ve çekirdeklenmeye katkıda bulunan ajan kullanılmadan üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrodun performansını ölçmek için kullanılan döngüsel voltametri testi -0.1 ile +0.45 V arasında gerçekleştirilmiştir ve karşıt elektrot olarak platinyum folyo, referans elektrot olarak Hg/HgO, elektrolit olarak ise 6 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Test sırasında elde edilen oksidasyon piki (anodik pik) yaklaşık 0.27V civarında, redüksiyon piki (katodik pik) ise yaklaşık 0.1 V civarında saptanmıştır.

Araştırmacılar, yapılan testler sonucunda elde edilen maksimum spesifik kapasitansın 1735 F/g olduğunu saptamışlardır [42].

Z. Tang, C. Tang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; iki basamaklı üretim yöntemi kullanarak hibrit süperkapasitörlerde kullanılmak üzere yüksek enerji yoğunluğuna sahip CNT/Ni(OH)₂ elektrot üretmişlerdir. CNT/Ni(OH)₂ elektrot üretimi için altlık malzemesi olarak köpük nikel (NF) kullanmışlardır. Üretim yönteminin ilk basamağında karbon nanotüpler (CNT), köpük nikel üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile direkt olarak büyütülmüştür. CVD yöntemi ile karbon nanotüplerin büyütülmesinde herhangi bir katalizör katılmadan köpük nikel tüp fırınında 750°C'ye ısıtılmış ve karbon kaynağı olarak da sisteme etilen (C₂H₄) gazı beslenmiştir. Üretim yönteminin ikinci basamağında ise ilk basamakta elde edilen CNT/NF üzerine kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi ile Ni(OH)₂ biriktirilmiştir. CBD yönteminde CNT/NF altlık; amonyak, nikel sülfat ve potasyum persülfat kimyasallarından oluşan karışıma daldırılmış ve bu işlem oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Son olarak üretilen Ni(OH)₂/CNT/NF elektrot 120 °C'de kurutulmuştur. Araştırmacılar ayrıca köpük nikel üzerinde karbon nanotüp oluşturmada direkt olarak Ni(OH)₂ biriktirerek Ni(OH)₂/NF üretmişler ve Ni(OH)₂/CNT/NF ile performanslarını karşılaştırmışlardır. Elektrotların elektrokimyasal performans testleri; 3 elektrotlu sistem kullanılarak 6 M KOH çözeltisi içerisinde 0 ile 0.4 V arasında yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda Ni(OH)₂/CNT/NF elektrot için elde edilen maksimum spesifik kapasitans 3300 F/g olarak bulunmuş ve alana göre normalize edilmiş kapasitans ise 16 F/cm² olarak hesaplanmıştır. Ni(OH)₂/NF elektrodun performansına bakıldığında ise maksimum spesifik kapasitans 2820 F/g , alana göre normalize edilmiş kapasitans ise 0.7 F/cm² olarak hesaplanmıştır [43].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yaptığımız deneysel çalışmalarda, süperkapasitörlerde kullanılmak üzere yüksek kapasitans gösteren nikel nanotellerden oluşan nikel esaslı elektrot üretimi amaçlanmıştır. Kullandığımız yöntemde, yüksek saflıktaki alüminyumun üzerine anodik oksidasyon ile poroz oksit tabakası oluşturulmuş ve daha sonraki proseste kullanılmak üzere anodik alüminyum oksit (AAO) altlık malzemesi elde edilmiştir. Daha sonra, AAO'nun gözeneklerinin tabanı aktiflenerek elektrolitik kaplamaya elverişli altlık malzemesi elde edilir. Aktiflenmiş AAO altlık malzemesinin gözenekleri, doğru akım uygulanarak nikel ile doldurulur ve kaplama işlemine devam edilerek yüzey tamamen nikel ile kaplanır. Son olarak, kaplama sonrası elde edilen yapıdaki altlık malzemesinin çözündürülmesi ile nikel nanotelli yapıya sahip nikel elektrot üretimi gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak; oluşturulan nikel nanotelli elektroda; az bir miktar nikel hidroksit çöktürülerek performans farkı incelenmiştir.. Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız genel akış şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Deneysel akış şeması.

Deneyisel çalışma kapsamında yapılan işlemler ve kullanılan parametreler alt başlıklarda detaylıca anlatılmıştır.

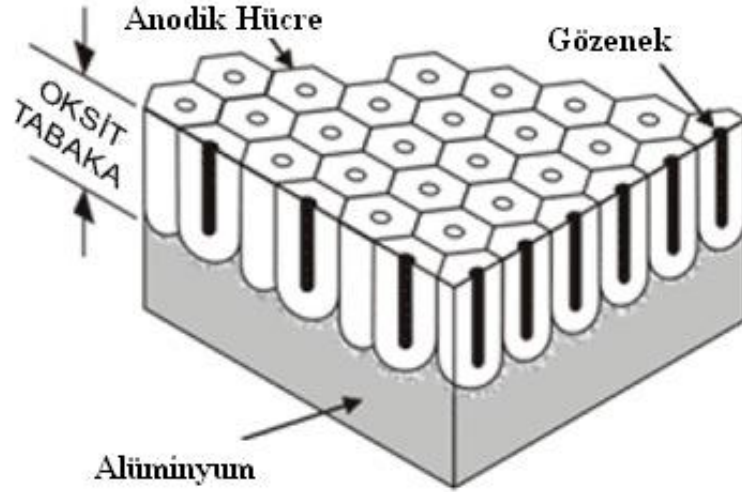
4.1 Ön Hazırlık İşlemleri

Yaptığımız çalışmada kullandığımız yüksek saflıkta (%99.99) alüminyum çubuk Assan Alüminyum A.Ş.'den temin edilmiştir. Temin edilen çubuklar ilk olarak haddelenerek istenilen kalınlığa indirilmiş ve 70 x 15mm boyutlarında kesilmiştir. Haddeleme işleminde oluşan iç gerilmeleri gidermek için 450°C'de yaklaşık 3 saat tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama işleminden sonra numuneler, aseton ve alkol ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

Yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla; Numuneler, 60°C'ye ısıtılmış olan %10'luk NaOH çözeltisine 5-10 saniye daldırılarak yüzeylerindeki doğal oksit tabakası kaldırılmış ve oda sıcaklığındaki %5'lik HNO₃'lük çözeltisinde yaklaşık 10 dakika bekletilerek nötralizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle numuneler elektrolitik parlatma işlemine hazır hale getirilmiştir. Elektrolitik parlatma işleminde; Politoksal EB35 alüminyum parlatma kimyasalı ve katot olarak paslanmaz çelik elektrot kullanılmıştır. Anot olarak bağlanan alüminyum numuneler; 65°C'de 17 V potansiyel uygulanarak 3-5 dakika parlatılmıştır. Parlatma işlemi sırasında çözelti, havalı karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Elektrolitik parlatma işlemi sonucunda numunelerin yüzey pürüzlülüğü minimuma indirilmiş ve alüminyum numuneler anodizasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.

4.2 İki Basamaklı Anodizasyon

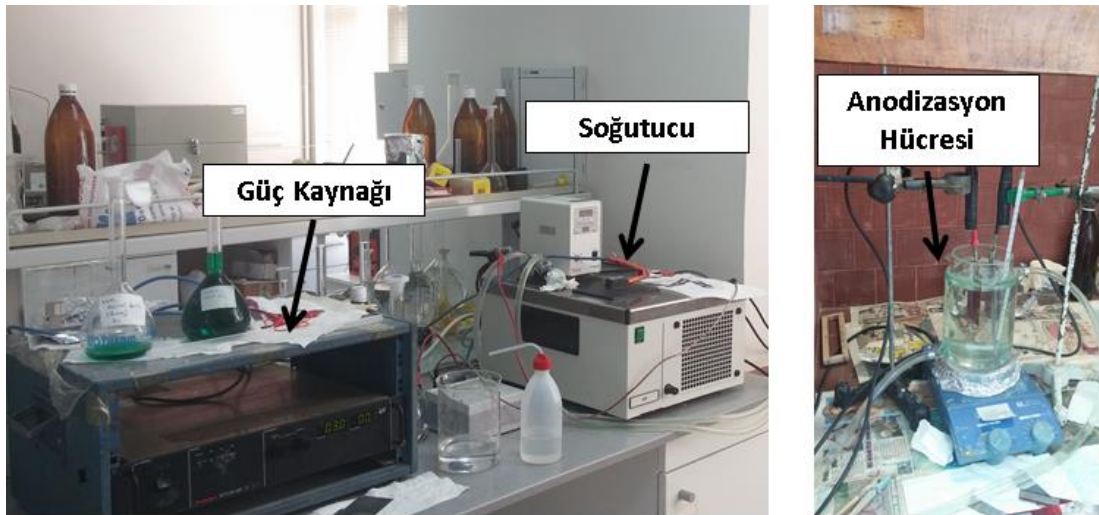
Nikel nanoteller içeren nikel esaslı elektrot üretiminde kullandığımız altlık malzemesi, alüminyumun elektrokimyasal anodizasyonu ile elde edilmektedir. Alüminyumun elektrokimyasal anodizasyonu sırasında oluşan oksit tabakası gözeneklidir ve anodizasyon sonucu oluşturulan gözenekli alüminyum oksit tabakası, üretmeye çalıştığımız nikel nanotelli elektrotlar için oldukça uygun bir altlık malzemesidir. Alüminyumun anodizasyonu sonucu oluşan anodik alüminyum oksit tabakanın şematik görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Anodik alüminyum oksit şematik görünüşü [44].

Anodik alüminyum oksit (AAO) altlık malzemesi üretmek amacıyla yaptığımız anodizasyon deneylerinde iki basamaklı anodizasyon yöntemi kullanılmıştır. İki basamaklı anodizasyon işlemi yapılmasının nedeni; birinci basamak anodizasyon işlemi sonrası oluşan poroz oksit tabakanın düzensiz olmasıdır. Birinci basamak anodizasyon sonrası oluşturulan düzensiz poroz oksit tabaka yüzeyden uzaklaştırılır ve ikinci basamak anodizasyon ile düzgün poroz oksit tabaka elde edilir [45, 46].

Anodizasyon işlemlerinde kullanılan çözelti 0.3M oksalik asit olup, katot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Anodizasyon deneyleri Şekil 4.3'te yer alan deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.3 : Anodizasyon deney düzeneği.

Anodizasyon sırasında ısı veren reaksiyonlar meydana gelmektedir ve elektrolitin sıcaklığı artmaktadır. Elektrolitin sıcaklığını sabit tutmak için soğutucu kullanılmış

ve elektrolitin homojen kalmasını sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılmıştır.

AAO altlık malzemesi elde etmek için birinci basamak anodizasyon işlemleri; 15°C’de 1 saat 40V’luk potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Birinci basamak anodizasyon sonrası oluşan düzensiz poroz oksit tabaka, %6 H₃PO₄ ve %1.8 H₂Cr₂O₇’den oluşan çözeltide 60°C’de 1 saat bekletilmiştir ve düzensiz poroz oksit tabaka yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Dağlama denilen bu işlem sonrasında elde edilen numunelere ikinci basamak anodizasyon işlemi uygulanmış ve daha düzgün poroz anodik oksit tabakalar elde edilmiştir [45, 46].

Yaptığımız çalışmada; üretilen nikel esaslı elektrotlardaki nikel nanotel kalınlıklarının kapasitansa etkisini de görmeyi amaçladığımız için farklı sürelerde ikinci basamak anodizasyonlar gerçekleştirilmiş ve farklı kalınlıklarda poroz oksit tabakalar elde edilmiştir. İkinci basamak anodizasyon işleminde kullanılan anodizasyon parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : İkinci basamak anodizasyon parametreleri.

