KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GENİŞLETİLEBİLİR GRAFİT/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR ESASLI KÖPÜK ELEKTROTLARIN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamit Ali REİS

ARALIK 2024
TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GENİŞLETİLEBİLİR GRAFİT/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR ESASLI KÖPÜK ELEKTROTLARIN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Hamit Ali REİS

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 / 11 / 2024
Tezin Savunma Tarihi : 20 / 12 / 2024

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih ERDEMİR

Trabzon 2024

ÖNSÖZ

Genişletilebilir Grafit/Hegzagonal Bor Nitrür Esaslı Köpük Elektrotların Yüksek Performanslı Süperkapasitör Uygulamaları için Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu' başlıklı bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 222M148 numaralı proje ile desteklenmiş olup, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Bu süreçte sağladıkları desteklerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca sağladığı katkılardan dolayı danışmanım Doç. Dr. Fatih ERDEMİR'e ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün diğer akademik personellerine teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini bir an olsun esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan Sayın Sedat ERCAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, her zaman yanımda olan, bana inanan ve koşulsuz destek veren aileme minnettarlığımı sunarım.

Hamit Ali REİS

Trabzon 2024

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Genişletilebilir Grafit/Hegzagonal Bor Nitrür Esaslı Köpük Elektrotların Yüksek Performanslı Süperkapasitör Uygulamaları İçin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Fatih ERDEMİR’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 20/12/2024

Hamit Ali REİS

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ... III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ ... IV
İÇİNDEKİLER ... V
ÖZET ... VII
SUMMARY ... VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ ... IX
TABLOLAR DİZİNİ ... XIV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR ... XV
1. GENEL BİLGİLER ... 1
1.1. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ... 3
1.2. Süperkapasitörlerin Teknolojik Gelişim Süreci ... 5
1.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması ... 7
1.3.1. Elektrik Çift Katman Kapasitörler ... 7
1.3.2. Psödokapasitörler ... 11
1.3.3. Hibrit Süperkapasitörler ... 13
1.4. Elektrokimyasal Karakterizasyonu Teknikleri ... 15
1.4.1. Çevrimsel Voltametre ... 15
1.4.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj ... 16
1.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ... 17
1.5. Sıcaklığın Süperkapasitör Performansına Olan Etkisi ... 19
1.6. Genişletilebilir Grafit ... 20
1.7. Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN) ... 21
1.8. Literatür Taraması ve Özgün Değer ... 22
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ... 24
2.1. EG/h-BN Kompozit Tozlarının Üretilmesi ... 24
2.2. Köpük EG/h-BN Elektrotlarının Üretilmesi ... 24
2.3. Spektroskopik ve Kromatografik Analizler ... 26
2.4. Dinamik Temas Açısı Ölçümleri ... 26
2.5. Gözenek Boyutu ve Dağılımı Analizleri ... 26
2.6. Elektriksel ve Termal Analizler ... 27
2.7. Elektrokimyasal Karakterizasyon Testleri ... 27

2.8. Simetrik Süperkapasitör Cihazının Montajı 29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 31
3.1. SEM-EDS Analizleri 31
3.2. XRD Analizleri 36
3.3. Dinamik Temas Açısı Ölçümleri 37
3.4. Termogravimetrik Analizler 38
3.5. FT-IR Analizleri 39
3.6. X-Ray Foto-elektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri 40
3.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizleri 43
3.8. Termal Özelliklerin Analizi 45
3.9. Elektriksel Özelliklerin Analizi 46
3.10. Elektrokimyasal Analizler 47
3.10.1. Çevrimsel Voltametre Analizleri 47
3.10.2. GCD Analizleri 62
3.10.3. EIS Analizleri 65
3.10.4. Çevrimsel Kararlılık Analizleri 71
3.11. Simetrik Süperkapasitör Montajı ve Karakterizasyonu 72
3.12. Simetrik Süperkapasitörün Potansiyel Uygulanabilirliği 74
4. SONUÇLAR 76
5. ÖNERİLER 80
6. KAYNAKLAR 81
7. EKLER 92
ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

GENİŞLETİLEBİLİR GRAFİT/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR ESASLI KÖPÜK ELEKTROTLARIN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Hamit Ali REİS

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Fatih ERDEMİR
2024, 100 Sayfa

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal performansı artırılmış ve geniş sıcaklık aralığında daha kararlı davranan süperkapasitör elektrotlarının üretimi hedeflenmiştir. Bunun için köpük formda serbest duran genişletilebilir grafit/h-BN kompozitler sentezlenmiştir. Çalışma, h-BN takviyesinin elektrotların fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki etkilerini incelemektedir. Elektrotların süperkapasitif davranışları, 10-60°C arası sıcaklıklarda yapılan çevrimsel voltametre (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle değerlendirilmiştir. Bulgulara göre, köpükleştirici ajan olarak kullanılan polivinilpirolidonun (PVP) parçalanması sonucunda grafitik matrisi pirolik ve piridinik azot ile katkılandırdığı gözlemlenmiştir. h-BN takviyesi ile elektrotların spesifik yüzey alanı, termal iletkenliği ve sıcaklık hassasiyeti geliştirmesine rağmen elektrotların spesifik kapasitansını olumsuz etkilemiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan çevrimsel kararlılık testlerinde, h-BN takviyesinin çevrimsel kapasiteyi olumsuz yönde etkilediği; buna karşın yüksek sıcaklıklarda h-BN'in olumlu etkiler yarattığı gözlemlenmiştir. Son olarak, simetrik bir süperkapasitör cihazı oluşturularak, bu elektrotların gerçek uygulamalarda nasıl performans gösterdiği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: süperkapasitör, genişletilebilir grafit, hegzagonal bor nitrür, köpük elektrot

MSc Thesis

SUMMARY

DEVELOPMENT AND CHARACTERZATION OF EXPANDABLE GRAPHITE/HEXAGONAL BORON NITRIDE BASED FOAM ELECTRODES FOR HIGH PERFORMANCE SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Hamit Ali REİS

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Fatih ERDEMİR
2024, 100 Pages

This dissertation study aims to produce supercapacitor electrodes with increased electrochemical performance and more stable behavior in a wide temperature range. For this purpose, free-standing expandable graphite/h-BN composite foams were synthesized. The study investigates the effects of h-BN reinforcement on the physical and chemical properties of the electrodes. The supercapacitive behaviors of the electrodes were evaluated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques at temperatures between 10-60°C. According to the findings, it was observed that the graphitic matrix was doped with pyrrolic and pyridinic nitrogen as a result of the decomposition of polyvinylpyrrolidone (PVP) used as a foaming agent. Although h-BN reinforcement improved the specific surface area, thermal conductivity, and temperature sensitivity of the electrodes, it negatively affected the specific capacitance of the electrodes. In the cyclic stability tests performed at low temperatures, it was found that h-BN reinforcement negatively affected the cyclic capacity; However, it was observed that h-BN had positive effects at high temperatures. Finally, a symmetric supercapacitor device was constructed, and how these electrodes performed in real applications was investigated.

Key Words: supercapacitors, expanded graphite, hexagonal boron nitride, foam electrodes

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Dünya net sıfır hedefleri (URL-2) 2

Şekil 2. Ragone grafiği. Güç yoğunluğu değeri depolanan enerjinin iletilme hızını ifade ederken, enerji yoğunluğu ise tek bir şarjda bu iletimin uzunluğunu ifade eder. Ayrıca enerjinin güç yoğunluğuna bölümü spesifik zaman çizgilerini vermektedir (S. Zhang ve Pan, 2015). 3

Şekil 3. Leyden kavanozunun icadı (Privat-Deschanel, 2011). 6

Şekil 4. Web of Science üzerinden "*supercapacitor*" anahtar kelimesi kullanılarak elde edilen verilere göre son 20 yılda yapılan bilimsel araştırmaların sayısının (a) yıllara göre ve (b) farklı disiplinlere göre dağılımı. 7

Şekil 5. Elektrik çift katman teorisi için öne sürülmüş modeller, (a) Helmholtz çift katman modeli, (b) Gouy-Chapman difüzyon modeli, (c) Stern Modeli ((González vd., 2016; Tyagi ve Gupta, 2015) referanslarından uyarlanmıştır) 9

Şekil 6. Psödokapasitansa neden olan farklı tersinir redoks mekanizmaları; (a) düşük potansiyel biriktirme, (b) redoks psödokapastans ve (c) interkalasyon psödokapasitans (Augustyn vd., 2014). 12

Şekil 7. Enerji depolama türünün b değerine göre değişiminin şematik gösterimi (Iqbal vd., 2020). 14

Şekil 8. (a) EÇKK (b) Psödokapasitif ve (c) batarya tipi malzemelerin karakteristik CV eğrileri (Y. Jiang ve Liu, 2019). 16

Şekil 9. (a) EÇKK, (b) Psödokapasitif ve (c) batarya tipi malzemelerin karakteristik şarj/deşarj eğrileri (Y. Jiang ve Liu, 2019). 17

Şekil 10. (a) Üç-elektrot düzeninin şematik olarak gösterimi, (b) pertürbasyon sinyalinin zamana göre frekansında meydana gelen değişim, (c) bu sinyalin elektrokimyasal sistemlerde oluşturduğu cevabın akım/potansiyel (S. Wang vd., 2021). 18

Şekil 11. (a) h-BN'ün (b) grafitin ve (c) genişletilmiş grafitin kristal yapısı (VESTA (Momma ve Izumi, 2008) yazılımı kullanılarak çizilmiştir) 22

Şekil 12. Yapılan deneysel çalışmanın iş akış şeması ve farklı aşamalarda üretilen numunelerin fotoğrafları 25

Şekil 13. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği deney düzeneği; (a) ekipman ve cihazlar, (b) su banyosu içerisine yerleştirilmiş üç-elektrot düzeninde kurulmuş hücre 28

Şekil 14. Simetrik süperkapasitör cihazının şematik olarak çizilmiş yapısı 29

Şekil 15. Bilyeli öğütme işlemi sonrasında elde edilen 4B1 GG/h-BN numunesinin 50x büyütmedeki SEM görüntüleri 31

Şekil 16. Bilyeli öğütme işlemi sonrasında elde edilen 4B4 GG/h-BN numunesinin 50x büyütmedeki SEM görüntüleri 32
Şekil 17. Bilyeli öğütme işlemi sonrasında elde edilen 4B8 GG/h-BN numunesinin 50x büyütmedeki SEM görüntüleri 32
Şekil 18. 4B1 kâğıt elektrotun (a) 60x büyütmede BSD ve (b) 10.000x büyütmede SE görüntüsü 33
Şekil 19. 4B4 kâğıt elektrotun (a) 60x büyütmede BSD ve (b) 10.000x büyütmede SE görüntüsü 33
Şekil 20. 4B8 kâğıt elektrotun (a) 60x büyütmede BSD ve (b) 10.000x büyütmede SE görüntüsü 34
Şekil 21. 4B1 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; (a) 60x BSD görüntüsü, (b) B, C ve N için elementel haritalama ve (c) B, C ve N'un birbirine göre oranları 35
Şekil 22. 4B4 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; (a) 60x BSD görüntüsü, (b) B, C ve N için elementel haritalama ve (c) B, C ve N'un birbirine göre oranları 35
Şekil 23. 4B8 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; (a) 60x BSD görüntüsü, (b) B, C ve N için elementel haritalama ve (c) B, C ve N'un birbirine göre oranları 36
Şekil 24. Farklı aşamalarda üretilen numunelere ait XRD analizleri ile (002) düzlemlerine göre hesaplanmış *d* uzunluğu değerleri 37
Şekil 25. Farklı numunelere ait dinamik temas açısı ölçümleri 38
Şekil 26. Farklı numunelere ait sıcaklığa bağlı (a) ağırlıkta meydana gelen değişim ve (b) PVP'nin diferansiyel değişim grafiği 39
Şekil 27. 4B1 ve 4B8 numunelere ait FT-IR analiz sonuçları 40
Şekil 28. 4B1 ve 4B8 numunelerine ait XPS genel tarama spektrumu 41
Şekil 29. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerinin C 1s enerji seviyesine ait yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu 42
Şekil 30. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerinin N 1s enerji seviyesine ait yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu 43
Şekil 31. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerinin B 1s enerji seviyesine ait yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu 43
Şekil 32. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerine ait azot adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermleri 44
Şekil 33. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerine ait BJH yöntemi ile oluşturuşmuş gözenek boyutu dağılımı 45
Şekil 34. 4B1 numunesinin kızılötesi kamera görüntüsü 46
Şekil 35. 4B4 numunesinin kızılötesi kamera görüntüsü 46
Şekil 36. 4B8 numunesinin kızılötesi kamera görüntüsü 46

Şekil 37. 4B1, 4B4 ve 4B8 kodlu numunelere ait dört nokta yöntemiyle elde edilmiş iletkenlik, direnç ve yüzey iletkenliği grafiği 47
Şekil 38. 4B1 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve tarama hızlarında elde edilen çevrimsel voltametre grafikleri; (a) 25 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 75 mV/s ve (d) 100 mV/s 48
Şekil 39. 4B4 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve tarama hızlarında elde edilen çevrimsel voltametre grafikleri; (a) 25 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 75 mV/s ve (d) 100 mV/s 49
Şekil 40. 4B8 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve tarama hızlarında elde edilen çevrimsel voltametre grafikleri; (a) 25 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 75 mV/s ve (d) 100 mV/s 49
Şekil 41. 4B8 kodlu numuneye ait 25 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafiklerinde oluşan (a) katodik ve (b) anodik piklerin yakınlaştırılmış görüntüsü 50
Şekil 42. 4B1 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri 51
Şekil 43. 4B4 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri 52
Şekil 44. 4B8 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri 52
Şekil 45. 4B1 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerlerinin kontur grafiği 52
Şekil 46. 4B4 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerlerinin kontur grafiği 53
Şekil 47. 4B8 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerlerinin kontur grafiği 53
Şekil 48. 4B1, 4B4 ve 4B8 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış 10°C'ye göre yüzde kapasitans değişim grafiği 54
Şekil 49. 4B1 kodlu numunenin farklı tarama hızlarının logaritmasına karşı farklı sıcaklıklarda ve -600 mV potansiyelde okunan anodik ve katodik akım yoğunluğu verilerin logaritmasının lineer regresyon analizi 56
Şekil 50. 4B4 kodlu numunenin farklı tarama hızlarının logaritmasına karşı farklı sıcaklıklarda ve -600 mV potansiyelde okunan anodik ve katodik akım yoğunluğu verilerin logaritmasının lineer regresyon analizi 57
Şekil 51. 4B8 kodlu numunenin farklı tarama hızlarının logaritmasına karşı farklı sıcaklıklarda ve -600 mV potansiyelde okunan anodik ve katodik akım yoğunluğu verilerin logaritmasının lineer regresyon analizi 58