Anodizasyon Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Anodizasyon Süresi (dk)
2	30	10
2	30	20
2	30	40

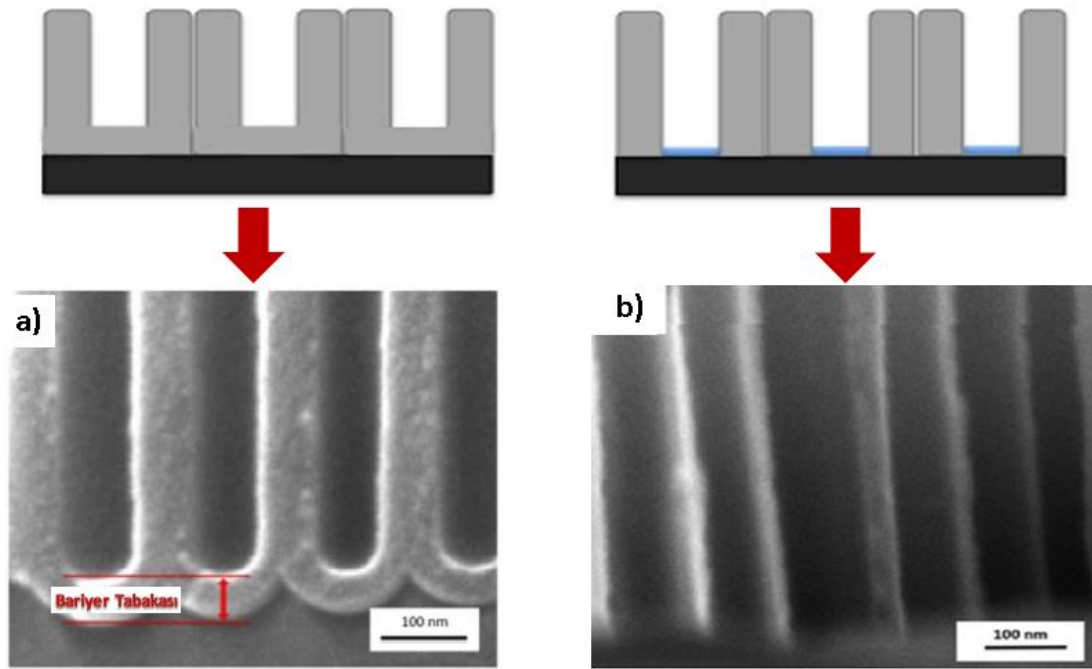
4.3 Zinkatlama

Anodizasyon işlemi sonrasında elde edilen anodik oksit tabakasının, gözenek diplerinde bariyer tabakası denilen ince bir tabaka meydana gelir. Bu tabaka elektrolitik biriktirmeyi engelleyen yalıtkan bir tabakadır ve gözenek diplerinin hemen altındaki iletken alüminyum tabakanın üzerini örtmektedir. Anodik alüminum oksit altlık malzemesine elektrolitik biriktirme gerçekleştirebilmek için bariyer tabakasının kaldırılması gerekmektedir. Hem bu tabakayı kaldırmak hem de porların çaplarını genişletmek amacıyla zinkatlama denilen yüzey aktifleme işlemi yapılır. Anodik alüminyum oksit numuneler, ultrasonik banyo kullanılarak zinkat çözeltisine (120 g/l NaOH, 20 g/l ZnO, 50 g/l C₄H₄KNa, 2 g/l FeCl₃ ve 0.5 g/l NaNO₃) daldırılır

ve bariyer tabakası kaldırılarak porların dipleri ince Zn tabakası ile kaplanır. Böylece anodik alüminyum oksit altlık malzemesinin por dipleri aktiflenir ve elektrolitik olarak kaplamaya uygun hale getirilir. Aşağıdaki Çizelge 4.2’de zinkatlama işleminde kullanılan parametreler, Şekil 4.4’de ise zinkatlama işlemi ile bariyer tabakasının değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Zinkatlama parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Süre (sn)	Karıştırma
30	40	Ultrasonik



Şekil 4.4 : a) Zinkatlama öncesi bariyer tabakası, b) zinkatlama sonrası por dipleri [46].

4.4 Elektrolitik Biriktirme

İki basamaklı anodizasyon işleminden sonra zinkatlama ile yüzeyi aktiflenen altlık malzemesinin porları, elektrolitik biriktirme yöntemi kullanılarak nikel ile doldurulmuştur. Elektrolitik biriktirme işleminde Watts nikel banyosu (300 g/l NiSO_4 , 45 g/l NiCl ve 45 g/l H_3BO_3) kullanılmıştır. Kaplama banyosunun pH’ı 3.3-3.4 arasında tutulmuştur. Kaplama işleminde kullanılan anot yüksek saflıkta nikel

elektrot, katot ise doldurma işleminin gerçekleştirileceği anodik alüminyum oksit altlık malzemesidir. Elektrolitik biriktirme işleminde kullanılan parametreler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Elektrolitik biriktirme parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Biriktirme Potansiyeli (V)	Süre (sa)	Karıştırma
55±2	1.5	1.5 – 2.5	Havalı

Anodik alüminyum oksit altlık malzemesi nikel ile tamamen doldurulup nikel film bir miktar kalınlaştırıldıktan sonra numune su ile yıkanır. Elde edilen numune; 60°C'ye ısıtılmış olan %10'luk NaOH çözeltisine atılarak hem anodik alüminyum oksit hem de alüminyum metali tamamen çözündürülür ve nikel nanotellerden oluşan nikel elektrot elde edilir.

4.5 Nikel Hidroksit Biriktirme

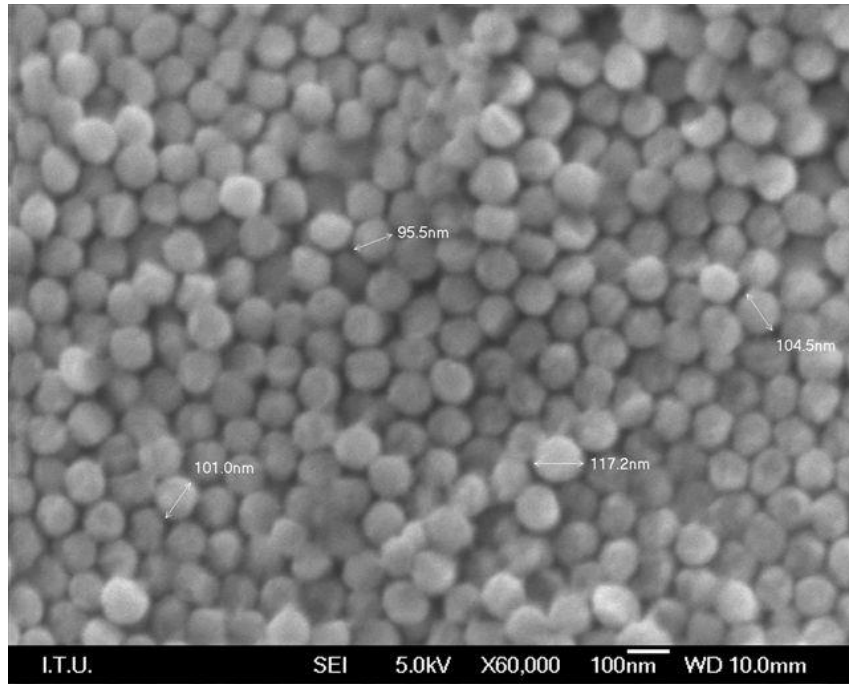
İşlemler sonrasında elde edilen nikel nanotelli elektrodun 1 cm²'lik kısmına Ni(OH)₂ biriktirilerek Ni(OH)₂'in performansa etkisi araştırılmıştır. Nikel hidroksit biriktirme işleminde 0.1 M Ni(NO₃)₂ çözeltisi kullanılmıştır. Bu işlem 3 elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiş; referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin, çalışılan elektrot ise nikel nanotelli elektrottur. Biriktirme işlemi oda sıcaklığında -0.9 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiş ve nikel nanotelli elektrodun üzerine 0.5 mg Ni(OH)₂ çöktürülmüştür.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan deneyler sonucunda; üretilen nikel elektrotların yüzey ve kesit incelemeleri JEOL marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, performans testleri Voltalab marka PGZ301 potansiyostat ile, faz analizleri ise Philips PW 3710 XRD cihazıyla yapılmıştır.

5.1 SEM İncelemeleri

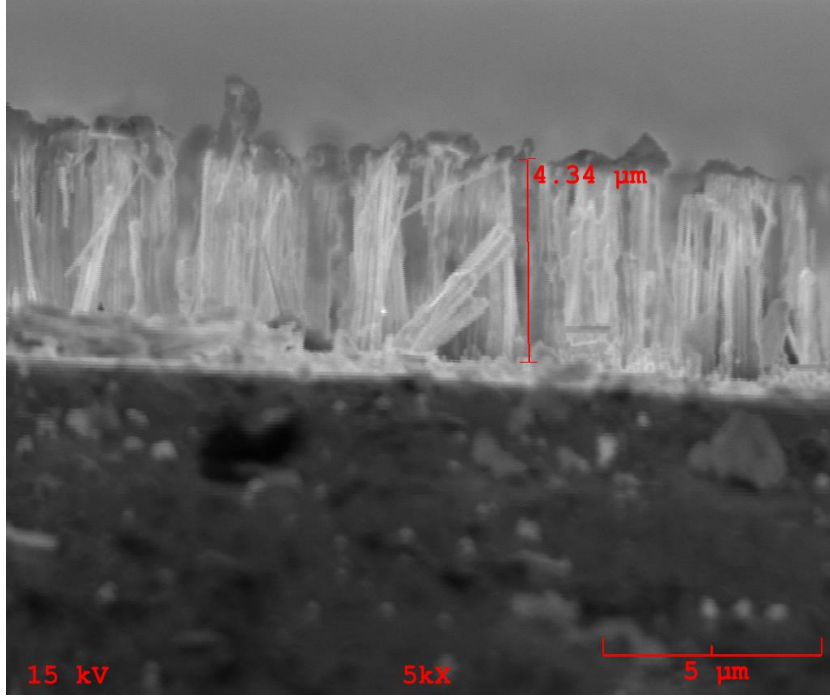
Zinkatlama işlemi sonrası elektrolitik biriktirme sonucu üretilen numunelerin yüzey görüntüsü Şekil 5.1’de verilmiştir.



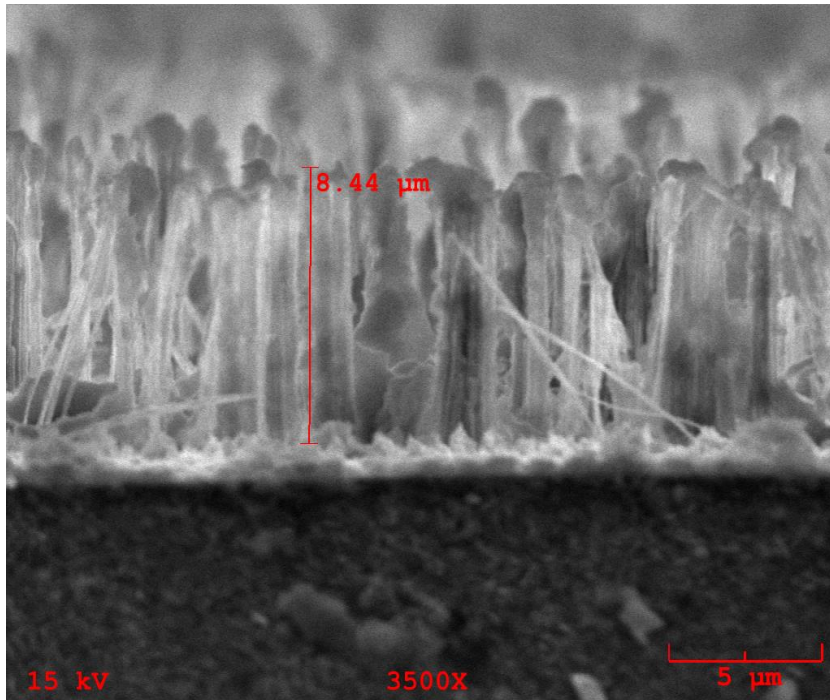
Şekil 5.1 : Üretilen numunelerin yüzey görüntüsü.

Şekil 5.1’de verilen SEM görüntüsüne göre üretilen Ni esaslı numunelerdeki nanotellerin çapları 105 nm civarındadır.

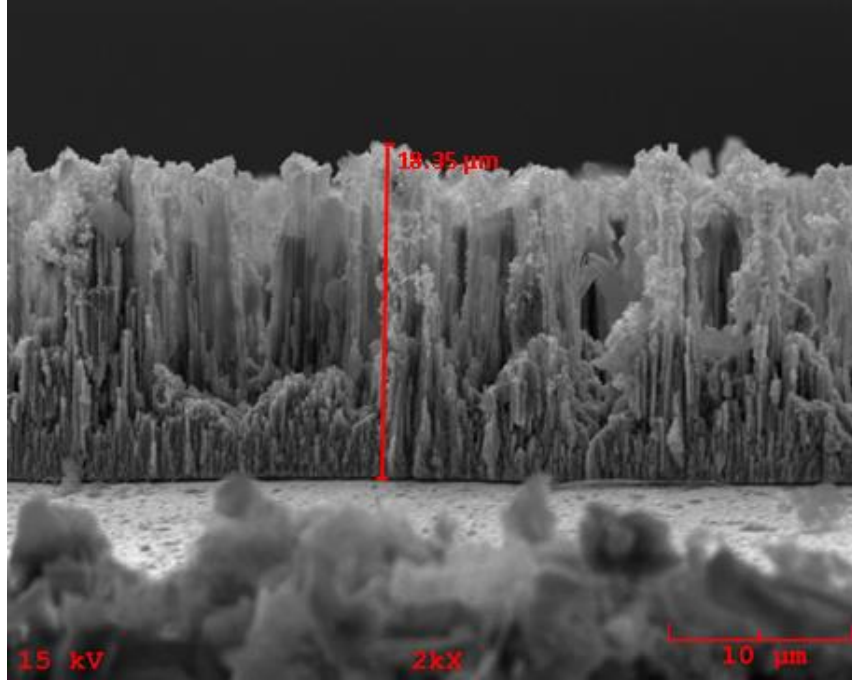
10, 20 ve 40 dakika anodize edilmiş altlık malzemeleri elektrolitik biriktirme doldurulmuş ve altlık malzemesi çözündürülerek Ni nanotelli elektrotlar elde edilmiştir. Bu üretilen elektrotların anodizasyon sürelerine bağlı olarak nanotel kalınlıkları Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.2 : 10 dakika anodize edilmiş AAO altlık malzemesi kullanılarak elde edilen Ni nanotelli elektrodun kesit görüntüsü.



Şekil 5.3 : 20 dakika anodize edilmiş AAO altlık malzemesi kullanılarak elde edilen Ni nanotelli elektrodun kesit görüntüsü.



Şekil 5.4 : 40 dakika anodize edilmiş AAO altlık malzemesi kullanılarak elde edilen Ni nanotelli elektrodun kesit görüntüsü.

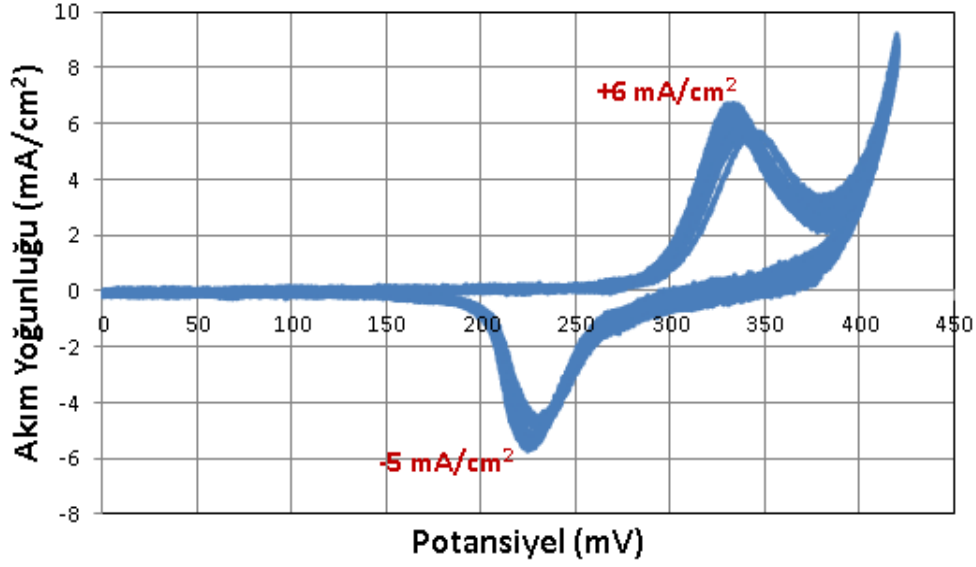
İkinci basamak anodizasyonda 10, 20 ve 40 dakika anodize edilen alüminyum numuneler, zinkatlanarak elektrolitik biriktirmeye uygun hale getirildikten sonra kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve edilen nikel nanotelli elektrotların nanotel kalınlıkları sırasıyla 4.3, 8.4 ve 18.4 μm olarak ölçülmüştür.

Nikel esaslı elektrottaki nanotel kalınlıklarını etkileyen temel parametre, içerisine Ni doldurulan altlık malzemesinin üretim sürecindeki anodizasyon süresidir. Altlık malzemesi üretilirken anodizasyon süresi arttırıldıkça, alüminyum numunelerin oksidasyonu sonucu poroz oksit tabakası da kalınlaşmaktadır.

5.2 Performans Testleri

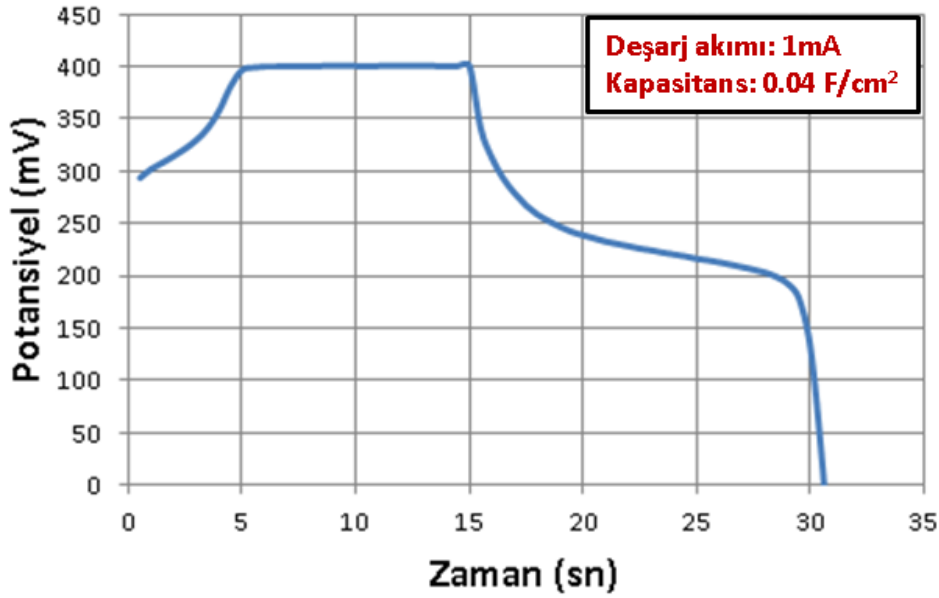
Üretilen numunelerin performansları ve karşılaştırması; 3 elektrotlu sistemde 6 M KOH çözeltisi kullanılarak döngüsel voltametri ve kronopotansiyometri (galvanostatik şarj-deşarj) testleri ile incelenmiştir.

Nikel folyonun döngüsel voltametri (CV) ve şarj-deşarj (CD) eğrileri aşağıdaki Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.5 : Nikel folyonun döngüsel voltametri eğrisi.

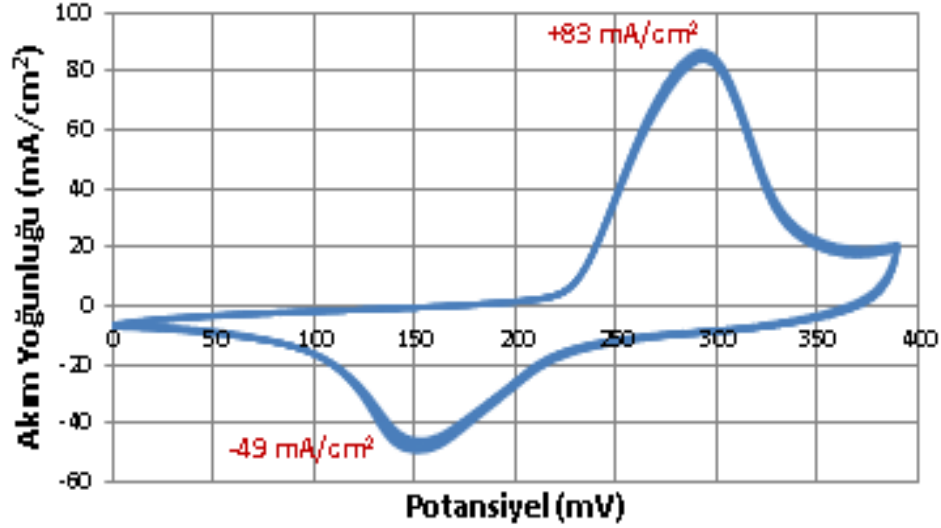
Nikel folyoya 0-420 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan döngüsel voltametri testi sonucunda +6 mA’lık oksidasyon piki -5 mA’lık redüksiyon piki gözlenmiştir.



Şekil 5.6 : Nikel folyonun şarj-deşarj eğrisi.

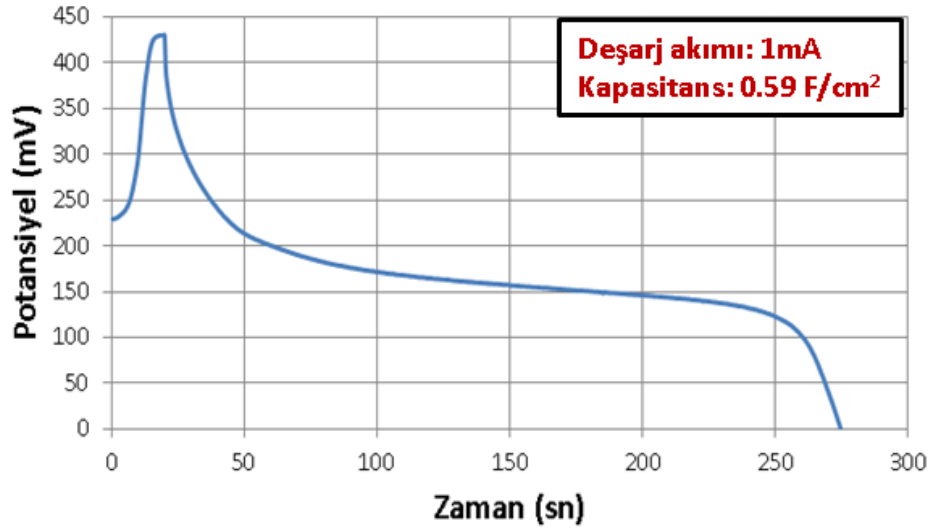
Aynı numune 4 mA akım uygulanarak 15 saniye şarj edilip, 1mA ile deşarj edilmiştir ve yapılan galvanostatik şarj-deşarj testi sonucunda kapasitansı 0.04 F/cm² olarak saptanmıştır.

Daha sonra nikel folyoya 0.5 mg Ni(OH)_2 biriktirme işlemi gerçekleştirilmiş ve numunenin döngüsel voltametri ve şarj-deşarj testleri yapılmış, eğrileri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.7 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyonun döngüsel voltametri eğrisi.