Şekil 52. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 50 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 59
Şekil 53. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 50 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 60
Şekil 54. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 50 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 61
Şekil 55. 4B1 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj grafikleri 63
Şekil 56. 4B4 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj grafikleri 63
Şekil 57. 4B8 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj grafikleri 64
Şekil 58. 4B1 kodlu numuneye ait farklı deney sıcaklıklarındaki Nyquist grafiği 66
Şekil 59. 4B4 kodlu numuneye ait farklı deney sıcaklıklarındaki Nyquist grafiği 67
Şekil 60. 4B8 kodlu numuneye ait farklı deney sıcaklıklarındaki Nyquist grafiği 67
Şekil 61. EIS verileri için önerilen Randles eşdeğer devre şeması, R_s çözelti direnci, R_{DL} EÇK için şarj iletim direnci, CPE_{DL} EÇK kapasitansı, CPE_P psödokapasitans, R_P faradayik prosesler için şarj iletim direnci 68
Şekil 62. 4B1 numunesine ait farklı sıcaklıklardaki EIS verilerinin Bode grafiği ve 45° faz değişimine tekabül eden gevşeme süresi 69
Şekil 63. 4B4 numunesine ait farklı sıcaklıklardaki EIS verilerinin Bode grafiği ve 45° faz değişimine tekabül eden gevşeme süresi 70
Şekil 64. 4B8 numunesine ait farklı sıcaklıklardaki EIS verilerinin Bode grafiği ve 45° faz değişimine tekabül eden gevşeme süresi 70
Şekil 65. 4B1, 4B4 ve 4B8 numunelerinin 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş çevrimsel kararlılık testleri 71
Şekil 66. 4B1 numuneleri ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitör cihazın (a) 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki çevrimsel voltametre sonuçları, (b) 2, 3, 5, 10 mA akımlardaki şarj/deşarj davranışı 73
Şekil 67. 4B1 numuneleri ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitör cihazın 100mV/s tarama hızında ve 0-1 V aralığında gerçekleştirilmiş (a) çevrimsel kararlılığı, (b) farklı çevrimlerdeki CV eğrileri 73
Şekil 68. 4B1 numuneleri ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitör cihazına ait (a) Nyquist eğrisi ve (b) Bode grafiği 74
Şekil 69. 4B1//4B1 simetrik süperkapasitör cihazının Ragone eğrisindeki konumu 74
Şekil 70. 4B1 ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitörler ile (a) sarı ve (b) kırmızı LED'ler ile oluşturulmuş devrelerin fotoğrafları 75

Şekil 71. 4B1 ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitörler ve dijital kronometre ile oluşturulmuş elektriksel devrenin fotoğrafı 75

Ek Şekil 1. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 25 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 92

Ek Şekil 2. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 25 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 93

Ek Şekil 3. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 25 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 94

Ek Şekil 4. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 75 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 95

Ek Şekil 5. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 75 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 96

Ek Şekil 6. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 75 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 97

Ek Şekil 7. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 100 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 98

Ek Şekil 8. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 100 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 99

Ek Şekil 9. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 100 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması 100

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Geniş sıcaklık aralığında çalışabilen süperkapasitör üzerine yapılan çalışmalar 23

Tablo 2. Deneysel çalışma parametreleri ve numune kodları 24

Tablo 3. 4B1 ve 4B8 numunelerinin dokusal özellikleri 44

Tablo 4. Dunn yöntemi ile hesaplanan % kapasitif katkı oranları 62

Tablo 5. 4B1, 4B4 ve 4B8'in yüzde kolombik verimlilik değerleri 64

Tablo 6. Uydurulan eşdeğer devre elemanlarının sayısal değerleri 68

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

%	: Yüzde
°C	: Santigrad derece
μ	: Mikro
A^-	: Anyon
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
B	: Bor
BET	: Brunauer Emmet Teller
BJH	: Barrett Joyner Halenda
BSD	: Geri saçılan elektron
C	: Karbon
C^+	: Katyon
CPE	: Sabit faz elemanı
C_S	: Spesifik kapasitans
CV	: Çevrimsel voltammetre
E	: Eenrji yoğunluğu
EÇK	: Elektrik çift katman
EÇKK	: Elektrik çift katman kapasitör
EDS	: Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi
EG	: Genişletilmiş grafit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
eV	: Elektronvolt
F	: Farad
FT-IR	: Fourier dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj
GG	: Genişletilebilir grafit
h	: Saat
Hz	: Hertz
I	: Amper
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği:
Kg	: Kilogram

LED : Işık yayan diyot

M : Molarite

mm : Milimetre

MPa : Mega paskal

N : Azot

P : Güç yoğunluğu

PVP : Polivinilpirolidon

R_{CT} : Şarj iletim direnci

RMS : Ortalama karekök değeri

SE : İkincil elektron

SEM : Taramalı elektron mikroskopu

TGA : Termogravimetrik analiz

v : Tarama hızı

V : Volt

W : Watt

XPS : X-Işını fotoelektron spektroskopisi

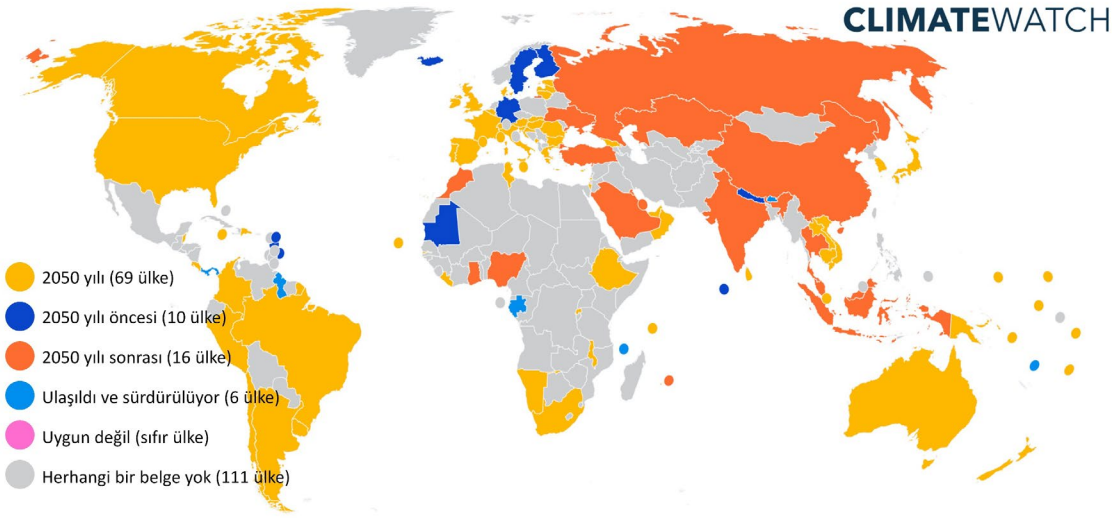
XRD : X Işını kristalografisi

1. GENEL BİLGİLER

Günümüz medeniyetlerinde meydana gelen teknolojik gelişmeler ve küresel nüfusun hızlı artışı enerjiye olan ihtiyacı sürekli arttırmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı, ciddi çevresel problemlere ve sağlık sorunlarına neden olmalarına rağmen hala enerji sektörünün en temel kaynaklarıdır. Bu yakıtların tüketimi sırasında çevreye büyük ölçekte karbondioksit, metan, azot oksit ve kloroflorokarbon gibi sera gazları salınmaktadır. Endüstrinin de hızla gelişmesiyle doğaya salınan bu sera gazlarının miktarının zamanla artacağı öngörülmektedir. Fosil yakıtların bu ölçekte kullanımına devam edilmesi insan sağlığını tehdit etmekle birlikte iklimsel değişikliklere, buzulların erimesine, deniz seviyesinin yükselmesine, ekosistemlerin bozulmasına ve canlı çeşitliliğinin azalmasına neden olacaktır. Bu bağlamda birçok ülke, sera gazı ve ilgili problemler ile ilgili yeni stratejileri ve politikalar yürütmeye başlamıştır (Curtin vd., 2019; Olabi ve Abdelkareem, 2022). Örneğin Viyana Sözleşmesi (1985) ve Montreal Protokolü (1990) ozon tabakasının incelmesine neden olan malzemelerin üretimi ve kullanımını kontrol altına almayı hedeflemektedir. 1994 yılında yürürlüğe giren ve ülkemizle beraber 196 ülkenin de taraf olduğu Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) ise, sera gazı emisyonlarının azaltılması, teknolojik iş birliği yapılması ve ormanlar gibi sera gazı yutaklarının korunmasını teşvik etmektedir. Bu sözleşme *"ortak fakat farklılaştırılmış sorumluluklar ve göreceli kabiliyetler"* ilkesi esas alınarak oluşturulmuştur. BMİDÇS'in 2020 yılına adar Kyoto Protokolü ve 2020 yılından sonra Paris Anlaşması olmak üzere iki farklı uygulama aracı vardır (URL-1).

Bir diğer güncel politika net sıfır emisyon hedefleridir. Net sıfır emisyon, yeryüzünde insan faaliyetlerinden kaynaklı olarak oluşan sera gazlarının doğal olarak emilen sera gazı miktarına eşit olmasıdır. İnsan kaynaklı emisyonların azaltılması veya mümkünse sıfıra indirilmesi ile geri kalan karbondioksitin ormanların restore edilmesi gibi doğal yollarla giderilmesi olmak üzere iki farklı yaklaşım içermektedir. Bu bağlamda 198 ülke içerisinde 69 ülke 2050, 10 ülke 2050 yılı öncesi, 16 ülke 2050 yılı sonrasını net sıfır hedefi olarak belirlemektedir. 6 ülke bu hedefe ulaşmış ve sürdürmeye devam etmektedir (Şekil 1). Ayrıca net sıfır 27 ülke tarafınca yasalaşmış, 56 ülke tarafınca politika dokümanı oluşturulmuş ve 18 ülke politik taahhüt vermiştir. Ülkemiz Türkiye Cumhuriyeti ise net sıfır emisyon hedefini 2053 yılı olarak belirlemiştir. Paris Anlaşmasına taraf olduktan sonra ulusal katkı

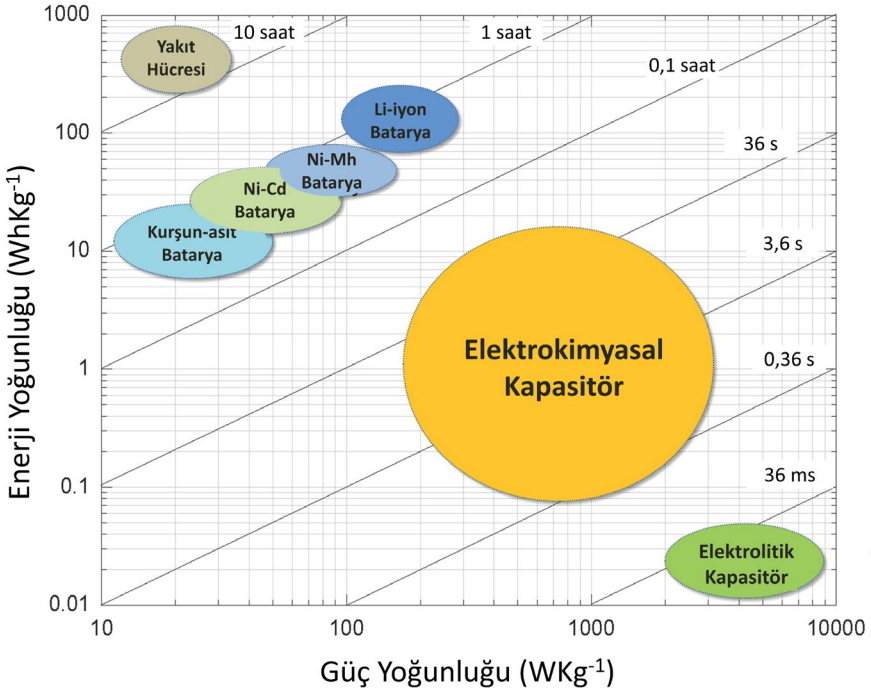
beyanatını güncelleyerek ulusal sera gazı emisyonlarını %41 oranında azaltmayı hedeflemiştir. Bu eylem planı kapsamında enerji, sanayi, atık, tarım, ulaştırma ve arazi/ormancılık olmak üzere 7 farklı sektör yer almaktadır (URL-2, URL-3).



Şekil 1. Dünya net sıfır hedefleri (URL-2)

Bu problemlere çözüm olarak güncel teknolojilerin verimliliğini iyileştirilmesi, çevreye daha az etkisi olan yeni malzemelerin geliştirilmesi ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının arttırılması gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Fakat bu yöntemlerin içerisinde fosil yakıtlardan ve oluşturdukları çevresel problemlerden kurtulmanın en ulaşılabilir yolu yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımıdır (Curtin vd., 2019; Olabi ve Abdelkareem, 2022). Rüzgâr, güneş, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları; sınırsız olmaları, sürdürülebilirlik ve çevresel etkilerinin az olması gibi birçok özellik ile ön plana çıkmaktadır. Fakat bu kaynaklar ile üretilen enerji miktarının zaman ve mekâna göre değişiklik göstermesi ve kontrol edilebilirliğinin zorluğu nedeniyle şebekelere sürekli bir enerji akışı sağlayamamaktadır. Bu durumdan dolayı enerji depolama sistemlerinin ve cihazlarının geliştirilmesi net sıfır emisyon hedeflerine ulaşılması için kritik bir öneme sahiptir (Hu vd., 2011; Ma vd., 2015). Bu bağlamda bataryalar, kapasitörler, volanlar, basınç depolama cihazları, süperkapasitörler ve süperiletken manyetik enerji depolayıcılar gibi çeşitli cihazlar geliştirilmiştir. Bütün bu sistemlerin içerisinde süperkapasitörler veya ultrakapasitörler, yüksek çevrimsel kararlılık (>1.000.000), yüksek güç yoğunluğu, geniş çalışma aralığı (-40 ile 70ºC), düşük bakım gerektirmeleri, düşük ağırlık, düşük maliyet ve basit bir mimaride olmalarıyla ön plana çıkmaktadır. Birkaç

saniyede tamamen şarj/deşarj olabilmelerinin bir sonucu olarak düşük enerji yoğunluğuna fakat yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler (Raza vd., 2018; Scibioh ve Viswanathan, 2020a; Simon ve Gogotsi, 2008; P. Wang vd., 2023). Şekil 2'de bazı önemli enerji depolama sistemlerinin enerji-güç yoğunluğu grafiği verilmiştir. Grafikte belirtilen diyagonal çizgileri karakteristik zaman olarak isimlendirilmektedir ve enerji depolayıcıların nominal güçteki çalışma sürelerini ifade etmektedir (Jang vd., 2013; S. Zhang ve Pan, 2015).