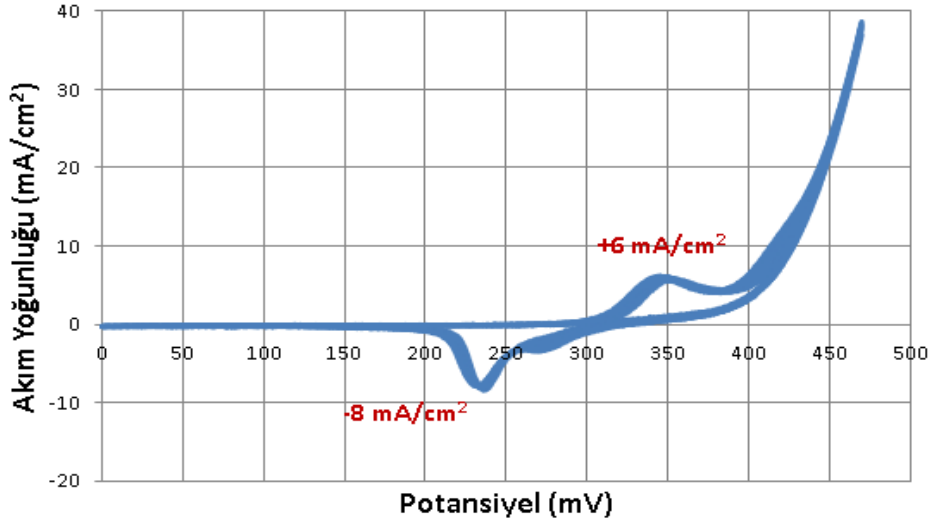
Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyoya 0-390 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan döngüsel voltametri testi sonucunda oksidasyon piki +83 mA, redüksiyon piki ise -49 mA olarak ölçülmüştür.



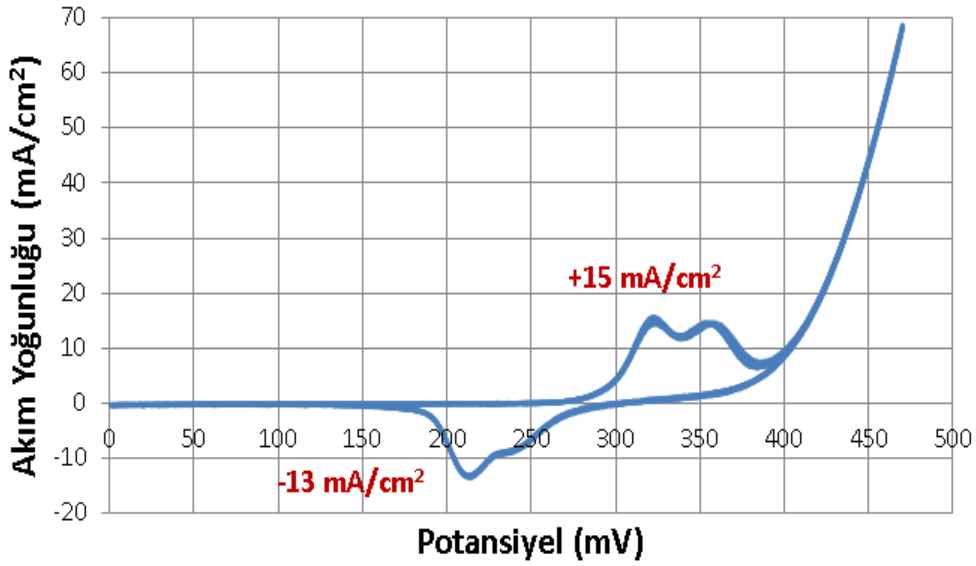
Şekil 5.8 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyonun şarj-deşarj eğrisi.

Numunenin galvanostatik şarj-deşarj testi, 20 mA ile 20 saniye şarj edilip, 1mA iledeşarj edilerek yapılmıştır ve test sonucunda kapasitansı 0.59 F/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

Anodizasyon süresi 10 dakika olan 4.3 μm 'lik nikel nanotelli elektrodun CV ve CD testleri yapılmıştır. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da 4.3 μm 'lik numuneye ait ilk çevrimdeki ve 150. çevrimdeki CV eğrileri verilmiştir, Şekil 5.11'de ise 150 çevrim sonunda yapılan şarj-deşarj grafiği verilmiştir.

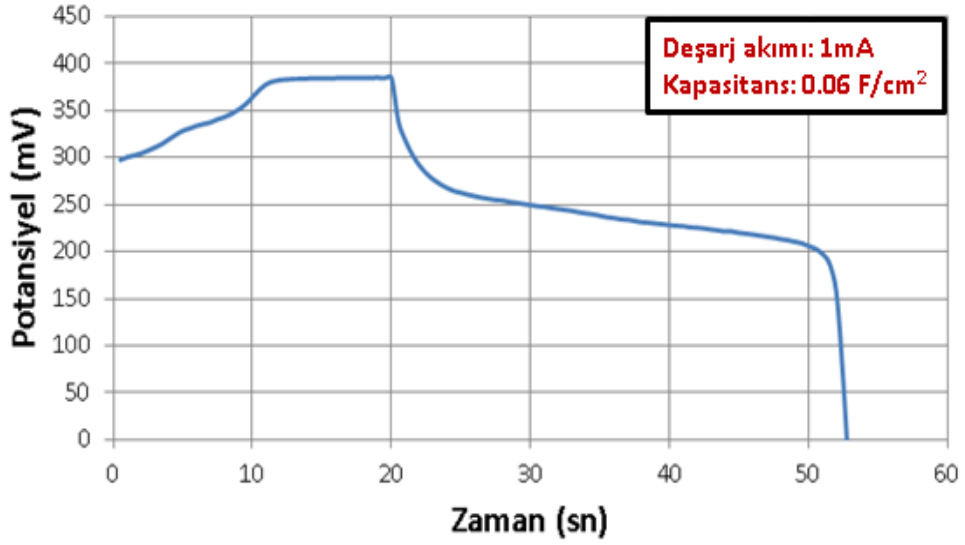


Şekil 5.9 : 4.3 μm nikel nanotelli numunenin ilk çevrimdeki CV eğrisi.



Şekil 5.10 : 4.3 μm nikel nanotelli numunenin 150 çevrim sonrasındaki CV eğrisi.

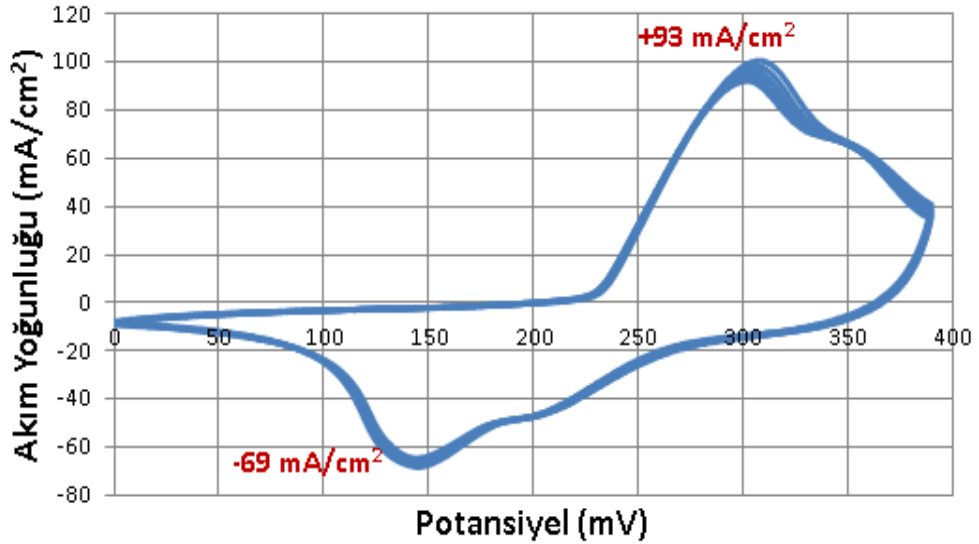
4.3 μm nikel nanotelli numuneye 0-470 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan CV testi ile ilk çevrimlerdeki oksidasyon piki +6 mA, redüksiyon piki -8 mA elde edilirken; 150 çevrim sonunda elde edilen oksidasyon piki +15 mA, redüksiyon piki -13 mA'dır.



Şekil 5.11 : 4.3 µm nikel nanotelli numunenin şarj-deşarj eğrisi.

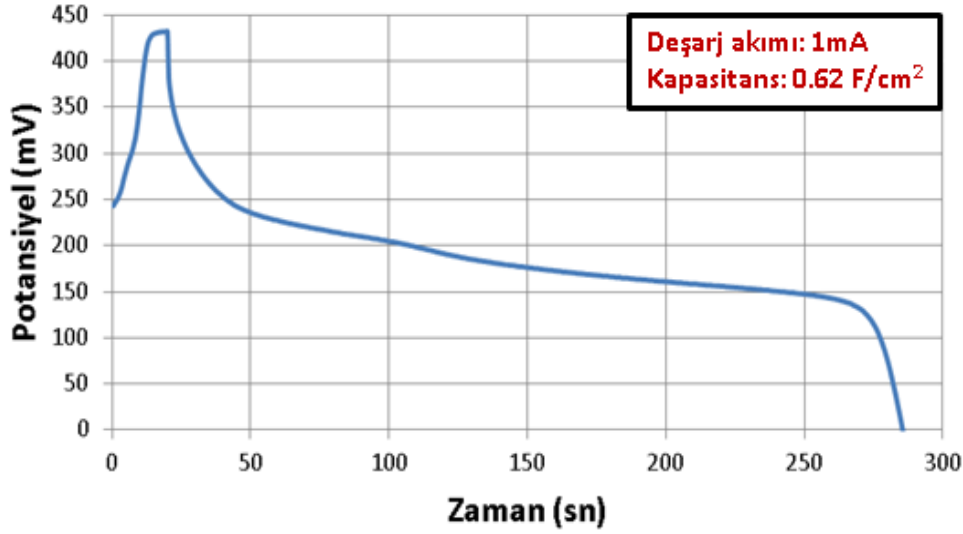
Aynı numune 150 çevrim sonrasında 5 mA ile 20 saniye şarj edilip, -1 mA ile deşarj edilmiştir ve kapasitansı 0.06 F/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

4.3 µm'lik nanotelli numunenin ilk aşama performans testleri yapıldıktan sonra 0.5 mg Ni(OH)_2 biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12 ve Şeil 5.13'de 0.5 mg Ni(OH)_2 biriktirilmiş 4.3 µm nanotelli numunenin CV ve CD eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.12 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş 4.3 µm nanotelli numunenin CV eğrisi.

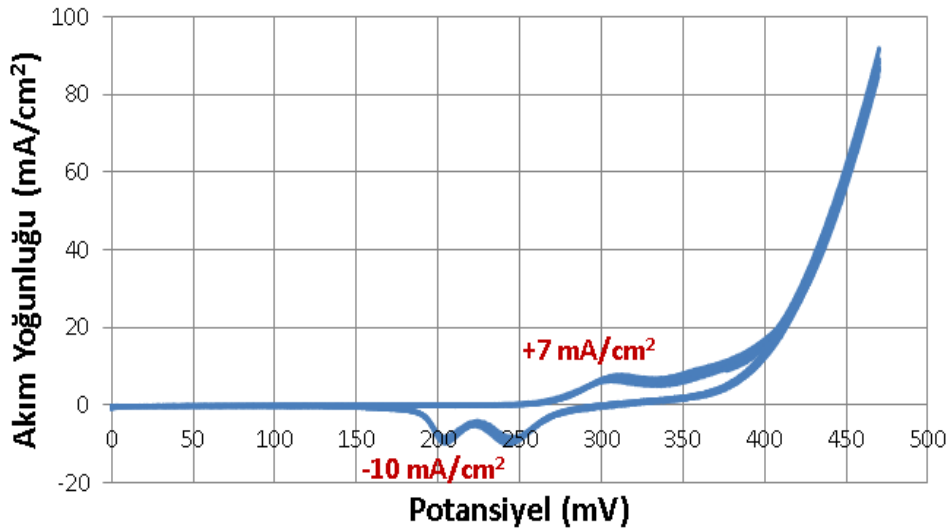
Ni(OH)_2 çöktürülmüş 4.3 µm nanotelli numuneye 0-390 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan CV testi sonucunda oksidasyon piki +93 mA, redüksiyon piki ise -69 mA olarak ölçülmüştür.



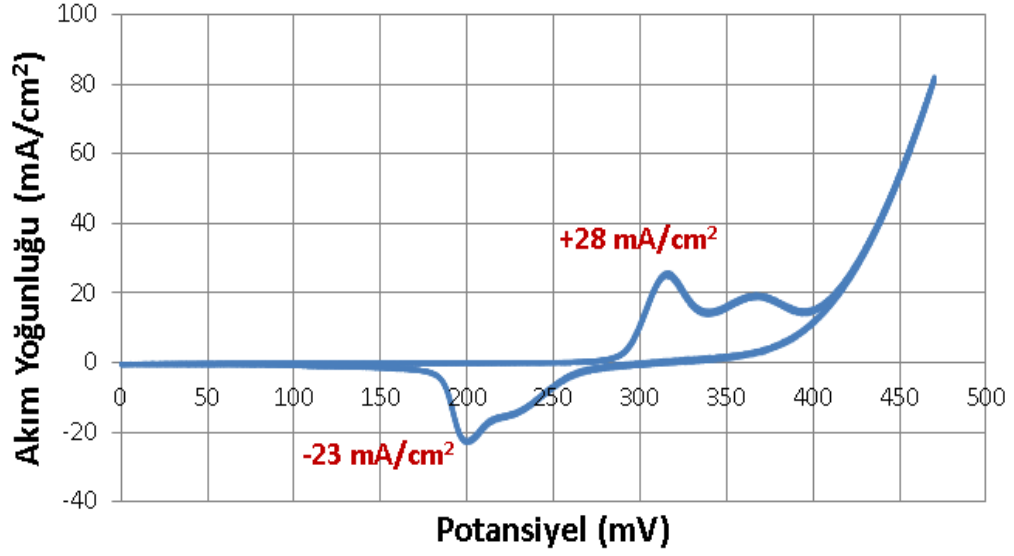
Şekil 5.13 : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çöktürülmüş $4.3 \mu\text{m}$ nanotelli numunenin CD eğrisi.

CD testinde numune; 35 mA ile 20 saniye şarj edilmiş ve sonrasında -1 mA ile deşarj edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda numunenin kapasitansının 0.62 F/cm^2 olduğu saptanmıştır.

Anodizasyon süresi 20 dakika olan $8.4 \mu\text{m}$ 'luk nikel nanotelli elektrodun performans testleri yapılmıştır. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de bu numunenin ilk çevrimlerdeki ve 150 çevrim sonundaki CV eğrileri verilmiştir. Şekil 5.16'da ise 150 çevrim sonunda yapılan CD eğrisi verilmiştir.

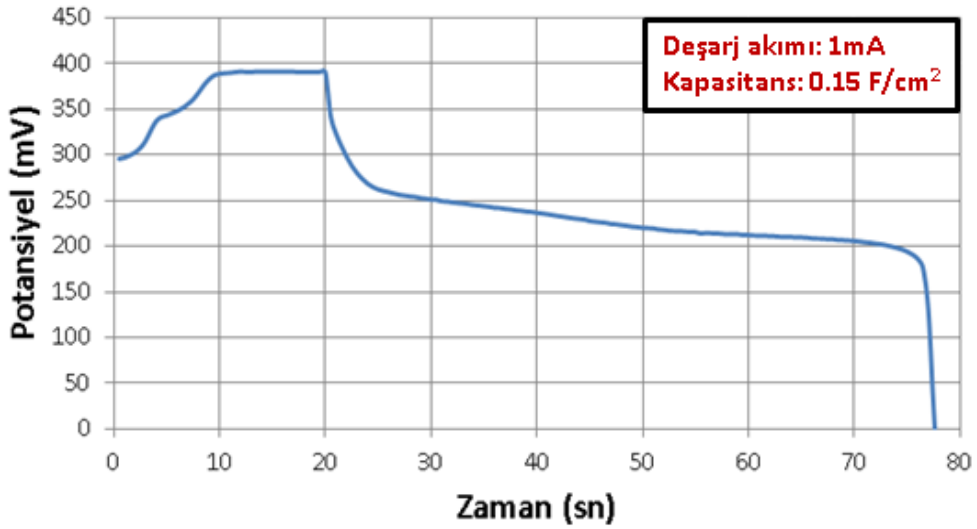


Şekil 5.14 : $8.4 \mu\text{m}$ nikel nanotelli numunenin ilk çevrimlerdeki CV eğrisi.



Şekil 5.15 : 8.4 μm nikel nanotelli numunenin 150 çevrim sonrasındaki CV eğrisi.

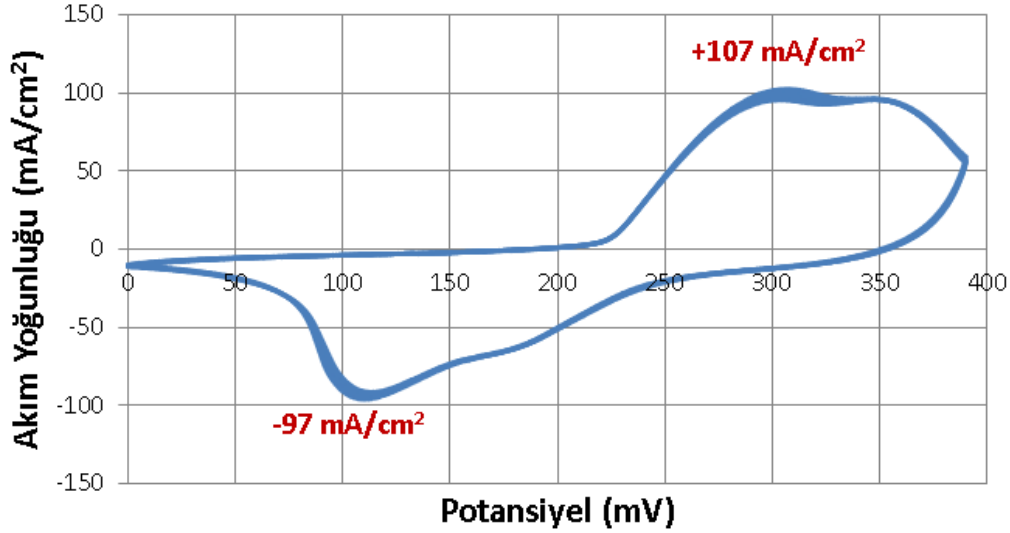
8.4 μm 'lık nikel nanotelleri içeren elektroda 0-470 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan CV testi ile ilk çevrimlerdeki oksidasyon piki +7 mA, redüksiyon piki -10 mA elde edilirken; 150 çevrim sonunda elde edilen oksidasyon piki +28 mA, redüksiyon piki -23 mA'dır.



Şekil 5.16 : 8.4 μm 'lık nikel nanoteller içeren numunenin CD eğrisi.

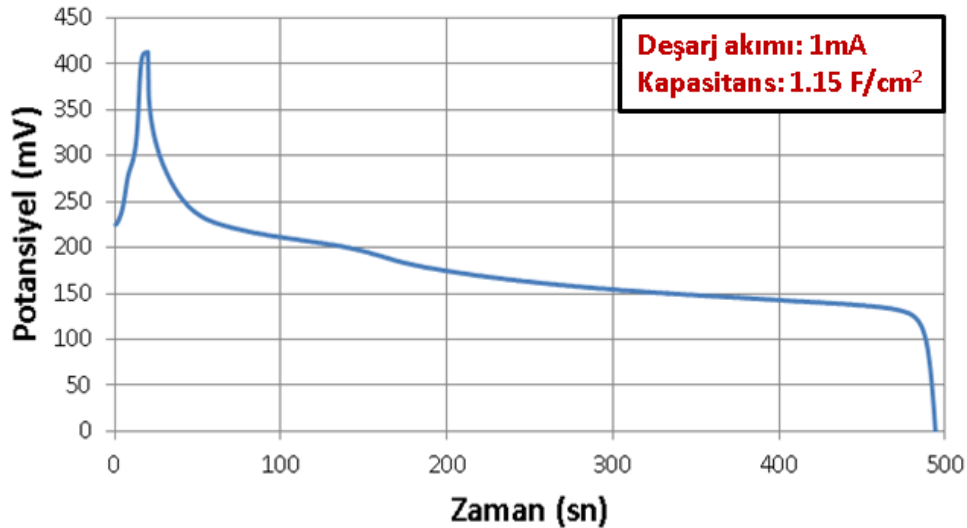
CV testlerinden sonra 8.4 μm nikel nanotel içeren numune 10 mA ile 20 saniye şarj edilip, -1 mA ile deşarj edilerek CD testi yapılmıştır ve kapasitansı 0.15 F/cm² olarak hesaplanmıştır.

8.4 μm 'lik nikel nanotelli elektroda ilk aşama performans testleri yapıldıktan sonra 0.5 mg Ni(OH)_2 biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel nanotelli elektrodun CV ve CD eğrileri aşağıdaki Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.17 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş 8.4 μm nanotelli numunenin CV eğrisi.

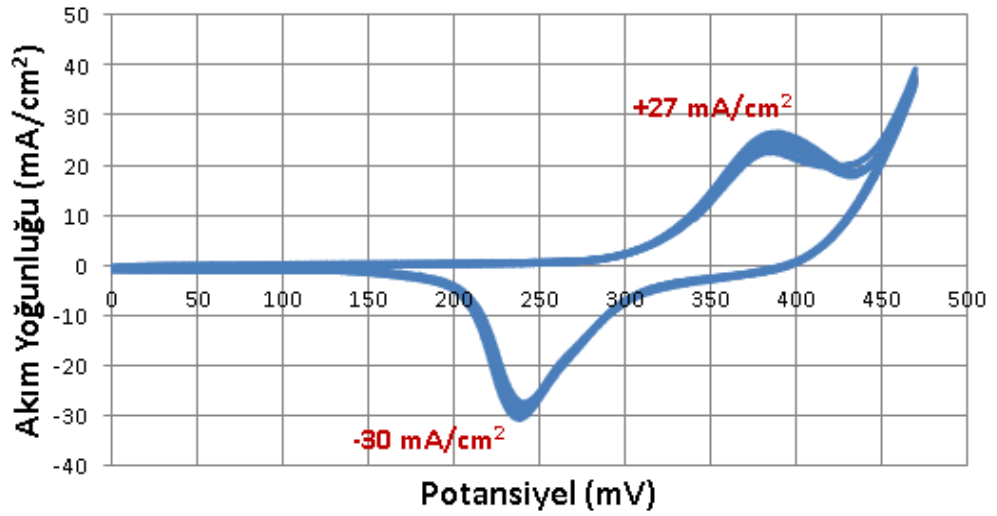
Ni(OH)_2 çöktürülmüş 8.4 μm nanotelli numuneye 0-390 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan CV testi sonucunda oksidasyon piki +107 mA, redüksiyon piki ise -97 mA olarak ölçülmüştür.



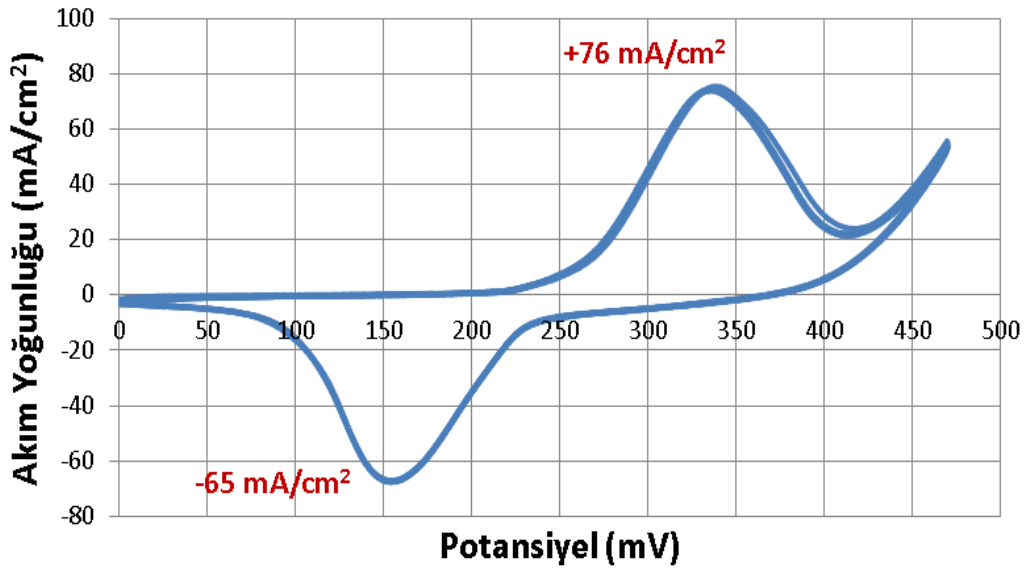
Şekil 5.18 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş 8.4 μm nanotelli numunenin şarj-deşarj eğrisi.