Şekil 2. Ragone grafiği. Güç yoğunluğu değeri depolanan enerjinin iletilme hızını ifade ederken, enerji yoğunluğu ise tek bir şarjda bu iletimin uzunluğunu ifade eder. Ayrıca enerjinin güç yoğunluğuna bölümü spesifik zaman çizgilerini vermektedir (S. Zhang ve Pan, 2015).

1.1. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Süperkapasitörler, akıllı sensörler, bilgisayarlar, e-kağıtlar, giyilebilir elektronikler ve telefonlar gibi düşük güç gerektiren tüketici elektroniği uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Banerjee vd., 2020).

Mekanik etkiler ile şarj olabilen piezo-süperkapasitörler insülin pompaları ve kalp pili gibi µW ile mW mertebesinde güç gerektiren uygulamalarda kullanılır. Örnek olarak akciğerlerin nefes alışverişi sırasındaki hareketi 1 W güç üretebilir ve bu güç kalp pilinin şarj olabilmesi için yeterli bir miktardır. Bir başka örnek ise yürüme esnasında yere yapılan topuk darbesi 67 W kadar bir enerji üretilir ve bu enerjinin %1'inin depolanabilmesi bile

medikal ve giyilebilir cihazlar için yeterli olabilmektedir (N. Chodankar vd., 2021; Qi ve McAlpine, 2010).

Ulaşım sektöründe rejeneratif frenleme sistemleri enerji tüketimini düşürmekle birlikte, meydana gelen CO_2 ve NO_x gibi emisyonları azaltılmasında aktif bir rol almaktadırlar (Şahin vd., 2022). Örneğin Lamborghini Sián modelinde lityum iyon süperkapasitörlerin kullanılmasıyla, bataryalara göre daha hafif ve üç kat daha performanslı bir sistem geliştirilmiş, ısınma problemi çözülmüş ve şarj/deşarj çevrimleri boyunca üstün verimlilik kararlılığı sağlanmıştır (URL-4). Hibrit araçların yanı sıra günümüzde tamamen süperkapasitörler ile çalışan çeşitli araçlar da üretilmektedir. Örneğin 2001 yılında Almanya'da ilk kez *Ultracap Bus* isimli ve her bir ulaşım döngüsünde 3-4 dakika gibi kısa bir sürede şarj olabilen otobüsler test edilmiştir (Şahin vd., 2022). Awoi tarafından geliştirilen troleybüslerdede $Ni(OH)_2$-AC esaslı hibrit süperkapasitörler kullanılarak 90 saniye şarj ile ortalama 22 ve maksimum 44,8 km/s hız ile 7,9 km yol kat edilmiştir (Muzaffar vd., 2019).

Rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerjilerin süreklilik arz etmeyişi üretilen enerjinin depolanmasına ihtiyaç doğurmaktadır. Güneş panelleri ile gündüz üretilen enerji süperkapasitörlerde depolanarak, gece koşullarında sisteme hala güç sağlayabilmektedir. Benzer şekilde rüzgar türbinleri ile üretilen enerji de depolanarak rüzgarsız koşullarda şebekelere enerji sunabilmelerinin yanında bu tür sistemlerin güvenli bir şekilde çalışmalarını da sağlamaktadır (Banerjee vd., 2020). Örneğin 10 MW güç üreten bir rüzgâr türbinin kanatları 70 metreden uzun olabilmektedir. Bu devasa yapıların güvensiz rüzgâr ve arıza gibi durumlarda kontrol edilmesi gerekmektedir. Pitch kontrol üniteleri rotor kanatları kontrol ederek türbinin güç çıkışını kontrol eder. Endüstride kullanılan bu sistemlerde uzun bir süre boyunca ağır bakım gerektiren ve arıza durumunda tamirleri zor olan hidrolik veya kurşun-asit batarya sistemler kullanılmaktadır. Süperkapasitörler 15 yıldan daha uzun bir süre boyunca bakım gerektirmemeleri, milisaniye mertebesinde hızlı reaksiyon süreleri ile %100 güvenilir çözümler sunarak katastrofik mühendislik felaketlerinin de önüne geçebilmektedir (URL-5).

Süperkapasitörler askeri uygulamalarda radar antenleri, atış kontrol sistemleri elektromanyetik dalga silahları, füzeler ve torpidolar gibi yüksek spesifik güç gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanırlar. Havacılık uygulamalarında ise helikopterlerin kara kutuları, acil çıkış kapıları, antenler ve uydular gibi uygulamalarda yer alırlar (Dubal vd., 2016; Muzaffar vd., 2019).

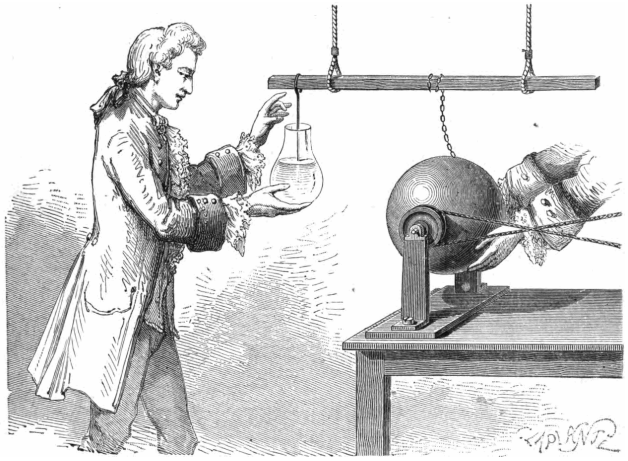
Endüstride liman ve inşaat vinçleri, forklift, ekskavatör, hafriyat araçları ve ayırma taşıyıcıları gibi yüksek güç gerektiren uygulamalarda süperkapasitörler hidrolik ve batarya esaslı güç aktarma sistemlerin yerine alternatif olabilmektedir (Burke ve Zhao, 2021).

1.2. Süperkapasitörlerin Teknolojik Gelişim Süreci

Felsefenin ve bilimin öncüsü olarak bilinen Miletli Thales, kehribarı bir bezle ovaladığında manyetik partikül etkileşimini gözlemlemiş ve elektrik yüklerini keşfetmiştir. O zamandan beri iletken olmayan iki malzemenin etkileşimiyle statik yük oluşturma olgusu triboelektrik etkinin göstergesi olarak ele alınmaktadır (Yu vd., 2013).

Enerji depolama sistemlerinin ilk kez başarılı bir şekilde ortaya koyulduğu zamanlar, Benjamin Franklin'in 1740'lı yıllarda elektrik konusu üzerinde yürüttüğü ilk bilimsel çalışma ile aynı zamana denk gelmektedir. Fakat sanılanın aksine, insanlar yüzyıllar önce bu tür sistemlerde uzmanlaşmışlardır. Antik Hindu metinlerinde enerjinin depolanabileceğine dair çeşitli yöntemlerden bahsedilmiştir. Sage Agastya'nın günümüzden yaklaşık 170.000 yıl önce yazdığına inanılan *Agastya Samhita* isimli kitabında elektro-kaplama proseslerinden, hidrojen balonlarından ve kuru elektrik hücrelerinden (1,138 V ve 23 mA) bahsedilmektedir. Bu kitapta ayrıca bakır sülfat ve ıslak talaş ile kaplı bir çömleğin civa amalgamlı çinko levhalar ile temas ettirildiğinde *Mitra-Varuna* adı verilen bir enerjinin ortaya çıktığı ve bu enerjinin suyu parçalayarak oksijen ve hidrojen oluşturabileceği belirtilmiştir (Dutta vd., 2023). Buna rağmen pil kavramı ilk kez 1748 yılında Benjamin Franklin tarafından literatüre kazandırılmıştır.

Elektrostatik ve elektrokimyanın yıllar sonra daha iyi anlaşılması köndansatörlerin (kapasitör) icadına yol açmıştır. Hollandalı bir bilim adamı olan Pieter van Musschenbroek (Leyden Üniversitesi, 1746) ve Alman din adamı Ewald Georg von Kleist (Cammin, 1745) yaptıkları çalışmalarda birbirinden bağımsız olarak icat ettikleri Leyden kavanozu (Şekil 3) genellikle kapasitör teknolojisinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Leyden kavanozu temel olarak iç ve dış tarafı metal folyolar ile kaplı bir kavanozun içerisindeki suya daldırılmış metal bir zincirden oluşmaktadır. Burada metal levhalar elektrot olarak çalışırken aralarında bulunan cam dielektrik malzeme olarak görev yapmaktadır. Elektrostatik jeneratöre bağlı olan metal zincir ise statik elektrik üreten bir kaynağa bağlıdır ve bu kapasitörün şarj olmasını sağlamaktadır (Dummer, 1983; Ho vd., 2010).



Şekil 3. Leyden kavanozunun icadı (Privat-Deschanel, 2011).

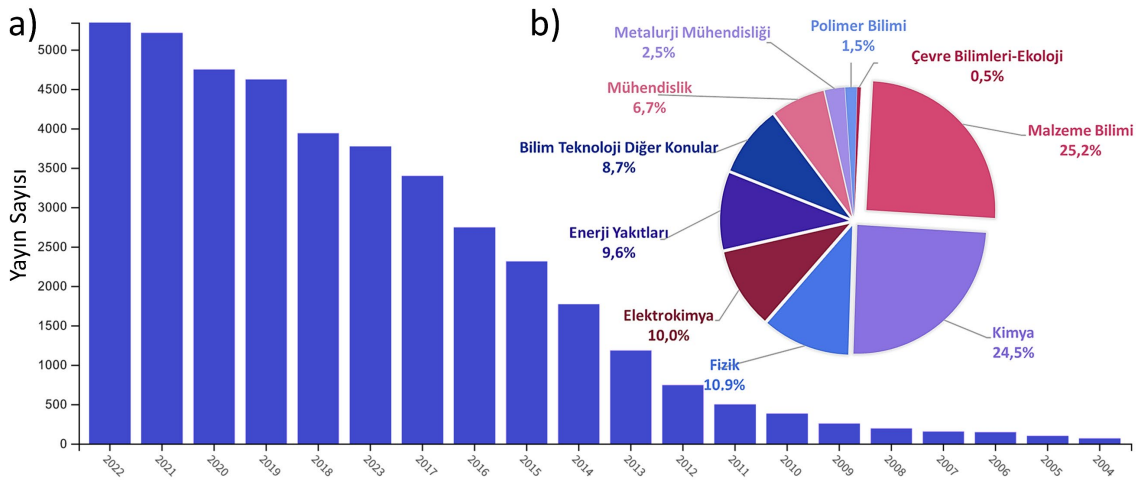
1853 yılına gelindiğinde Hermann von Helmholtz, koloidal çözeltiler kullanarak statik elektriğin davranışını incelemiş ve ilk defa şarj depolama mekanizmalarını açıklamaya çalışmıştır. Bu çalışmasının sonucunda elektrik çift katman (EÇK) teorisini öne sürmüştür. Bu teoriden yola çıkarak yirminci yüzyılın başlarında Gouy, Chapman, Stern ve Grahame gibi birçok bilim adamı elektrot-elektrolit arayüzeyindeki iyonların davranışlarını açıklamaya çalışan bazı modeller ve teoriler öne sürmüştür (Dutta vd., 2023; Sinha ve Kar, 2020).

1954 yılında ise H. I. Becker (General Electric) gözenekli karbon elektrotlardan ve sulu elektrolitten oluşan ilk elektrokimyasal kapasitörün patentini almıştır. Fakat düşük potansiyel aralığı nedeniyle ticarileşmemiştir. Robert Rightmire (1969, SOHIO) icat ettiği elektrokimyasal kapasitörde susuz elektrolitler kullanmış ve çok yüksek potansiyel aralığa (3.4-4V) ulaşmıştır. Bu çalışmanın 1978 yılında patenti alınmış ve Nippon Elektrik Şirketi (Japonya) tarafından "Süperkapasitör" ismiyle ticarileştirilmiştir (Dubal vd., 2016; Sinha ve Kar, 2020).

RuO_2'in elektrot malzemesi olarak keşfedilmesiyle enerji depolama literatürüne yeni bir sınıf malzemeler dahil edilmiştir. Psödokapsitif olarak nitelendirilen bu malzemeler faradayik reaksiyonlar ile yük depolamasına rağmen, kapasitif davranış sergilemektedir (Sinha ve Kar, 2020).

Pinnacle Araştırma Enstitüsü (PRI) tarafında 1980 yılında yürütülen bir projede gözenekli karbonla beraber rutenyum ve tantal oksit kullanılarak yüksek performansa sahip kapasitörler geliştirilmiş ve bu kapasitörler ultrakapasitör olarak isimlendirilmiştir. Elektrot malzemelerinin yüksek maliyeti nedeniyle ticarileşmemiş olmasına rağmen askeri

uygulamalarda kullanılmıştır. Daha sonra Maxwell Technologies ve ABD Enerji Bakanlığı iş birliğiyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörlerin geliştirilmesi amacıyla bir proje başlatılmış ve spesifik uygulama alanlarının ihtiyaçlarını karşılayabilecek çeşitli cihazlar geliştirmişlerdir (Dutta vd., 2023; Sinha ve Kar, 2020). Özellikle 2000 yılından sonra daha iyi enerji depolama teknolojilerine olan talep nedeniyle süperkapasitörler konusu üzerinde yapılan araştırmalar önem kazanmıştır (Şekil 4). Bu bağlamda piezoelektrik süperkapasitörler, foto-süperkapasitörler, elektrokromik süperkapasitörler, metal-iyon hibrit süperkapasitörler, şekil bellekli süperkapastörler ve mikro süperkapasitörler gibi çeşitli cihazlar geliştirilmiştir (F. Wang vd., 2017).



Şekil 4. Web of Science üzerinden "*supercapacitor*" anahtar kelimesi kullanılarak elde edilen verilere göre son 20 yılda yapılan bilimsel araştırmaların sayısının (a) yıllara göre ve (b) farklı disiplinlere göre dağılımı.