35 mA ile 20 saniye şarj ediliş, -1 mA ile deşarj edilerek yapılan galvanostatik şarj-deşarj testi sonucunda numunenin kapasitansı 1.15 F/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

Anodizasyon süresi 40 dakika olan $18.4 \text{ }\mu\text{m}$ 'lik nanotelli elektrodun performans testleri yapılmıştır. Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de $18.4 \text{ }\mu\text{m}$ 'lik nikel nanotelli numunenin ilk çevrimlerdeki ve 150 çevrim sonundaki döngüsel voltametri eğrileri verilmiştir. Şekil 5.21'da ise 150 çevrim sonunda yapılan şarj-deşarj eğrisi verilmiştir.

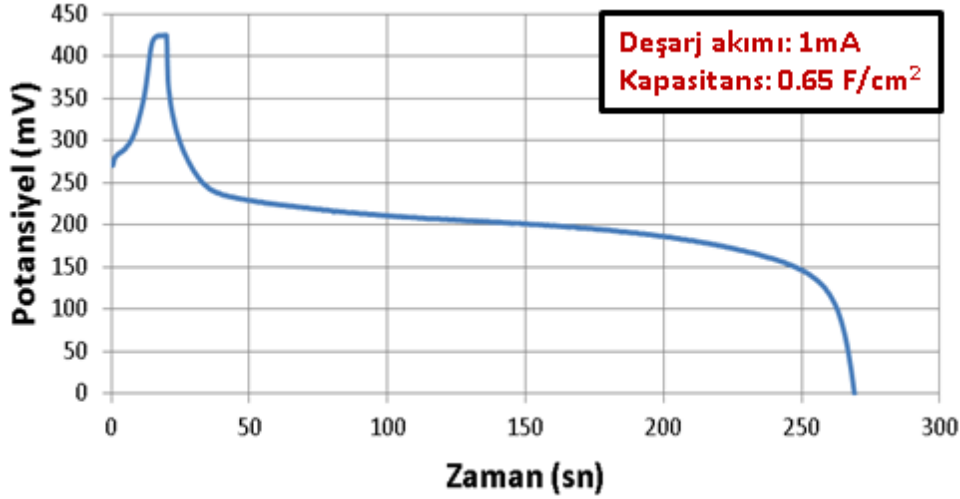


Şekil 5.19 : $18.4 \text{ }\mu\text{m}$ nikel nanotelli numunenin ilk çevrimdeki CV eğrisi.



Şekil 5.20 : $18.4 \text{ }\mu\text{m}$ nikel nanotelli numunenin 150 çevrim sonrasındaki CV eğrisi.

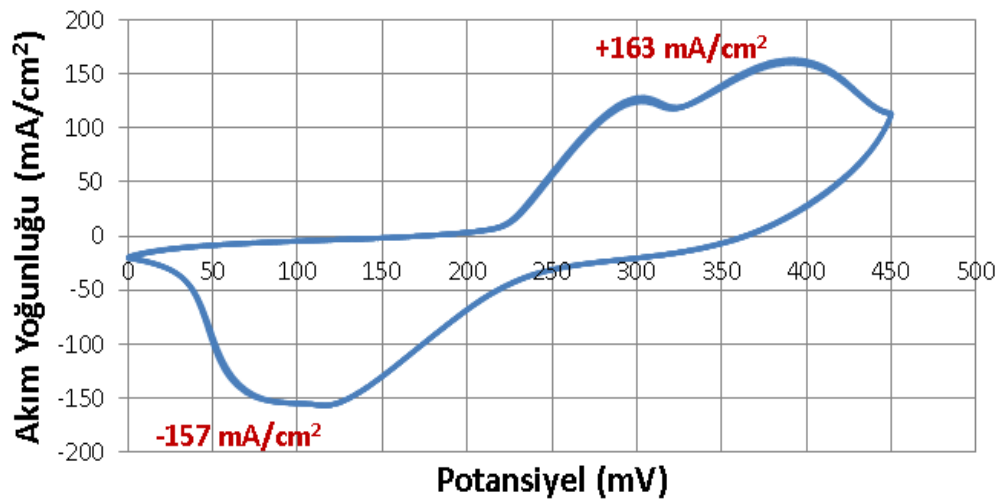
18.4 μm 'lik nikel nanotellerden oluşan elektroda 0-470 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan CV testi ile ilk çevrimlerdeki oksidasyon piki +27 mA, redüksiyon piki -30 mA elde edilirken; 150 çevrim sonunda elde edilen oksidasyon piki +76 mA, redüksiyon piki -65 mA'dır.



Şekil 5.21 : 18.4 μm 'lik nikel nanotelli elektrodun galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

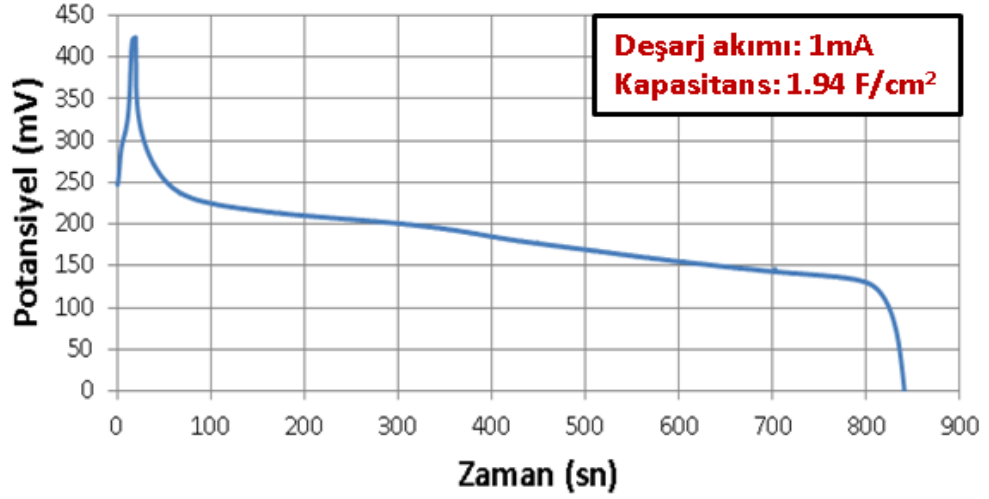
18.4 μm 'lik numunenin 150 çevrim sonrası şarj-deşarj testinde; numune 20 mA ile 20 saniye şarj edilmiş, -1 mA iledeşarj edilerek kapasitansı hesaplanmıştır. 18.4 μm 'lik numunenin 150 çevrim sonrası kapasitansı 0.65 F/cm² elde edilmiştir.

Bu elektroda ilk aşama performans testleri yapıldıktan sonra 0.5 mg Ni(OH)₂ biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'de Ni(OH)₂ çöktürülmüş 18.4 μm 'lik numunenin CV ve CD eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.22 : Ni(OH)₂ çöktürülmüş 18.4 μm nikel nanotelli elektrodun CV eğrisi.

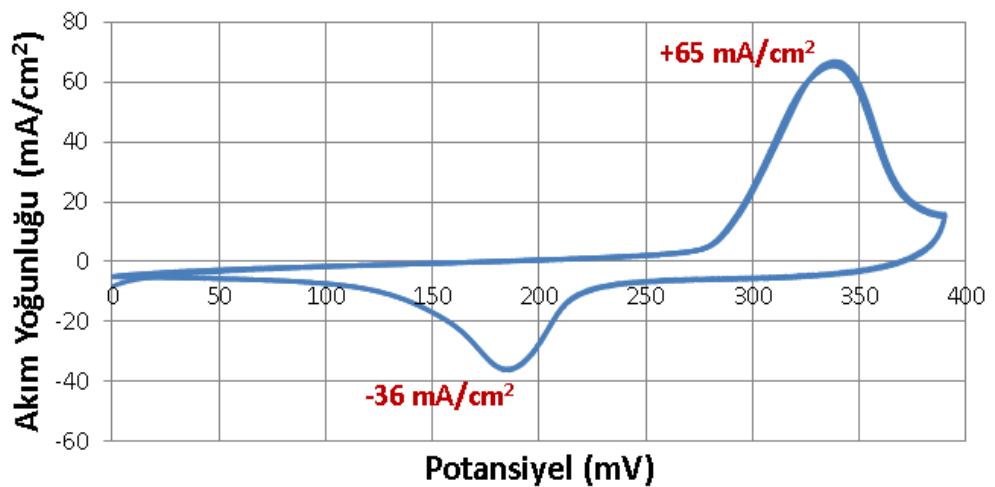
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ çöktürülmüş $18.4\ \mu\text{m}$ nanotelli nikel numuneye 0-450 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılan CV testi sonucunda oksidasyon piki +163 mA, redüksiyon piki ise -157 mA olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.23 : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çöktürülmüş $18.4\ \mu\text{m}$ nikel nanotelli elektrodun şarj-deşarj eğrisi.

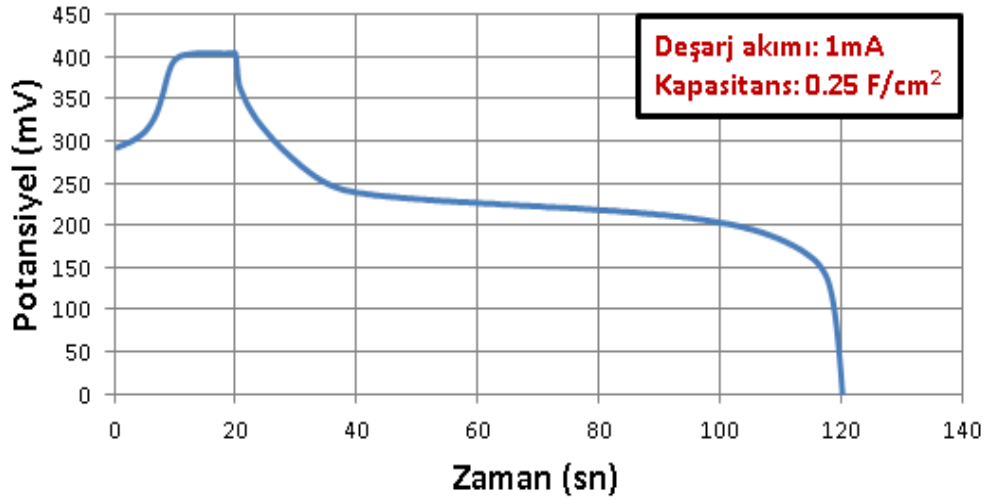
Numune 60 mA ile 20 saniye şarj edilip, -1 mA iledeşarj edilerek yapılan şarj-deşarj testi yapılmıştır ve numunenin kapasitansı $1.94\ \text{F}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Son olarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çöktürülmüş nikel folyo ve $18.4\ \mu\text{m}$ 'lik nanoteller içeren nikel elektroda 1000'er çevrim yapılarak performans farkları incelenmiştir. Şekil 5.24'de nikel folyonun 1000 çevrim sonrası CV eğrisi, Şekil 5.25'de ise 1000 çevrim sonrası sonrası CV ve CD eğrileri de; Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilmiştir.



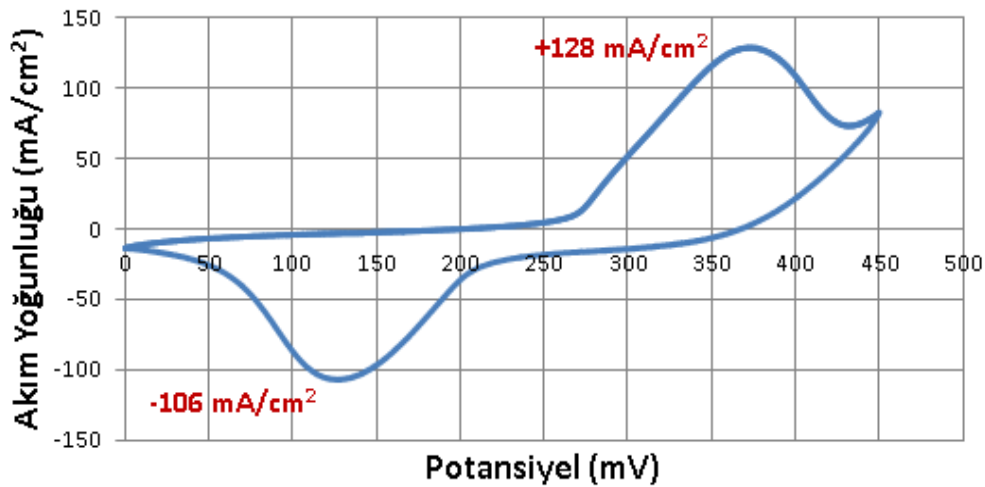
Şekil 5.24 : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çöktürülmüş nikel folyonun 1000 çevrim sonrası CV eğrisi.

Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyoya 1000 çevrim; 0-450 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılmıştır. 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyonun 1000 çevrim öncesinde döngüsel voltametri testindeki oksidasyon piki +83 mA, redüksiyon piki -49 mA iken 1000 çevrim sonunda elde edilen oksidasyon piki +65 mA, redüksiyon piki -36 mA olarak tespit edilmiştir.



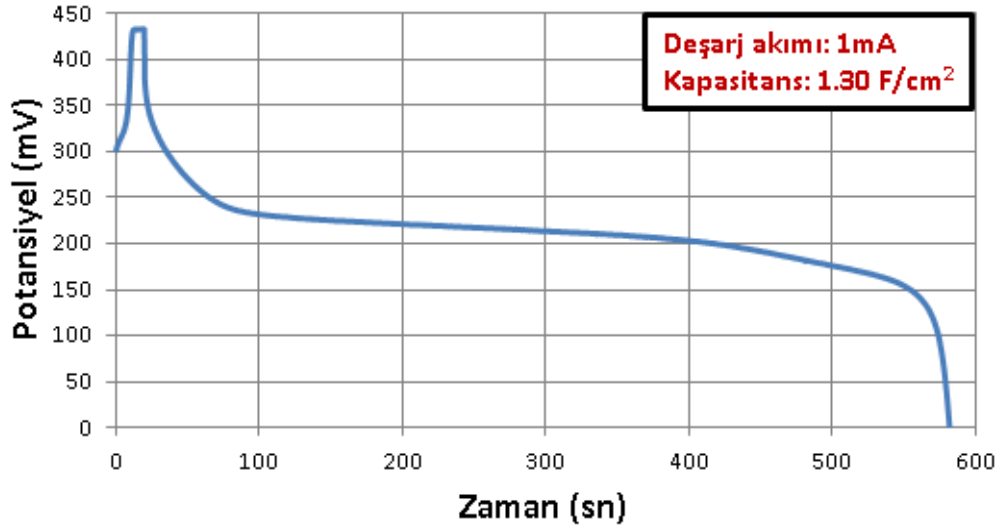
Şekil 5.25 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyonun 1000 çevrim sonrası galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyonun şarj-deşarj testi; 10 mA ile 20 saniye şarj edilip, -1 mA iledeşarj edilerek yapılmıştır. 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürülmüş nikel folyonun 1000 çevrim öncesinde yapılan şarj-deşarj testindeki kapasitansı 0.59 F/cm² iken 1000 çevrim sonrası 0.25 F/cm²'ye düşmüştür.



Şekil 5.26 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş 18.4 µm'lik nikel nanotelli elektrodun 1000 çevrim sonrası CV eğrisi.

Ni(OH)_2 çöktürülmüş $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nikel nanotelli numuneye 1000 çevrim; 0-450 mV arasında 25 mV/s tarama hızı ile yapılmıştır. 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürülmüş $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nikel nanotelli numunenin 1000 çevrim öncesinde CV testindeki oksidasyon piki +163 mA, redüksiyon piki -157 mA iken 1000 çevrim sonunda elde edilen oksidasyon piki +128 mA, redüksiyon piki -106 mA olarak ölçülmüştür.



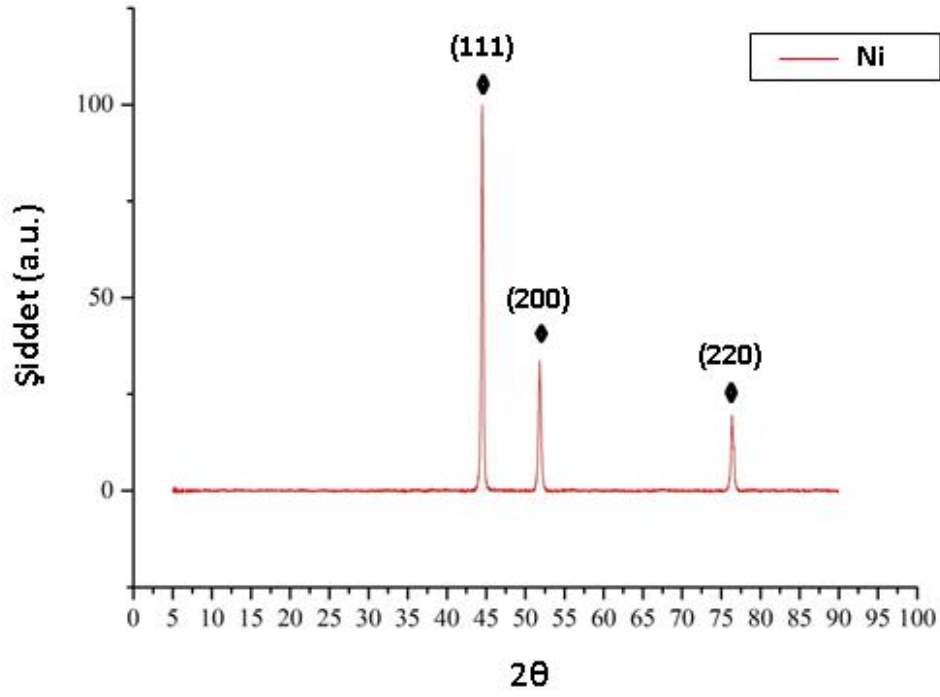
Şekil 5.27 : Ni(OH)_2 çöktürülmüş $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nikel nanotelli elektrodun 1000 çevrim sonrası CD eğrisi.

Ni(OH)_2 çöktürülmüş $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nikel nanotelli elektrodun şarj-deşarj testi; 50 mA ile 20 saniye şarj edilip, -1 mA iledeşarj edilerek yapılmıştır. 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürülmüş $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nanotelli elektrodun 1000 çevrim öncesinde yapılan şarj-deşarj testindeki kapasitansı 1.94 F/cm^2 iken 1000 çevrim sonrası 1.30 F/cm^2 'ye düşmüştür.

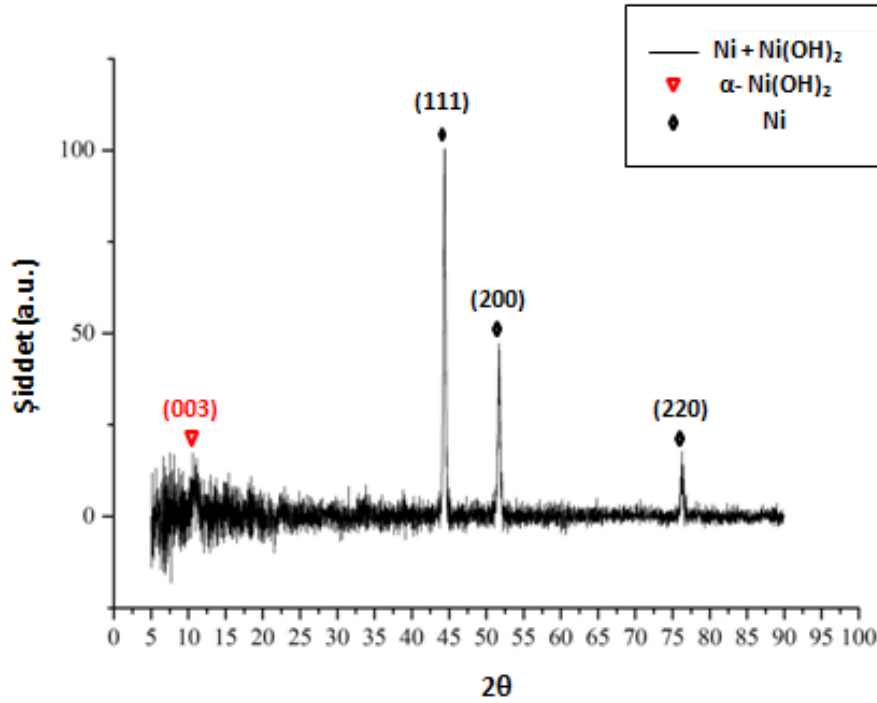
5.3 XRD Analiz Sonuçları

XRD analizleri; 40 kV ve 40 mA ile $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ aralığında 1° giriş açısı kullanılarak hem elektrolitik biriktirme sonucu elde edilen numuneye hem de bu numunenin üzerine nikel hidroksit çöktürülmüş numuneye yapılmıştır.

40 dakika anodize edilmiş ve elektrolitik biriktirme sonucu üretilmiş olan $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nanotelli elektroda yapılan XRD analizi Şekil 5.28'de verilmiştir. $18.4 \mu\text{m}$ 'lik nanotelli elektroda nikel hidroksit çöktürüldükten sonra yapılan XRD analizi ise Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.28 : 40 dk anodize edilip elektrolitik biriktirme sonucu üretilen 18.4 μm 'lik nanotelli elektrodun XRD analizi.



Şekil 5.29 : 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürülmüş 18.4 μm 'lik nanotelli numunenin XRD analizi.

Yapılan XRD analizleri sonucunda ekstra işlem görmemiş 18.4 μm 'lik nanotel içeren elektrodun XRD pikleri JCPDS No: 04-0850 olan karta uymaktadır. 44°, 51° ve 76°'de görülen piklerde sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemleri bulunmaktadır. 18.4 μm 'lik nanotelli elektroda 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürüldükten sonra yapılan XRD analizinde pikler; JCPDS No: 38-0715 ve JCPDS No: 04-0850 kartlarına uymaktadır. İşlem görmemiş numuneden farklı olarak Ni(OH)_2 çöktürülmüş numunenin 11°'de gösterdiği pik (003) düzlemine ait olup α - Ni(OH)_2 olduğu saptanmıştır.

5.4 Çöktürülmüş Ni(OH)_2 'in Performansa Katkısının Hesaplanması

Nikel folyonun Ni(OH)_2 çöktürme öncesi performansının 0.04 F/cm², çöktürme sonrası performansının da 0.59 F/cm² olduğu performans testleri kısmındaki şarj-deşarj eğrileri yardımıyla hesaplanmıştır.

Literatürün büyük bir çoğunluğu kapasitansları F/g cinsinden verdiği için literatürle kıyaslama yapmak amacıyla 0.5 mg Ni(OH)_2 biriktirme sonucu ana malzemeye göre kapasitans katkısı F/g cinsinden hesaplanmıştır.

$$0.59 - 0.04 = 0.55 \text{ F/cm}^2$$

$$C = \frac{0.55}{0.5 \times 10^{-3}} = 1100 \text{ F/g}$$

4.3 μm 'lik nikel nanotelli elektroda Ni(OH)_2 çöktürüldüğünde performans katkısı 0.56 F/cm² olup F/g cinsinden hesaplandığında 1120 F/g elde edilmiştir. Aynı şekilde 8.4 μm 'lik nikel nanotelli elektroda performans katkısı 1 F/cm² olup 2000 F/g olarak, 18.4 μm 'lik nikel nanotelli elektroda ise Ni(OH)_2 çöktürmenin performansa katkısı 1.29 F/cm² olarak elde edilip 2580 F/g olarak hesaplanmıştır.