1.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre elektrik çift katman süperkapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olmak üzere üç farklı grupta incelebilmektedir.

1.3.1. Elektrik Çift Katman Kapasitörler

Elektrik çift katmanlı kapasitörler (EÇKK), son zamanlarda sahip oldukları yüksek çevrim kararlılığı, yüksek güç yoğunluğu ve uzun süre bakım gerektirmemeleri nedeniyle birçok bilim insanının dikkatini çekmektedir. Enerji yoğunlukları geleneksel kapasitörler ve

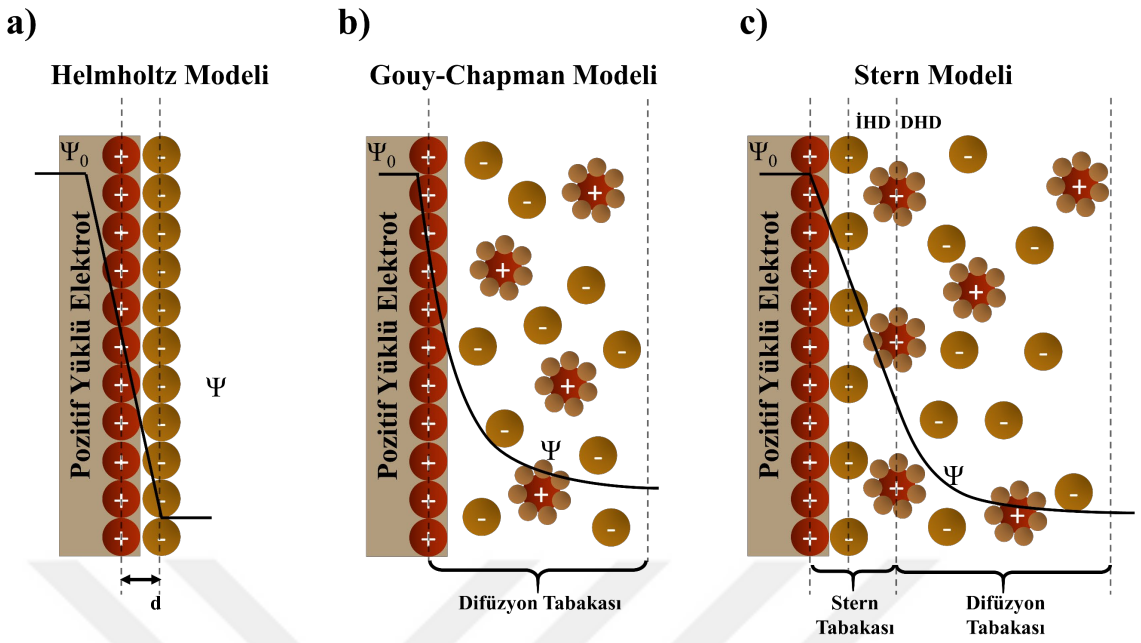
bataryalar arasında kalmakla birlikte, sadece endüstriyel uygulamalarda değil tüketici elektroniklerinde de önemli bir rol almaktadırlar. Özellikle bakım yapmanın zor olduğu açık denizler ve yüksek dağlar gibi ortamlarda yaygınca kullanılmaktadır. EÇKK'ların yaygın bir biçimde kullanılmasını kısıtlayan en temel etken düşük enerji yoğunluğuna sahip olmalarıdır (Kiamahalleh vd., 2012; M. Zhou vd., 2020).

EÇKK elektrik enerjisini iyonların elektrot yüzeyindeki adsorbsiyonu ile depolamaktadır. Şarj ve deşarj boyunca elektrot ve elektrolit arayüzeyinde yük transferi gerçekleşmediğinden malzemelerde herhangi bir kimyasal reaksiyon veya kompozisyon değişikliği gerçekleşmez. Bu prosesler, Faradayik olmayan prosesler olarak isimlendirilmektedir. Bu yüzden EÇK ile enerji depolama yüksek derecede tersinir özellik göstermektedir ve bir milyonun üzerinde uzun çevrimsel kararlılık sergilemektedir. Bunun yanında adsorbsiyon ve desorbsiyon prosesleri tamamen fiziksel olduğundan 1-30 s mertebesine çok hızlı şarj olmaktadırlar. EÇK bir yüzey olgusu olduğundan yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemeler daha yüksek kapasitans sergilemektedir. Fakat bu durum elektrolitik iyonların erişebileceği yüzey alanı ile kısıtlı kalmaktadır. Ek olarak, gözenek boyutu ve dağılımı, elektriksel iletkenlik, yüzey fonksiyonelliği de EÇK malzemelerde performansı etkileyen temel faktörlerdendir. Bu bağamda özellikle karbon esaslı malzemeler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Kiamahalleh vd., 2012; Schmickler, 2014; L. L. Zhang ve Zhao, 2009). Elektrot yüzeyleri $S1$ ve $S2$, katyonlar C^+ ve anyonlar A^- olarak tanımlandığında şarj ve deşarj prosesleri sırasıyla Denklem 1 ve Denklem 2'deki gibi tanımlanabilir (Sinha ve Kar, 2020).

$$S1 + S2 + A^- + C^+ \xrightarrow{şarj} S1^+||A^- + S1^-||C^+ \quad (1)$$

$$S1^+||A^- + S1^-||C^+ \xrightarrow{deşarj} S1 + S2 + A^- + C^+ \quad (2)$$

Teknolojinin gelişmesiyle beraber EÇK oluşumunda arayüzey yapısını daha detaylı açıklayan ve zamanla daha fazla faktörü içerisinde barındıran çeşitli teoriler ve modeller geliştirilmiştir. Şekil 5'de Helmholtz, Gouy-Chapman ve Stern tarafından öne sürülen erken dönem modellerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5. Elektrik çift katman teorisi için öne sürülmüş modeller, (a) Helmholtz çift katman modeli, (b) Gouy-Chapman difüzyon modeli, (c) Stern Modeli ((González vd., 2016; Tyagi ve Gupta, 2015) referanslarından uyarlanmıştır)

1.3.1.1. Helmholtz Modeli

1853 yılında Helmholtz tarafından öne sürülen bu teori, çift katman oluşumu sırasında oluşan mekânsal yük dağılımını açıklamaktadır. Bu modelde şarj edilmiş bir elektrotun aynı miktarda ve zıt işaretli elektrolitik iyonlar çekerek nötr hale geldiğini ve bu iyonların elektrot yüzeyine rijit bir şekilde bağlandığını ifade etmektedir. Ayrıca Şekil 5a'dan görülebileceği gibi elektrostatik potansiyelin (Ψ) lineer olarak değiştiğini öne sürmektedir. Burada, elektrolit içerisindeki iyonların elektrot yüzeyine yaklaşabileceği en yakın mesafe iyonik yarıçap (d) kadardır. Mesafeye bağlı olmadığı kabul edilen bağıl geçirgenlik katsayısı ε_r ve vakum geçirgenliği ε_0 olarak ifade edilirse kapasitans Denklem 3 ile ifade edilebilir. Burada kapasitans ($C_{d,H}$) elektrota uygulanan potansiyelin miktarından ve çözelti konsantrasyonundan bağımsızdır (Dourado, 2022; Scibioh ve Viswanathan, 2020b; Sinha ve Kar, 2020).

$$C_{d,H} = \frac{\varepsilon_r \, \varepsilon_0}{d} \tag{3}$$

Bu model arayüzey durumunun açıklanmasının temeli olsa da çözelti içerisindeki iyonların difüzyonunu, çözelti derişimini ve solvent dipol moment etkileşimi gibi bazı önemli parametrelerinin etkisini göz ardı etmektedir (Dourado, 2022; Scibioh ve Viswanathan, 2020b).

1.3.1.2. Gouy-Champan (Difüzyon) Modeli

Bu modelde Helmholtz'un aksine elektolitik iyonların elektrot yüzeyinde rijit bir tabaka oluşturmadığını, elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça derişimi azalan bir karşıt yüklü iyon bulutundan oluştuğunu öne sürmektedir (Şekil 5b). Bu olgu difüzyon çift katmanı olarak isimlendirilmektedir. Oluşan difüzyon tabakasının kalınlığı çözelti konsantrasyonunun ve iyon değerliğinin artmasıyla azalmaktadır. Ayrıca bu modelin temel dayanağı elektrot ile elektrostatik olarak etkileşimde bulunan iyonların aynı zamanda bütün elektrolitin derişim homojenizasyonunu sağlayan rastgele termal hareketlere maruz kaldığıdır. Bu modelde Boltzmann eşitliği (Denklem 4) her iki etkeni de göz önünde bulundurarak elektrolitik iyon dağılımını elektrota olan mesafenin bir fonksiyonu olarak açıklayabilmektedir. Burada Φ_x elektrota x mesafesi uzaklığındaki potansiyeli, z_i iyonların yük miktarını ve $c_{b,i}$ çözelti konsantrasyonu ($F\Phi_x$) ve termal enerjiye bağlıdır (RT) (Eliaz ve Gileadi, 2019; Scibioh ve Viswanathan, 2020b).

$$c_i(x) = c_{b,i}\, exp\left(-\frac{z_i F}{RT}\Phi_x\right) \tag{4}$$

Bu denklem çözeltideki iyonların ortalama aktivitelerinin iyonik gücün bir fonksiyonu olarak veren Debye-Hückel denklemine benzemektedir. Fakat Debye-Hückel modeli, difüzyon modelinden 10 yıl sonra yayınlanmıştır.

1.3.1.3. Stern Modeli

Otto Stern tarafından 1924 yılında oluşturulan bu modelde hem Helmholtz hem de Gouy-Chapman modelinde bahsedilen olguların her ikisinin geçerli olduğunu ve eş zamanlı olarak gerçekleştiğini öne sürülmektedir. Aynı zamanda bu model teorik ve deneysel sonuçlar arasında iyi tutarlılık sergilemektedir. Sonlu boyuta sahip olan iyonların elektrot yüzeyine iyonik yarıçapları kadar bir mesafeye kadar yaklaşabilmektedir. Fakat bu mesafe aynı zamanda iyonların solvent içerisindeki çözünmesine bağlıdır çünkü bu durumda iyonik yarıçap artmaktadır. İyonların elektrot yüzeyinde spesifik olarak adsorbe edilmesiyle

meydana gelen ilk tabaka iç Helmholtz düzlemi (İHD) olarak isimlendirilmektedir. Çözünmüş iyonlar ise elektrot yüzeyine İHD'ne kadar yaklaşabilmektedir. Bu çözünmüş iyonların oluşturduğu düzleme ise dış Helmholtz düzlemidir (DHD) (Eliaz ve Gileadi, 2019; Scibioh ve Viswanathan, 2020b; Tyagi ve Gupta, 2015).

Çözünmüş iyonlar elektrot ile uzun mesafeleri elektrostatik kuvvetler ile etkileşime girmektedir. Bu kuvvetler iyonların kimyasal özelliklerine bağlı olmadığından spesifik olarak adsorbe edilmemiş iyonlar olarak isimlendirilmektedir. Stern modeli ile ortaya çıkan diferansiyel kapasitans Denklem 5'deki gibi ifade edilebilmektedir. Bu denklemde d elektrot ile DHD arasındaki mesafeyi ve Φ_2 DHD'nin potansiyelini ifade etmektedir. Ayrıca bu denklem birbirine seri bağlı iki kapasitör olarak da tanımlanabilmektedir (Denklem 6) (Eliaz ve Gileadi, 2019; Tyagi ve Gupta, 2015).

$$\frac{1}{C_S} = \frac{d}{\varepsilon_r\, \varepsilon_0} + \frac{1}{\left(2\varepsilon_r \frac{\varepsilon_0 z^2}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cosh\left(\frac{ze\Phi_2}{2kT}\right)} \tag{5}$$

$$\frac{1}{C_{Stern}} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{Gouy-Chapman}} \tag{6}$$

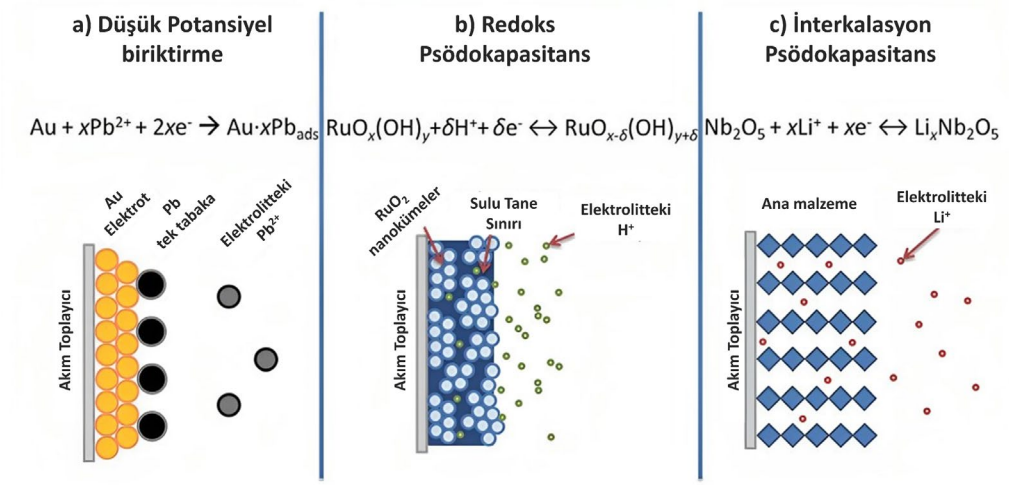
Çözelti konsantrasyonunun veya uygulanan potansiyelin yüksek olması durumunda oldukça kompakt bir Helmholtz tabakası oluşmaktadır ve Helmholtz kapasitansı difüzyon kapasitansına karşı baksın olmaktadır. Seyreltik çözeltilerde veya düşük elektrot potansiyeli durumlarında ise gevşek bir kompakt tabaka oluşmakta ve Gouy-Chapman kapasitansı Helmholtz kapasitansına karşı baskın olmaktadır (Tyagi ve Gupta, 2015).

1.3.2. Psödokapasitörler

Pseudo öneki Yunanca *pseudes* kelimesinden türemiş olup Türkçede sahte, sözde veya asılsız anlamına gelmektedir. Bu yüzden psödokapasitans terimi ideal olarak kapasitif davranış gösteren ancak gerçekte bataryalarda olduğu gibi elektrot/elektrolit arayüzeyindeki elektron transferiyle meydana gelen elektrokimyasal bir mekanizmayı tanımlamaktadır (Fleischmann vd., 2020). Bu yük transferi faradayik prosesler olarak tanımlan hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları ile meydana gelmektedir. Kapasitans ise şarj kabulü (Δq) ve

potansiyeldeki değişim (ΔV) arasındaki termodinamik nedenlerden meydana gelebilecek özel ilişki nedeniyle ortaya çıkmaktadır ve dq/dV türevine eşittir (Brousse vd., 2015).

Conway, kapasitif elektrokimyasal davranış gösterebilecek faradayik mekanizmaları, düşük potansiyel biriktirme, redoks psödokapasitans ve interkalasyon psödokapasitans olmak üzere üç farklı gruba ayırmaktadır. Düşük potansiyel birikimi metal iyonlarının kendi redoks potansiyellerinin üzerinde başka bir metalin yüzeyinde adsorplanarak tek bir tabaka oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Altın elektrot üzerinde kurşun tek tabakanın oluşması bu durumun klasik bir örneğidir (Şekil 6a). Redoks psödokapasitans ise iyonların elektrot yüzeyinde veya yakınında elektrokimyasal olarak adsorplanmasıyla beraberinde gelen faradayik şarj transferinin gerçekleşmesi ile oluşmaktadır (Şekil 6b). İnterkalasyon ise iyonların redoks aktif elektrot malzemesinde kristalografik faz değişimi olmaksızın tünellemesi veya tabakaların arasına girip faradayik şarj transferi oluşturması ile gerçekleşmekledir (Şekil 6c) (Conway vd., 1997).



Şekil 6. Psödokapasitansa neden olan farklı tersinir redoks mekanizmaları; (a) düşük potansiyel biriktirme, (b) redoks psödokapastans ve (c) interkalasyon psödokapasitans (Augustyn vd., 2014).

Bu olgular farkı fiziksel prosesler ve malzemelerden kaynaklanmaktadır (Augustyn vd., 2014). Elektrokimyasal davranışlarındaki benzerlik ise ayrıca Nernst denklemi (7) ile de tanımlanabilmektedir. Burada E potansiyeli, R ideal gaz sabitini (8,314 J/molK), T sıcaklığı, n elektron sayısını, F Faraday sabitini (96.485 $Cmol^{-1}$) ve X ise yüzey veya iç yapının kısmi kapsamını ifade etmektedir. E ve X'in birbirine göre lineer olarak değiştiği durumlarda spesifik kapasitans (C_s, Fg^{-1}) Denklem 8'deki gibi tanımlanabilir. Formüldeki m sabiti aktif malzemenin moleküler ağırlığıdır (Augustyn vd., 2014).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \quad (7)$$

$$C_s = \left(\frac{nF}{m}\right)\frac{X}{E} \quad (8)$$

Tipik olarak RuO_2, IrO_x MnO_2 Nb_2O_5 ve TiO_2 gibi malzemeler çokça araştırılmış ve psödokapasitansın temel bilgisini ortaya koymuştur. Gelişen teknolojiyle beraber geçiş metallerinin oksitleri, hidroksitleri ve karbonatları, MXeneler, perovskit oksitler, kalkojenitler ve metal-organik çerçeve esaslı malzemeler hızlı bir şekilde geliştirilmekte ve literatüre kazandırılmaktadır (Bhojane, 2022).

1.3.3. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörler hem batarya tipi hem de kapasitif özellik gösteren elektrotların bir arada kullanıldığı mimariler ile oluşturulmaktadır.

Batarya tipi veya psödokapasitans elektrotlar enerjiyi faradayik prosesler ile depolayarak devreye yüksek enerji yoğunluğu sağlamasına rağmen düşük çevrimsel kararlılığa neden olmaktadır. Faradayik olmayan prosesler ile (EÇK) enerjiyi depolayan karşıt elektrot ise yüksek çevrimsel kararlılık ile beraber, devrede meydana gelen potansiyel değişimlere hızlı cevap verdiğinden cihazın güç yoğunluğunu geliştirmektedir.

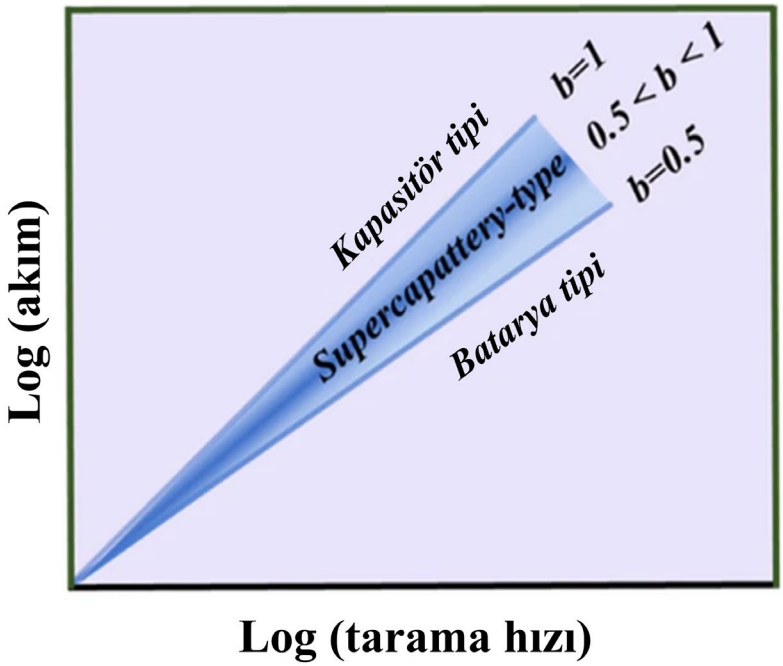
Hibrit süperkapasitörler farklı malzemelere ve elektrot konfigürasyonlarına göre asimetrik, kompozit ve batarya tipi olarak üç sınıfta ayrılmaktadır. Kompozit elektrotlar karbon esaslı malzemeler ile birlikte psödokapasitif özellik sergileyen iletken polimerler veya metal oksitlerin bir arada bulunduğu sistemlerdir. Batarya tipi hibritler ise temel olarak asimetrik süperkapasitör olup, bir tarafta süperkapasitör ve diğer tarafta batarya aktif malzemeleri içeren elektrotlardan oluşmaktadır. Bu konfigürasyon ile hem batarya hem de süperkapasitör özellikleri tek bir hücrede elde edilmektedir.

Ayıca her malzeme farklı elektrokimyasal kinetiklere sahiptir ve bu kinetikler Denklem 9 ile tanımlanabilir (H. Liu vd., 2020; Muzaffar vd., 2019).

$$i = Cv^b \quad (9)$$

Burada v çevrimsel voltametredeki tarama hızını ve i akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Batarya tipi özellik gösteren elektrotlarda b değeri difüzyon kontrollü

elektrokimyasal davranışlarından dolayı 0,5 iken, yüzey kontrollü kapasitif davranış sergileyen elektrotlarda ise 1'e yaklaşmaktadır (Şekil 7) (H. Liu vd., 2020).



Şekil 7. Enerji depolama türünün b değerine göre değişiminin şematik gösterimi (Iqbal vd., 2020).

Dunn metodu, batarya veya süperkapasitör elektrotlarda depolanan enerjinin kapasitif ve difüzyon katkısının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntem elektrokimyasal hücrelerde genellikle çevrimsel voltametre (Bölüm 1.4.1) gibi zamanın bir fonksiyonu olarak akım cevabı oluşturan teknikleri içermektedir. Sabit bir potansiyelde çevrimsel voltametre verilerinden okunan değer Denklem 10'daki gibi tanımlanabilir. Bu denklemde $k_1 v$ kapasitif akımı ve $k_2 v^{1/2}$ difüzyon akımını ifade etmektedir.

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (10)$$

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (11)$$

Denklemin her iki tarafının $v^{1/2}$ bölünmesi durumunda Denklem 11 elde edilir. Çevrimsel voltametre eğrilerinde farklı tarama hızlarında oluşan akım cevabının kullanılarak çizilebilecek olan $\frac{i(V)}{v^{1/2}}$ - $v^{1/2}$ grafiğindeki değerlerin lineer regresyonu ile k_1 (eğim) ve k_2

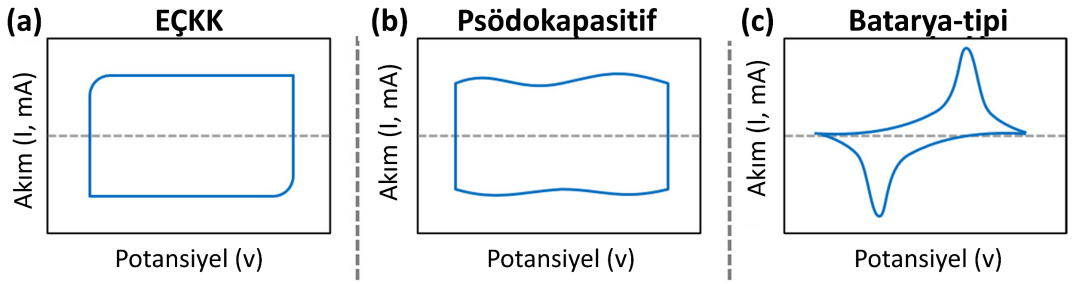
(kesişim) noktaları belirlenir. Buradan yola çıkarak belirli bir V potansiyeli ve v tarama hızında kapasitif ve difüzyon proseslerinin oluşturduğu yük miktarı ayrı ayrı hesaplanabilmektedir. Bu işlemin farklı potansiyellerde tekrarlanması sonucunda sadece kapasitif veya difüzyon akımlarının oluşturduğu CV eğrileri çizilebilmektedir (J. Wang vd., 2007; Zhao vd., 2023).

1.4. Elektrokimyasal Karakterizasyonu Teknikleri

1.4.1. Çevrimsel Voltametre

Çevrimsel voltametre (CV) elektrokimyasal tekniklerde yaygın olarak kullanılan ve sistemlerin hem termodinamik hem de kinetik davranışı hakkında bilgi veren bir tekniktir. Gelişmiş potansiyometrik ve voltametrik yöntem olmakla beraber elektrokimyasal analizlerde ayırt edici özellikleri ortaya koyar (S. Sharma ve Chand, 2023). İkili elektrot sistemlerinde anot ve katot arasında, üçlü elektrot sisteminde ise referans elektrot ve çalışma elektrotu arasında zamana göre periyodik ve lineer olarak değişen elektrik potansiyeli uygulanarak elektrik akımında meydana gelen değişim ölçülür. Potansiyele bağlı olarak elektrik akımında meydana gelen değişimin grafiği (i-V) çevrimsel voltamogram olarak isimlendirilir. Test sırasında potansiyelin değişimin hızı tarama hızı (v, mV/s) ve potansiyel değişimin gerçekleştirildiği aralık çalışma gerilimi veya potansiyel aralık olarak tanımlanır (Bograchev vd., 2023; Scibioh ve Viswanathan, 2020c).

CV grafiğinin şekline bakılarak EÇKK, psödokpasitif ve batarya-tipi davranışlar birbirinden ayırt edilebilir (Şekil 8). EÇKK'ler için bu grafik dikdörtgen şeklindedir. Eğer tarama hızının artmasıyla anodik tepe noktasının pozitif ve katodik tepe noktasının negatife doğru bir kayma eğilimi göstermediği durumlarda elektrot üstün kapasitif özellik sergilemektedir. Psödokapasitif malzemelerde ise bazı büküm noktalarına sahip dikdörtgen bir şekil oluşur. Batarya tipi malzemelerde ise CV eğrisi redoks tepe noktalarına sahiptir (Bograchev vd., 2023; Y. Jiang ve Liu, 2019; S. Sharma ve Chand, 2023).



Şekil 8. (a) EÇKK (b) Psödokapasitif ve (c) batarya tipi malzemelerin karakteristik CV eğrileri (Y. Jiang ve Liu, 2019).

CV eğrilerinden faydalanılarak test edilen elektrotların spesifik kapasitansı (C_S, F/g) Denklem 12 ile hesaplanabilir. Burada m elektrot üzerindeki aktif malzemenin toplam ağırlığı (gram), ΔV potansiyel aralık, v tarama hızı (V/s) ve integral ise CV eğrisinin kapladığı alanını ifade etmektedir (S. Sharma ve Chand, 2023).

$$C_s = \frac{1}{2\,m\,v\,\Delta V}\int_{V_0}^{V} I(V)dV \tag{12}$$

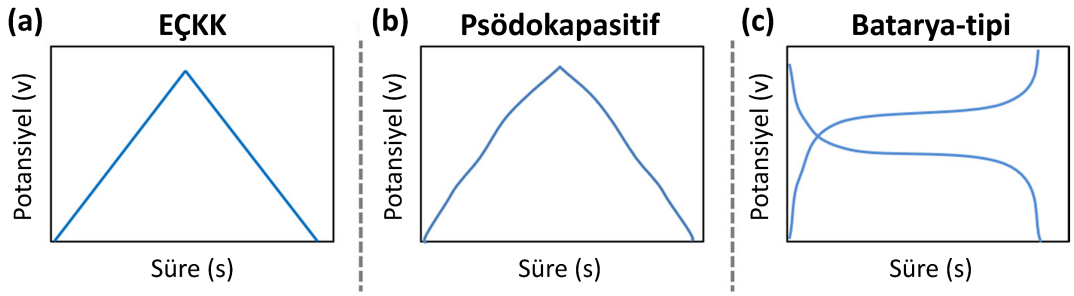
1.4.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testi bataryalar, kondansatörler ve süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemlerini ve malzemelerini karakterize etmek için kullanılan bir başka yöntemdir. Bu yöntemde elektrokimyasal bir sistemi veya malzemeleri belirlenen potansiyel sınırları içerisinde şarj ve deşarj etmek için pozitif veya negatif akım uygulanır ve potansiyel ölçülür. Bu test yöntemi çevrimsel olarak da uygulanabilir. GCD eğrileri kapasitif cevabın değerlendirilmesinde, tersinir faradayik reaksiyonların belirlenmesinde ve kapasitans (Denklem 13), enerji yoğunluğu (Denklem 14), ve güç yoğunluğu (Denklem 15), gibi özelliklerin hesaplanabilmesinde kullanılmaktadır (Licht vd., 2020).

$$G_{CD} = \frac{2I_m}{V^2}\int_{V^-}^{V^+} V dt = \frac{Ix\Delta t}{\Delta V x m} \tag{13}$$

$$E = \frac{1}{2}C_s(\Delta V)^2 \tag{14}$$

$$P = \frac{Ix(\Delta V)}{m} \tag{15}$$



Şekil 9. (a) EÇKK, (b) Psödokapasitif ve (c) batarya tipi malzemelerin karakteristik şarj/deşarj eğrileri (Y. Jiang ve Liu, 2019).