Daha önce bahsedildiği üzere Ni(OH)_2 teorik kapasitansı 3750 F/g'dır. Nikel folyoya yapılan Ni(OH)_2 çöktürme işlemi sonucu Ni(OH)_2 'in performans katkısının 1100 F/g olduğu hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda nikel folyonun üzerin çöktürülen 0.5 mg Ni(OH)_2 'in teorik kapasitansa göre %29'unun elektroaktif olarak çalıştığı saptanmıştır. Aynı mantık ile 4.3 μm 'lik numuneye çöktürülen Ni(OH)_2 'in %30'u, 8.4 μm 'lik numuneye çöktürülen Ni(OH)_2 'in %53'ü, 18.4 μm 'lik numuneye çöktürülen Ni(OH)_2 'in ise %69'u elektroaktif olarak çalışmaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- 2 basamaklı anodizasyon işlemi uygulanarak üretilen AAO malzemesinin altlık olarak kullanılmasıyla kendi kendini taşıyabilen nikel nanotellerden oluşan elektrot üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Kesitten alınan SEM analizi sonuçlarına göre; farklı anodizasyon süreleri kullanılarak üretilen AAO malzemeye elektrolitik olarak nikel biriktirilerek farklı kalınlıklarda nikel nanotellerden oluşan elektrotlar üretilebildiği saptanmıştır.
- Üretilen numunelerin ekstra çöktürme işlemi görmemiş hallerinin metalik nikel olduğu XRD analizi ile saptanmış, 0.5 mg Ni(OH)_2 çöktürme işleminden sonra yapılan XRD analizi ile numunelerde; metalik nikel ile birlikte α tipi Ni(OH)_2 görüldüğü saptanmıştır.
- Galvanostatik şarj-deşarj testleri sonucunda; Ni(OH)_2 çöktürme işlemi gerçekleşmemiş nikel folyonun, 4.3 μm 'lik, 8.4 μm 'lik ve 18.4 μm 'lik nikel nanotelli numunelerin kapasitanslarının sırasıyla 0.04, 0.06, 0.15 ve 0.65 F/cm^2 olduğu hesaplanmıştır. Böylece nanotel kalınlıkları arttıkça yüzey alanı da arttığından performansların arttığı bir kez daha doğrulanmıştır.
- Üretilen her numuneye 0.5 mg Ni(OH)_2 biriktirme işlemi gerçekleştirildikten sonra yapılan şarj-deşarj testleri sonucunda; nikel folyonun, 4.3 μm 'lik, 8.4 μm 'lik ve 18.4 μm 'lik nikel nanotelli numunelerin kapasitanslarının sırasıyla 0.59, 0.62, 1.15 ve 1.94 F/cm^2 'ye yükseldiği saptanmıştır. Böylece biriktirilen az miktardaki Ni(OH)_2 'in dahi performansı büyük miktarda arttırdığı saptanmıştır.
- Ni(OH)_2 biriktirme işleminin kapasitans katkısı hesaplandığında F/g cinsinden verdiğimizde; nikel folyoya performans katkısı 1100 F/g iken sırasıyla 4.3 μm 'lik numuneye 1120 F/g , 8.4 μm 'lik numuneye 2000 F/g ve 18.4 μm 'lik numuneye kapasitans katkısının 2580 F/g olduğu saptanmıştır.

- Nikel folyo, 4.3 μm 'lik, 8.4 μm 'lik ve 18.4 μm 'lik nikel nanotelli numunelere biriktirilen 0.5 mg Ni(OH)_2 'in sırasıyla %29, %30, %53 ve %69'unun elektroaktif olarak çalıştığı belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak çöktürülen Ni(OH)_2 'in nanotellerin arasına penetre ettiği ve bu sayede Ni(OH)_2 'in daha büyük alana yayılarak kapasitansı folyoya göre daha çok arttırdığı düşünülmektedir.
- Nikel folyo ve 18.4 μm 'lik nikel nanotelli elektroda döngüsel voltametri testi ile 1000'er çevrim yapılmış, nikel folyonun kapasitansının 0.59 F/cm^2 'den 0.25 F/cm^2 'ye, 18.4 μm 'lik nikel nanotelli elektrodun kapasitansının ise 1.94 F/cm^2 'den 1.30 F/cm^2 'ye düştüğü hesaplanmış olup nikel folyoda 1000 çevrim sonraı %58'lik performans düşüşü gözlenirken, 18.4 μm 'lik nikel nanotelli elektrodun performansındaki düşüş %33 olarak hesaplanmıştır. Nikel folyoda, elektroaktif olarak çalışan Ni(OH)_2 oranı az olduğundan eşit miktarda çevrim gerçekleştirildiğinde yaşlanma oranının 18.4 μm 'lik nikel nanotelli numuneye göre daha yüksek çıkması beklenen bir durumdur.

KAYNAKLAR

- [1] **Halper, M. S. ve Ellenbogen, J. C.** (2006). Supercapacitors: A brief overview, *MITRE Nanosystems Group*, Virginia, USA.
- [2] **Feng, L., Zhu, Y. ve Ding, H.** (2014). Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes, *Journal of Power Sources*, **267**, 430-444.
- [3] **Conway, B. E.** (1999). *Electrochemical supercapacitors : Scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer-Plenum Publishers, New York.
- [4] **Kotz, R. ve Carlen, M.** (2000). Principles and applications of electrochemical Capacitors, *Electrochimica Acta*, **45**, 2483-2498.
- [5] **Burke, A.** (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*, **91**, 37-50.
- [6] **Leonard, K. C.** (2000). Ultracapacitors for Off-Grid Solar Energy Applications, *SolRayo LLC*. Eriřim adresi <http://www.solrayo.com/SolRayo/Presentations.html>.
- [7] **Zhang, Y., Feng, H. ve Wu, X.** (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 4889-4899.
- [8] **Schneuwly, A. ve Gallay, R.** (2000). Properties and applications of supercapacitors: From the state-of-the-art to future trends, *Montena Components SA*, Switzerland.
- [9] **Ioxus Inc** (t.y.). *Ioxus UPS/BACKUP*, NY, USA. Eriřim adresi <http://www.ioxus.com/applications/upsbackup>.
- [10] **Saft International Battery Group** (2013). *Saft Nickel Capacitor: Engine Cranking Modules*, Begnolet, France. Eriřim adresi <http://www.saftbatteries.com/battery-search/snc>.
- [11] **Url-1** <<https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor#Applications>>, eriřim tarihi 10.07.2015.
- [12] **Url-2** <<http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/>>, eriřim tarihi 10.07.2015.
- [13] **Maher, B.** (2007). Electric fork lifts powered by fuel cells and ultracapacitors, Maxwell Technologies Inc, eriřim adresi <http://www.eetindia.co.in/>.
- [14] **Url-3** <<http://www2.mazda.com/en/technology/env/i-eloop/>>, eriřim adresi 10.07.2015.
- [15] **Dunn, B. ve Gogotsi, Y.** (2007). Capacitive Storage Science, Basic Energy Sciences Workshop, USA.

- [16] **Frackowiak, E. ve Beguin, F.** (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **39**, 937-950.
- [17] **Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J.** (2011). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797-828.
- [18] **Pandolfo, A. G. ve Hollenkamp, A. F.** (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **157**, 11-27.
- [19] **Sharma, P. ve Bhatti, T. S.** (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, **51**, 2901-2912.
- [20] **Conway, B. E.** (1991). Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage, *Journal of the Electrochemical Society*, **138**(6), 1539-1548.
- [21] **Conway, B. E., Birss, V. ve Wojtowicz, J.** (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **66**(1-2), 1-14.
- [22] **Kim, I. H. ve Kim, K. B.** (2001). Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors, *Electrochemical and Solid State Letters*, **4**(5), A62-A64.
- [23] **Mastragostino, M. ve Arbizzani, C.** (2001). Polymer-based supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **97**, 812-815.
- [24] **Ryu, K. S. ve Kim, K. M.** (2002). Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *Journal of Power Sources*, **103**(2), 305-309.
- [25] **Lu, P., Xue, D. ve Yang, H.** (2012). Supercapacitor and nanoscale research towards electrochemical energy storage, *International Journal of Smart and Nano Materials*, **4**, 2-26.
- [26] **Nathan T.** (2008). *Comparison of mesoporous carbon/carbon supercapacitor and NiO/mesoporous carbon hybrid electrochemical capacitor* (Yüksek lisans tezi), Sains Malezya Üniversitesi, Malezya.
- [27] **Peng, C., Zhang, D. ve Jewell, D.** (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitor, *Progress in Natural Science*, **18**(7), 777-788.
- [28] **Frackowiak, E. ve Khomenko, V.** (2005). Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, *Journal of Power Sources*, **153**(2), 413-418.
- [29] **Arbizzani, C. ve Mastragostino, M.** (2001). New trends in electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **100**(1-2), 164-170.
- [30] **O'Connor, I., Genicot, M. ve Schuh, H.** (2012). Introduction to asymmetric nickel carbon capacitors, *Saft America Inc.*, USA.
- [31] **Inagaki, M., Konno, H. ve Tanaike, O.** (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, **195**, 7880-7903.
- [32] **Yu, Z., Tetard, L. ve Thomas, J.** (2015). Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 702.

- [33] **Akyüz V.** (2012). *Nitrofurantoin ve diflunisal'in bazı geçiş metal iyonları ile etkileşimlerinin voltametrik ve spektroskopik tekniklerle incelenmesi* (Yüksek lisans tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [34] **Karaca E.** (2013). *Enerji depolanması için tartarik asitkatkılanmış polipirol bazlı süper kapasitör malzemelerinin sentezi* (Yüksek lisans tezi), Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [35] **Vidhyadharan, B., Zain, N. K. ve Jose, R.** (2014). High performance supercapacitor electrodes from electrospun nickel oxide nanowires, *Journal of Alloys and Compounds*, **610**, 143-150.
- [36] **Li, L., Xu, J., Lei, J., McLarnon, F. ve Pan, F.** (2014). A one-step, cost-effective green method to in situ fabricate Ni(OH)₂ hexagonal platelets on Ni foam as binder-free supercapacitor electrode materials, *Electronic Supplementary Material for Journal of Materials Chemistry A*, **3**(5).
- [37] **Li, H. B., Yu, M. H., Wang, F. X., Liu, P. ve Yang, G. W.** (2013). Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials, *Nature Communications*, **4**:1894.
- [38] **Jagadale, A. D., Kumbhar, V. S., Dhawale, D. S. ve Lokhande, C. D.** (2013). Potentiodynamically deposited nickel oxide (NiO) nanoflakes for pseudocapacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **704**, 90-95.
- [39] **Khairy, M. ve El-Safty, S. A.** (2014). Nanosized rambutan-like nickel oxides as electrochemical sensor and pseudocapacitor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **193**, 644-652.
- [40] **Fu, G., Hu, Z., Xie, L., Jin, X. ve Wu, H.** (2009). Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitors, *International Journal of Electrochemical Science*, **4**, 1052-1062.
- [41] **Li, L., Xu, J., Lei, J., McLarnon, F. ve Pan, F.** (2014). A one-step, cost-effective green method to in situ fabricate Ni(OH)₂ hexagonal platelets on Ni foam as binder-free supercapacitor electrode materials, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(5), 1771-2416.
- [42] **Yan, J., Fan, Z., Sun, W., Ning, G. ve Wei, F.** (2012). Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density, *Advanced Functional Materials*, **22**, 2632-2641.
- [43] **Tang, Z., Tang, C. Ve Gong, H.** (2012). A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes, *Advanced Functional Materials*, **22**, 1272-1278.
- [44] **Karahasanoğlu, C.** (2009). *Nikel nano tellerin üretimi ve karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] **Ürgen, M. K., Timur, S., Kazmanlı, K., Solak, N. ve Bayata, F.** (2013). *European Patent No. EP 2562851 (A1)*.

- [46] **Akinci, Z. B. ve Ürgen, M.** (2014). A simple method for the production of AAO templates for DC electrodeposition of nanostructures, *ECS Electrochemistry Letters*, **3**(10), 46-49.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Burag HAMPARYAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 25 Ocak 1990, İstanbul
E-posta : buraghamparyan@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ürgen M. ve Hamparyan B., 2015. Utilization of Anodic Aluminium Oxide (AAO) for Fabrication of Nickel Electrodes as Supercapacitors. *Symposium in Honour of Prof. Pietro Luigi Cavalotti*, October 1-2, 2015, Politecnico di Milano, Milan, İtalya.