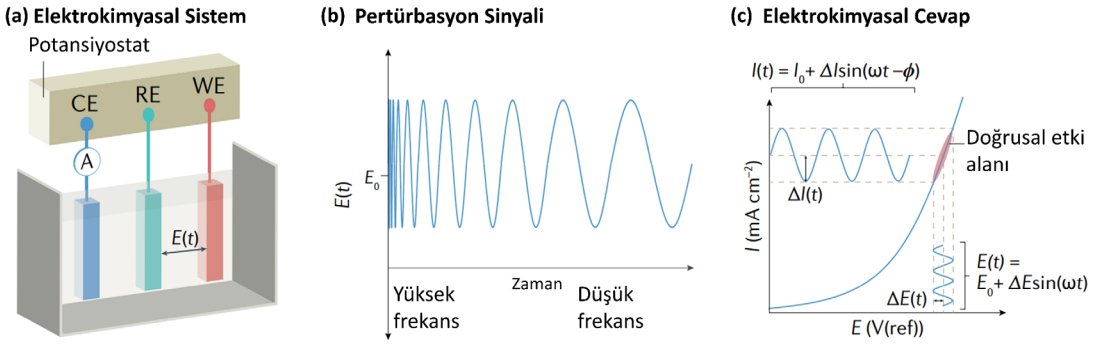
1.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Mekanistik açıdan incelendiğinde elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar, kütle taşınımı, yük transferi ve adsorbsiyon gibi farklı hızlarda gerçekleşen çok adımlı proseslere ayrılabilmektedir. Her bir adım farklı zaman dilimlerinde gerçekleşir. Bu yüzden zamana bağlı olan elektrokimyasal mekanizmaların incelenmesinde ve değerlendirilmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi geçici (transient) tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Temel olarak bu teknikte belirlenen frekansa bağlı olarak akım veya potansiyelin tepkisi incelenmektedir. Bu teknik süperkapasitörlerde, bataryalarda, metal ve alaşımların korozyonunda ve elektrokimyasal biyo-sensörlerin analiz edilmesinde yaygınca kullanılmaktadır (S. Wang vd., 2021).

EIS doğrusal ve zamana bağlı olarak değişmeyen sistemlerin analiz edilmesinde yaygınca kullanılan bir transfer fonksiyonu ölçümüdür. Elektrokimyasal sistemlerde bu yöntemin kullanılmasının zorluğu test süresi boyunca sistemin durağan (stationary) halde olması gereksinimidir. EIS elektrokimyasal sistemin uyarılması için düşük genliğe sahip potansiyel veya periyodik pertürbasyona sahip akımın farklı frekanslarda uygulanmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 10). Uygulanan pertürbasyon, akım veya potansiyelde meydana getirdiği cevap ölçüldüğünde, elektrokimyasal sistemin empedansını veren transfer fonksiyonu hesaplanabilir (Denklem 16). Burada ω açısal frekans (Hertz), Φ giriş ve çıkış sinyalleri arasındaki faz değişimi ve j ise imajiner sayıyı ($\sqrt{-1}$) ifade eder. $\tilde{V}$ ve $\tilde{I}$ ise sinüzoidal fonksiyonun genliğini ve fazını ifade eden fazörlerdir. Elektrokimyasal empedans Denklem 16'de belirtildiği gibi bir karmaşık sayı olarak ifade edilir. Gerçek değer Z_r

frekansa bağlı olan direnci ve sanal kısım Z_j ise frekansa bağlı reaktansı ifade eder. Bu iki değer IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) adlandırılmasına göre sırasıyla Z' ve Z''olarak belirtilir (S. Wang vd., 2021).

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} = \left|\frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)}\right| (\cos \Phi(\omega) + j \sin \Phi\ (\omega)) = Z_r + jZ_j \tag{16}$$



Şekil 10. (a) Üç-elektrot düzeninin şematik olarak gösterimi, (b) pertürbasyon sinyalinin zamana göre frekansında meydana gelen değişim, (c) bu sinyalin elektrokimyasal sistemlerde oluşturduğu cevabın akım/potansiyel (S. Wang vd., 2021).

Kramers-Kronig dönüşümlerinden faydalanarak EIS sonucunda elde edilen empedans verileri doğrulanabilir. Empedansın imajiner kısmı reel kısımdan Denklem 17 kullanılarak hesaplanabilir. Empedansın yüksek frekans limiti $Z_r(\infty)$ bilindiğinde ise gerçek reel empedans imajiner empedanstan hesaplanabilir (Denklem 18) (Lazanas ve Prodromidis, 2023; S. Wang vd., 2021). Bu bağıntılar ile veriler doğrulandıktan sonra, sonuçlar farklı formatlarda grafiğe dökülebilir.

$$Z_j(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{Z_r(x) - Z_j(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \tag{17}$$

$$Z_r(\omega) = Z_r(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ_j(x) - \omega Z_j(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \tag{18}$$

Nyquist ve Bode grafikleri süperkapasitörlerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır. Nyquist grafiğinde her bir frekansta reel empedansa karşı imajiner empedans çizilir. Fakat bu grafikte yüksek frekans bölgesinde empedans verileri belirgin değildir ve doğrudan frekans-empedans ilişkisini vermez. Bode grafiğinde ise frekansa karşı hem faz değişim açısı hem de empedansın modül değeri çizilir. Frekans ekseninin logaritmik olarak

belirtilmesi bütün verilerin belirgin olmasını sağlar (Lazanas ve Prodromidis, 2023; S. Wang vd., 2021).

1.5. Sıcaklığın Süperkapasitör Performansına Olan Etkisi

Literatürde raporlanan süperkapasitör çalışmalarının büyük bir çoğunluğunda elektrokimyasal performans oda sıcaklığında test edilmektedir. Fakat bu verilerden yola çıkarak süperkapasitörlerin ekstrem çevresel koşullarda kullanımı uygun olmamaktadır (Vellacheri vd., 2014). Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı, verimliliği ve kararlılığı sıcaklık değişimlerinden ciddi oranda etkilenmektedir. Temel olarak süperkapasitörlerin davranışı farklı sıcaklıklarda elektrolit, elektrot malzemesi ve iç direnç özelliklerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır (Lin vd., 2016).

Yüksek sıcaklıklarda elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin artması, şarj ve deşarj verimliliğini arttırarak toplam verimliliğin artmasına neden olmaktadır. Fakat elektrolitin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişmesiyle elektrot/elektrolit uyumu değişmekte ve elektrot malzemesinin yapısal bütünlüğü bozulabilmektedir. Ayrıca, elektrot yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ve impüriteler yüksek sıcaklıkta redoks reaksiyonlarına neden olduğundan çevrimsel kararlılığı olumsuz etkilemektedir (Lin vd., 2016). Yüksek sıcaklık özellikle inorganik yariletkenler ve iletken polimerlerden oluşan elektrot malzemeleri için ciddi hacim değişikliğine ve düşük elektriksel iletkenliğe neden olmaktadır (N. R. Chodankar vd., 2021). Ayrıca reaksiyon kinetiğinin artması tersinir olmayan yan reaksiyonların gerçekleşmesine, elektrot ve elektrolitin daha hızlı bozunmasına, dolayısıyla düşük çevrimsel kapasiteye neden olmaktadır (J. Liu vd., 2024).

Düşük sıcaklıklarda ise genellikle süperkapasitörlerin çevrimsel kapasiteleri bozulmamakta fakat enerji ve güç yoğunluğu azalmaktadır. Bu durumun temel nedeni elektrot malzemesi ve elektrolit arasındaki zayıf afiniteden kaynaklanmaktadır (J. Liu vd., 2024). Sulu elektrolitlerde ise elektrolitin viskozitesinin artmasıyla beraber iyonik iletkenlik düşmektedir ve iyonların difüzyon hareketi kısıtlanmaktadır. Bu durum süperkapasitör performansında düşüşe neden olmaktadır. İç direncin sıcaklıkla beraber azalmasıyla birlikte şarj ve deşarj prosesleri sırasında enerji kayıpları daha yüksek olmaktadır. Özellikle susuz elektrolitlerin kullanıldığı sistemlerde katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) oluşumu iyon hareketini kısıtlayarak performansın düşmesine neden olmaktadır (Kumaravel vd., 2021; Volfkovich, 2024).

Bu zorluklar göz önüne alındığında, geniş bir sıcaklık aralığında performans geliştirmeye yönelik yeni stratejiler hem elektrolitin hem de elektrot malzemelerinin kararlılığını ve verimliliğini artırmaya odaklanmıştır. Bu stratejiler arasında yüksek termal kararlılığa sahip ve farklı sıcaklıklarda elektriksel iletkenliklerini koruyabilecek elektrolitlerin geliştirilmesi en yaygınca araştırılan konudur (J. Zhou vd., 2024).

Bir diğer yaklaşım ise elektrot malzemelerinin modifikasyonu ile sağlanabilmektedir. Özellikle grafen, karbon nano tüp, aktif karbon gibi karbon esaslı bileşikler mükemmel elektriksel ve termal iletkenlikleri nedeniyle yayın bir şekilde kullanılmaktadır. Sıcaklığa bağlı performans değişimin önlemek için karbon esaslı elektrotlar genellikle iletken polimerler veya geçiş metalleri ile katkılandırılarak termal özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu malzemeler yüksek iyon iletimi ve düşük iç direnç sağlamak ile birlikte süperkapasitörlerin sıcak ve soğuk şartlarda performans kaybı olmadan verimli çalışmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek termal iletkenliğe sahip nano malzemeler elektrot içerisinde sıcaklığı dağıtmakta kullanılır (J. Liu vd., 2024). Örneğin Chaney ve ekibi iyonik sıvılara hegzagonal bor nitrür (h-BN) termal özelliklerinden ve iyonik sıvıların iyonik iletkenliklerinden faydalanarak 180 °C' sıcaklıkta çalışabilen ve 1 mF/cm^2 spesifik kapasitansa sahip grafen esaslı süperkapasitör cihazlar geliştirmişlerdir (Chaney vd., 2023). Bir başka çalışmada Mussa ve ekibi şarj edilebilir lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak sentezlenen Co_3O_4/rGO nano kompozitleri farklı oranlarda h-BN ile katkılandırmıştır. h-BN takviyesinin sadece termal kararlılığı değil, ayrıca elektrotların spesifik yüzey alanını arttırdığı sonucuna varmıştır (Mussa vd., 2020).

1.6. Genişletilebilir Grafit

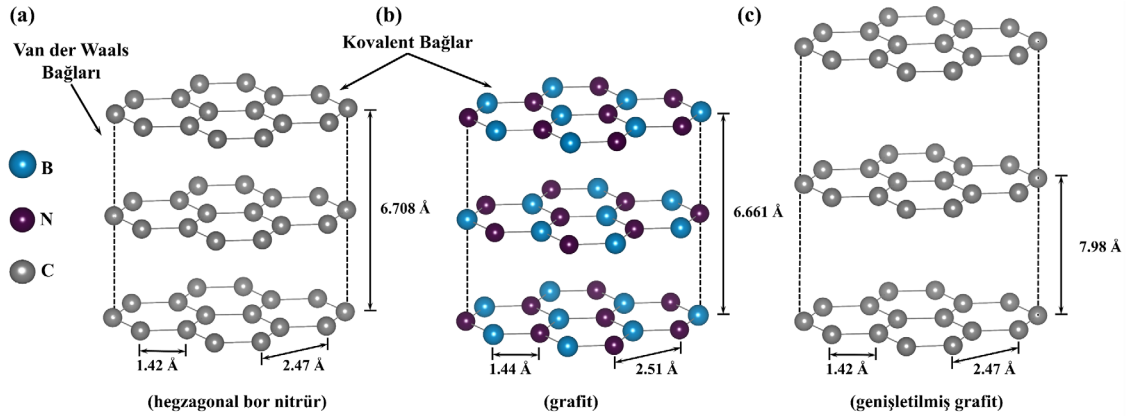
Grafitin van der Waals bağları ile birbirine paralel olarak bağlanmış tabakalı yapısı, farklı molekül ve bileşiklerin tabakalar arasına girebilmesine olanak sağlar. Grafit interkalasyon bileşikleri (GİB) olarak da isimlendirilen bu grafit formları, doğal grafitin alkali metaller, NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi iyonlar veya asidik çözeltiler ile işlenmesiyle üretilmektedir. Bu bileşiklerin ani olarak yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla birlikte, tabakalar içerisinde bulunan interkalasyon bileşikleri hızlı bir şekilde buharlaşmaya başlar ve grafit tabakaları genleşerek akordeon benzeri vermiform yapılar oluşturur. Elde edilen bu yapılar genişletilmiş grafit (EG) olarak isimlendirilmektedir. Genleşme sırasında kristalografik ab eksenleri yönünde herhangi bir değişim olmazken c ekseni boyunca önemli

bir miktarda uzama gözlemlenmektedir (Şekil 11). Bu proses sırasında grafitin birim hacim ağırlığı 400-750 g/L'den 2-20 g/L aralığına kadar düşmektedir (Christ, 2021; Yakovlev vd., 2006). Çok düşük yoğunluğa sahip EG, diğer grafit formları gibi ayrıca güçlü oksidasyon ajanları hariç birçok organik çözücü, tuz, tuz çözeltileri ve bazlara karşı kimyasal kararlılık sergilemektedir. Ayrıca EG'nin sahip olduğu gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanı elektrolit iyonlarına kısa difüzyon mesafesi sağlayarak EÇK oluşumu için daha yüksek spesifik yüzey alanı ve faradayik enerji depolama için daha çok elektroaktif bölge sağlamaktadır. Ayrıca genleşme prosesi sonrasında grafit yüzeyinde ve tabakaları arasında kalan interkalasyon bileşikleri fonksiyonel gruplar oluşturarak EG'nin üstün elektrokimyasal özellikler sergilemesine yol açmaktadır (Murugan vd., 2021; Xu vd., 2012). Ek olarak genişletilmiş grafit preslenerek EG kâğıt elektrotlar oluşturulabilmektedir. Birçok fiziksel, mekanik, termal, elektriksel ve elektrokimyasal özellik EG'nin genleşme miktarına bağlı olduğu gibi sıkıştırılma miktarına da bağlı olarak değişmektedir (Christ, 2021).

1.7. Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN)

İki boyutlu (2B) van der Waals malzemeleri sınıfı içerisinde incelenen hegzagonal bor nitrür (h-BN), diğer BN kristal yapıları içerisinde en kararlı olanıdır ve beyaz renktedir. Kristal yapı ve parametreleri grafite çok benzeyen h-BN a=b= 2,51 Å, c=6,6 Å latis parametrelerine ve 1,44 Å B-N bağ uzunluğuna sahiptir (Şekil 11). Bu benzerlikten dolayı literatürde h-BN beyaz grafen olarak da isimlendirilmektedir. Yaklaşık olarak 2,4 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. B ve N atomları arasındaki yüksek afinite, anizotropik yapı oluşturarak yüksek termal iletkenlik ve kararlılık sağlamaktadır. Sadece bazı ergiyik tuzlar ve nitrürler içerisinde çözünebilen h-BN, birçok kimyasala karşı yüksek kararlılık da sergilemektedir. Tabakalı yapısı sayesinde yüksek basınç ve sıcaklıklarda yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Grafitten farklı olarak h-BN'nin enerji bant açıklığı 3,6–7,1 eV arasında değişmektedir ve katman sayısı, kusurlar, safsızlıklar ve takviye durumu gibi birçok parametreye bağlıdır. Ayrıca dielektrik özellik göstermekle beraber biyo-uyumlu bir malzemedir (Roy vd., 2021; J. Wang vd., 2017; Yankowitz vd., 2019). Günümüzde h-BN diğer 2D van der Waals bileşikleri ile heteroyapılar oluşturarak elektriksel iletkenlik ve bant açıklığı gibi özellikler geliştirilmektedir. Özellikle yüksek elektriksel iletkenliğe sahip grafen veya grafen oksit gibi karbon esaslı malzemeler ile oluşturulan kompozit yapılar süperkapasitörler ve bataryalar gibi çeşitli enerji depolama teknolojilerinde kullanılmaktadır (Geim ve Grigorieva, 2013; T.

Li vd., 2019). Özellikle h-BN yüksek sıcaklıkta çalışan cihaz ve malzemeler için ideal nanoteknolojik uygulamalar sunmaktadır (Althubaiti vd., 2022). Bu bağlamda EG'nin enerji depolamada sunduğu avantajlar ile beraber nano boyutta h-BN takviyelendirilmesi ile, geniş bir sıcaklık spektrumunda ısıyı daha iyi dağıtabilen ve sulu elektrolitlerde daha kararlı davranış sergileyebilen kompozit süperkapasitör elektrotlar üretilebilir.



Şekil 11. (a) h-BN'ün (b) grafitin ve (c) genişletilmiş grafitin kristal yapısı (VESTA (Momma ve Izumi, 2008) yazılımı kullanılarak çizilmiştir)

1.8. Literatür Taraması ve Özgün Değer

Sıcaklığın süperkapasitör performansına olan etkisi nedeniyle geniş bir sıcaklıkta çalışabilecek elektrot ve elektrolitlerin üretimi için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu bağlamda karbon esaslı malzemeler, karbürler ve nitrürler elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Organik sıvılar, iyonojeller, iyonik ve derin ötektik sıvılar sahip oldukları sıcaklık toleransı, kararlılıkları ve güvenilir olmaları nedeniyle de düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarında elektrolit olarak yaygınca kullanılmaktadır (J. Liu vd., 2024). Bu konuda yapılan çalışmalar ve sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Burada sentezlenen elektrot ve elektrolitin farklı sıcaklıklarda ölçülen spesifik kapasitans ve çevrimsel kararlılığa olan etkisi incelenmiştir. Genel olarak farklı sıcaklıklardaki performans kararlılığı büyük oranla iyonik sıvılar ve jel elektrolitler ile sağlandığı sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmalardan da yola çıkarak, literatürde ilk kez köpük formda EG/h-BN kompozitleri geliştirilmiştir ve sulu elektrolit kullanılarak geniş bir sıcaklık aralığında elektrokimyasal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Geniş sıcaklık aralığında çalışabilen süperkapasitör üzerine yapılan çalışmalar

Elektrot Malzemesi	**Çalışma Aralığı (°C)**	**Elektrolit**	**Spesifik Kapasitans**	**Çevrimsel Kapasite**	**Referans**
Hiyerarşik Gözenekli Karbon	-70 ile 25	[EMIM][BF_4]	22 F/g (-70 °C) 45 F/g (25 °C) 0,5 A/g	20,000 çevrim %85,6 (-20 °C)	(X. Jiang vd., 2024)
Aktif Karbon/ Siloksen Kompozit	0 ile 100	$NaClO_4$ esaslı AWIS	182 F/g (0 °C) 242 F/g (100 °C) 0,5 A/g	10.000 çevrim %92,8 (25 °C)	(Reddygunta vd., 2024)
CNTs/rGO Aerojel	-20 ile 80	3 M KOH	107,8 F/g (25 °C) 128,2 F/g (80 °C)	20,000 çevrim %100 (-20 °C) %100 (80 °C)	(Lu vd., 2023)
MWCNT/rGO	−30 ile 80	PC-PMMA-[BMIM][TFSI] jel	28 mF/cm^2 (-30 °C) 30,6 mF/cm^2 (80 °C) 0,05 mA/cm^2	5.000 çevrim %92,5 (−30 °C) %87,8 (80 °C)	(Lee vd., 2021)
BCN Nanotüp	25 ile100	[EMIM][BF_4] /Süksinonitril Jel Elektrolit	107,9 mFcm^{-2} (25 °C) 201,6 mFcm^{-2} (100° C)	5.000 çevrim %86,1 (100°C)	(Liang vd., 2021)
Aktif Karbon	30 ile 120	Fosforile Selüloz Esaslı İyonojel	124 F/g (30 °C) 164 F/g (120 °C) 0,5 A/g	10.000 çevrim %93 (120 °C)	(Rana vd., 2020)
N-Doplu $Ti_3C_2T_x$	-20 ile 20	H_2SO_4 jel elektrolit	91,9 F/g (oda sıcaklığı) 84,5 F/g (-20 °C)	5.000 çevrim %100 (-20 °C) %100 (20 °C)	(Sun vd., 2020)
Aktif Karbon	-100 ile 60	0,5M $MeEt_3NBF_4$	164 F/g (-100 °C) 182 F/g (60 °C) 5 mV/s	10.000 çevrim %99,3 (−60 °C) %84,9 (60 °C)	(J. Xu vd., 2019)
La_2O_3@RGO// RGO	30 ile 70	1M H_2SO_4	571 F/g (30°C) 751 F/g (70°C) 1 A/g	2.000 çevrim %78 (30°C) %67 (70°C)	(Miah vd., 2018)
SiC nano kanal	−10 ile 60	2M KCl	9,51 mFcm^2 (-10 °C) 12,96 mFcm^2 (60 °C) 100 mV/s	11.000 çevrim %97,3 (-10°C) %96,8 (60°C)	(W. Li vd., 2018)
TiC@$NiCo_2O_4$	25 ile 65	2M KOH	1200 F/g (25°C) 2 A/g	5.000 çevrim %92,8 (25°C) %90,7 (65°C)	(M. Liu vd., 2017)

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaya ait iş akış şeması Şekil 12'de verilmiştir. Genişletilebilir grafit tozlarının (PTC Metalurji, (>300µ, ≥75% minimum) farklı oran ve sürelerde (Tablo 2) h-BN nanopartiküller (Bortek, 200 nm) ile mekanik katkılandırılması için gezegen tipi bilyeli öğütme cihazı (Fritsch Pulverisette 7) kullanılmıştır. Bütün deneyler 100 devir/dakika karıştırma hızında, 2 dakika çalışma ve 1 dakika bekleme modunda geçekleştirilmiştir. 10 mm çapında tungsten karbür (WC) bilyeler ve 80 ml hacminde WC hazneler kullanılmıştır. Bilye:toz ağırlık oranı 5:1 olarak belirlenmiştir. Elde edilen numuneler ilk rakamın öğütme süresini ve "B" ile devam eden ikinci rakamın ağırlıkça % h-BN oranını belirleyecek şekilde kodlanmıştır. Örneğin 4B1 numunesi 4 saat öğütülmüş ağırlıkça %1 oranında h-BN içeren genişletilebilir grafit numunesini ifade etmektedir.

Tablo 2. Deneysel çalışma parametreleri ve numune kodları

Numune Kodu	Öğütme Süresi (saat)	h-BN Oranı (%)
4B1	4	1
4B4	4	4,5
4B8	4	8

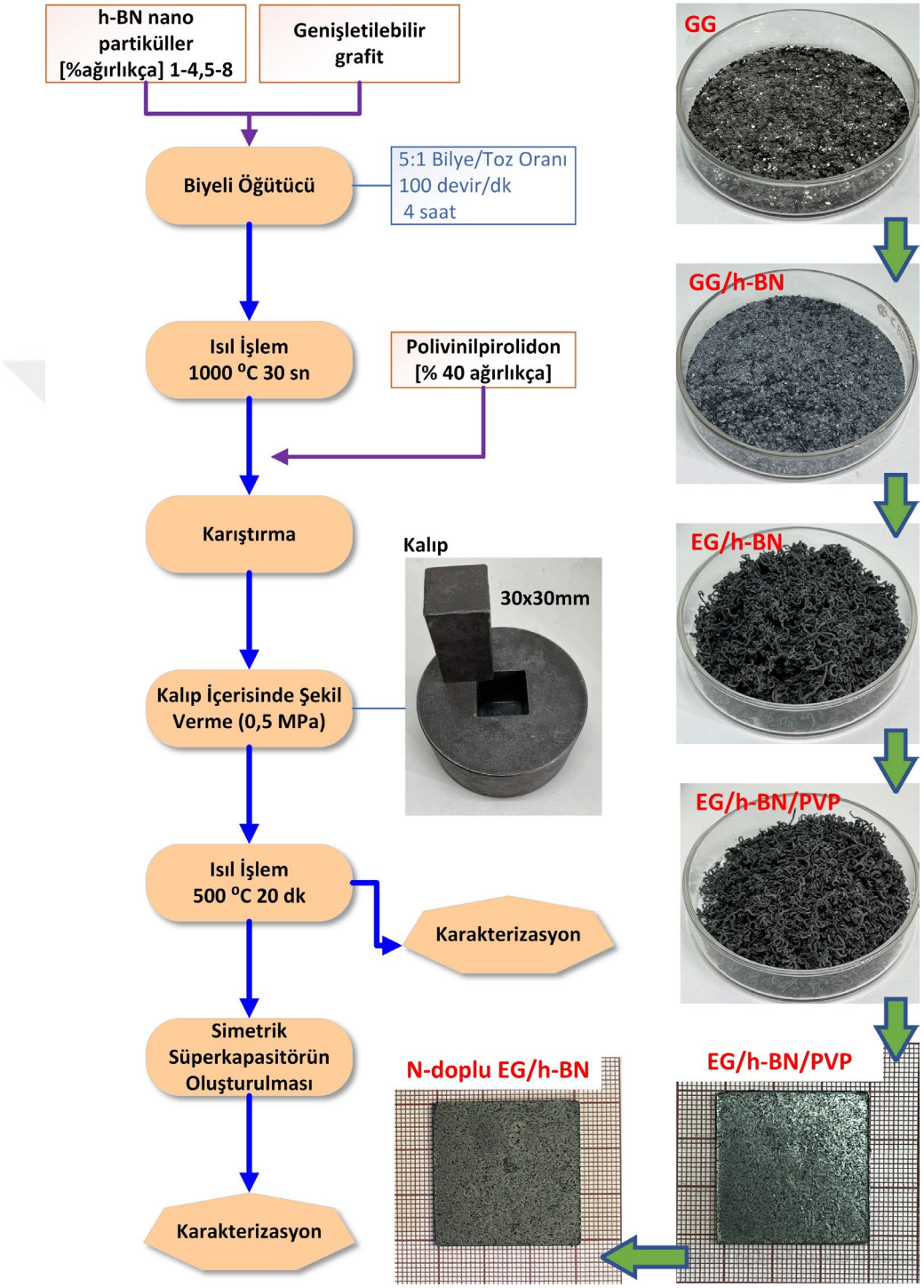
2.1. EG/h-BN Kompozit Tozlarının Üretilmesi

GG/h-BN tozları 316L paslanmaz çelik konteyner içerisinde önceden 1000°C'ye ısıtılmış kül fırınında 30 saniye boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu aşamada GG/h-BN tozları EG/h-BN kompozit tozlarına dönüştürülmüştür.

2.2. Köpük EG/h-BN Elektrotlarının Üretilmesi

Köpükleştirme aşamasında 0,2 g EG/h-BN tozları ağırlıkça %40 (≈ 0,132 g) oranında polivinilpirolidon (PVP) tozlarıyla birlikte hacimce geniş bir beher içerisinde PVP'nin tamamen homojen bir dağılmasına kadar karıştırılmıştır. Bu aşamadan sonra EG/h-BN/PVP tozları 30x30mm kare profile sahip bir kalıp içerisinde 0,5 MPa (±0,05 MPa) gerilme ile preslenmiştir. Kalıp her bir kullanım öncesi etil alkol ile temizlenmiştir. Köpükleştirici ajanın termal dekompozisyon yöntemiyle ayrıştırılması için preslenen elektrotlar kül fırını

içerisinde 500°C'de 20 dakika boyunca tutulmuştur. Bütün bu proseslerin soncuda çok düşük bir sapmayla beraber 0,2 g ağırlığında elektrotlar elde edilmiştir.



Şekil 12. Yapılan deneysel çalışmanın iş akış şeması ve farklı aşamalarda üretilen numunelerin fotoğrafları

2.3. Spektroskopik ve Kromatografik Analizler

Numunelerin morfolojik yapısı, gözenek durumu ve takviye dağılımının belirlenebilmesi için ZEISS EVO LS 10 markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Aynı cihazda kimyasal özellikler enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) ile analiz edilmiştir. Faz analizleri için PANalytical X-Pert^3 markalı X-ışını kırınım yöntemi (XRD) cihazında CuK_a dalga boyu (λ) 1.5418 Å olan X-ışını ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 10° ve 80° (2θ) arasında ve 2°/dk tarama hızında taranmıştır. XRD desenlerinden faydalanılarak düzlemler arası mesafe Bragg Kırınım Yasası (Denklem 19) ile hesaplanmıştır. Oluşan bağ yapıların ve kimyasal durumların tayini için Specs-Flex XPS isimli cihaz kullanılmıştır. XPS verileri C-C bağ enerjisinin 284.8 eV'a denk gelecek şekilde CasaXPS yazılımı ile kalibre edilmiştir ve görselleştirilmiştir. Numune içerisindeki moleküllerin analizi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR, PerkinElmer Frontier, 4000–400cm^{-1}) kullanılmıştır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{19}$$

2.4. Dinamik Temas Açısı Ölçümleri

Numunelerin sulu elektrolitler ile olan uyumunun belirlenebilmesi için dinamik temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Görüntüler iPhone 12 dijital kamera lensine eklenmiş Leica N Plan 10X/0,25 objektif ile beraber mp4 formatında kaydedilmiştir. Her testte 3 µL distile su Isolab mikrolitre şırınga (25 µL) ile numune yüzeyine enjekte edilmiştir. Temas açıları belirli süreler içerisinde videolardan dışa aktarılan fotoğrafların, ImageJ programında DropSnake eklentisi ile ölçülmüştür. Fotoğraflara renk homojenliği sağlamak amacıyla siyah/beyaz filtre uygulanarak kayıt edilmiştir. Her test beş kez tekrar edilmiştir.

2.5. Gözenek Boyutu ve Dağılımı Analizleri

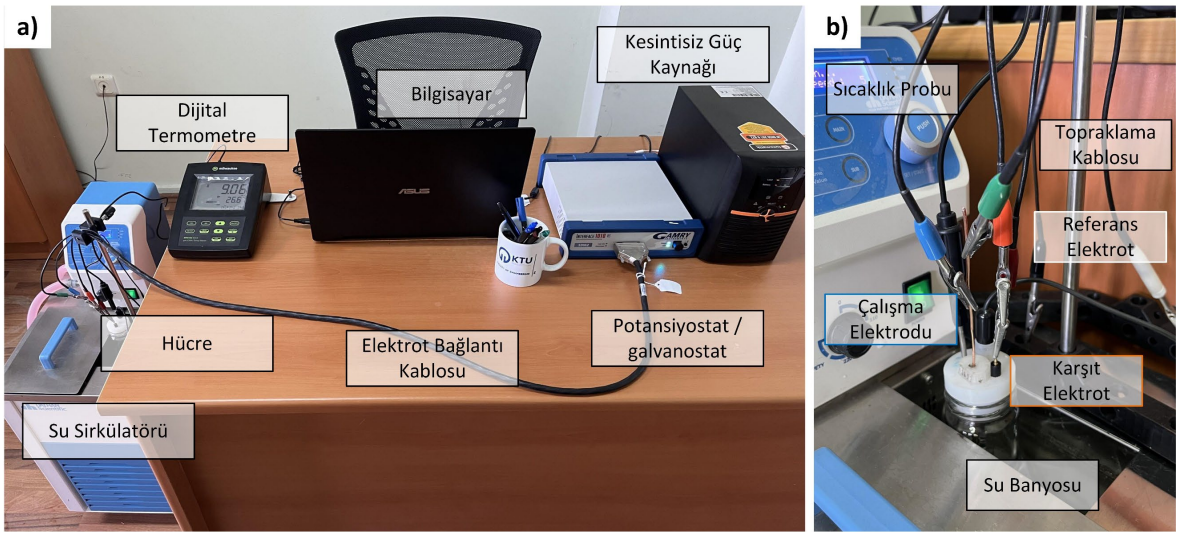
Köpük yapıda olan numunelerin gözenek boyutu ve dağılımını incelemek için Quantachrome® ASiQwin markalı cihaz kullanılmıştır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı 77 K N_2 adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermleri ile belirlenmiştir. Gözenek dağılımı ve boyutu ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile belirlenmiştir.

2.6. Elektriksel ve Termal Analizler

Numunelerin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında dört nokta yöntemi ile (Ossila T2001A3) ölçülmüştür. Termogravimetrik analizler PerkinElmer TGA4000 cihazında numunelerin 20°C/dk ısıtma hızıyla 900°C'ye kadar açık atmosferde ısıtılmasıyla test edilmiştir. Termal davranışlar ise önceden 105°C'ye ısıtılmış bir tabla üzerine numunelerin yerleştirilmesi ve termal kamera (Flir E5) yardımıyla numune sıcaklığında meydana gelen değişimin görüntülenmesiyle test edilmiştir.

2.7. Elektrokimyasal Karakterizasyon Testleri

Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 13'de gösterilmiştir. Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır. Numuneler üç-elektrot düzeninde test edilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl 3M KCl (Gamry), karşıt elektrot olarak Pt tel (BASi) ve elektrolit olarak 6 M KOH (Merck) kullanılmıştır. Çalışma elektrotunun elektrolit ile doygunluğunu sağlamak amacıyla, numuneler testlerden önce en az 1 saat boyunca elektrolit içerisinde bırakılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerde meydana gelen değişimin test edilebilmesi için hücre su sirkülatörü içerisine (Daihan MaXircu CR-8) daldırılmıştır. Sıcaklık farkı nedeniyle meydana gelebilecek çarpılmaları önlemek için hücre oda sıcaklığında banyo içerisine daldırılıp su banyosu ile beraber soğutulmuş veya ısıtılmıştır. Bu sırada açık devre potansiyeli ölçümleri sürdürülmüştür. Su banyosunda sıcaklık homojenliğini sağlamak amacıyla sirkülatör hızı maksimuma ayarlanmıştır. Ayrıca, elektrolitin sıcaklığı bir harici bir prob (Milwaukee MW150) vasıtası ile sürekli olarak izlenmiştir. Elektrokimyasal testler sırasında sıcaklık dalgalanması ±0,2 °C olarak ölçülmüştür.



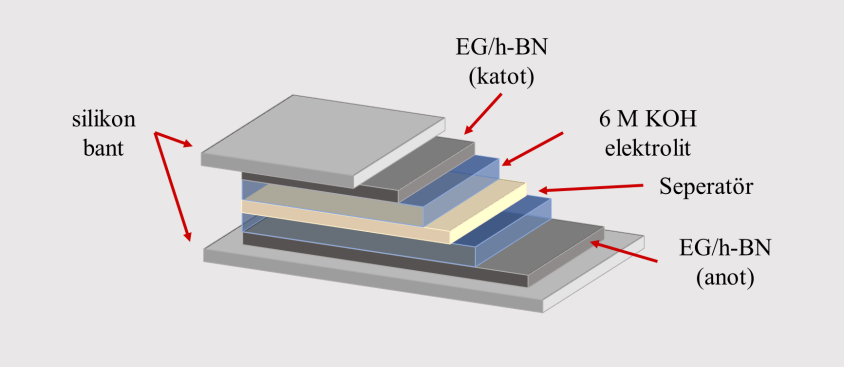
Şekil 13. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği deney düzeneği; (a) ekipman ve cihazlar, (b) su banyosu içerisine yerleştirilmiş üç-elektrot düzeninde kurulmuş hücre

CV ölçümleri her bir sıcaklıkta 0 ile -0,8 V (referansa karşı) aralığında 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında test edilmiştir. GCD testleri, CV ile aynı potansiyel sınırlar içerisinde 4, 5, 6 ve 7 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ölçülmüştür. Numunelerin CV verilerinden yola çıkarak enerji depolama prosesi sırasında kapasitif ve difüzyon-kontrollü işlemlerin katkılarının belirlenebilmesi Dunn yöntemi ve formülleri kullanılmıştır. Yüzde katkılar, kapasitif ve difüzyon akımları verilerinden trapezoidal kural ile kapasitanslarının hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Kolombik verimlilik ise aynı yöntemle şarj ve deşarj eğrilerinin altında kalan alanın entegrasyonu ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar, açık kaynaklı tümleşik geliştirme programı olan Spyder IDE 5.5.1 ile Python 3.12.5 programlama dilinde yazılan kodlar ile yapılmıştır. Grafiklerde %100 veri çözünürlüğü sağlanmıştır. Hesaplama sonucunda oluşturulan lineer regresyon ve CV grafikleri Matplotlib (Hunter, 2007) ile görselleştirilmiştir. Çevrimsel kararlılık testleri ise anot ve katot aynı numuneden olmak üzere ikili elektrot düzeninde, 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 0-1 Volt potansiyel aralıkta gerçekleştirilmiştir.

EIS, 50 mHz ve 10 kHz frekans aralığında 10mV RMS genliğe sahip sinüzoidal bir pertürbasyon sinyali kullanılarak açık devre potansiyeline karşı gerçekleştirilmiştir. EIS verilerin tutarlılığı Kramers-Kronig bağıntısı ile kontrol edildikten sonra, eşdeğer devreler verilere Simplex yöntemi ile uydurulmuştur. Eşdeğer devrede sabit faz elemanı ve direnç kullanılarak oluşturulmuştur. Bu aşamalarda Gamry Echem Analyst yazılımı kullanılmıştır.

2.8. Simetrik Süperkapasitör Cihazının Montajı

Karakterizasyon sonrası en iyi süperkapasitif performans gösteren numune 30x15mm boyutunda hem anot hem de katot olarak kullanılarak simetrik süperkapasitör montajı gerçekleştirilmiştir (Şekil 14). Elektrolit olarak 6 M KOH (Merck) ve seperatör olarak kantitatif filtre kâğıdı (ISOLAB) kullanılmıştır. Silikon bant içerisine yerleştirilen hücre ile yalın EG kağıtlar kullanılarak elektriksel temas sağlanmıştır.



Şekil 14. Simetrik süperkapasitör cihazının şematik olarak çizilmiş yapısı

Elektrokimyasal analizler iki elektrot düzeninde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. GCD analizleri 2, 3, 5 ve 10 mA akımlarda, CV ise 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca simetrik süperkapasitörün çevrimsel kararlık testi 100 mV/s'de 4.500 çevrim CV testi ile belirlenmiştir. Cihazın spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla Denklem 20, 21 ve 22 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada I deşarj akımı (A), m toplam aktif malzeme miktarı (g), C_s spesifik kapasitans (F/g), ΔV potansiyel aralığı (V), Δt deşarj süresini, E enerji yoğunluğunu ve P ise güç yoğunluğunu ifade etmektedir.

$$C_s = \frac{I\ x\ \Delta t}{m\ x\ \Delta V}\ (F/g) \tag{20}$$

$$E = \frac{1}{2}\ x\ \frac{C_s\ x\ \Delta V^2}{3{,}6}\ (Wh/Kg) \tag{21}$$

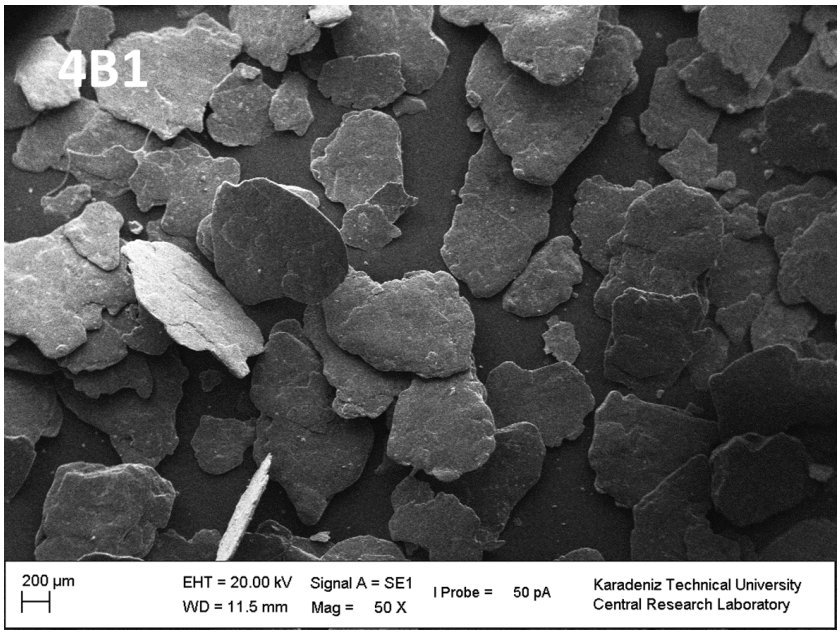
$$P = \frac{E\ x\ 3600}{\Delta t}\ (W/Kg) \tag{22}$$

Simetrik süperkapasitör cihazın gerçek uygulamalardaki performansını incelemek için iki adet cihaz birbirine paralel bağlanmıştır ve potansiyostat ile 2 V'a kadar şarj edilmiştir. Sonra hücrelere ayrı ayrı bir adet kırmızı ile sarı ışık yayan diyot (LED) ve dijital kronometre (KK-613d) bağlanmıştır. Video kaydı alınarak süperkapasitör cihazın performansı yerinde incelenmiştir.

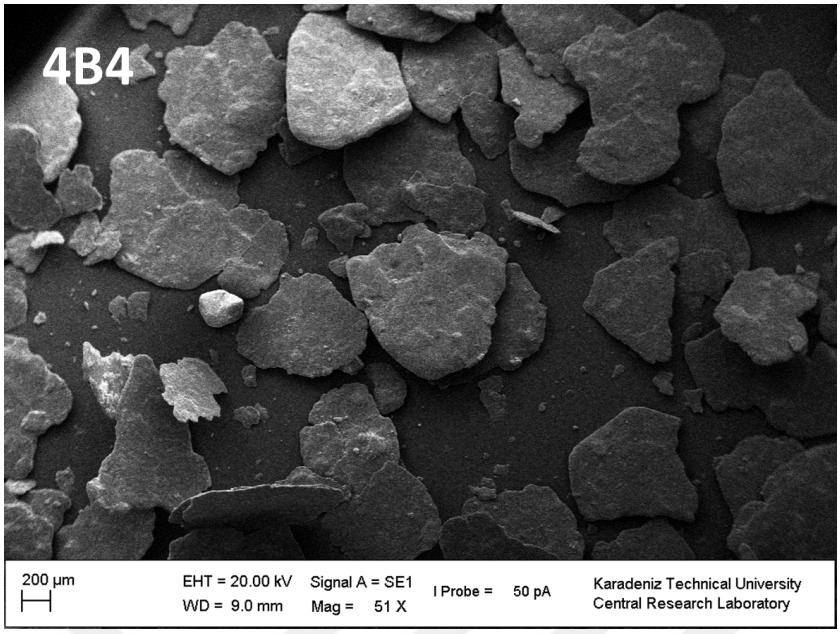
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. SEM-EDS Analizleri

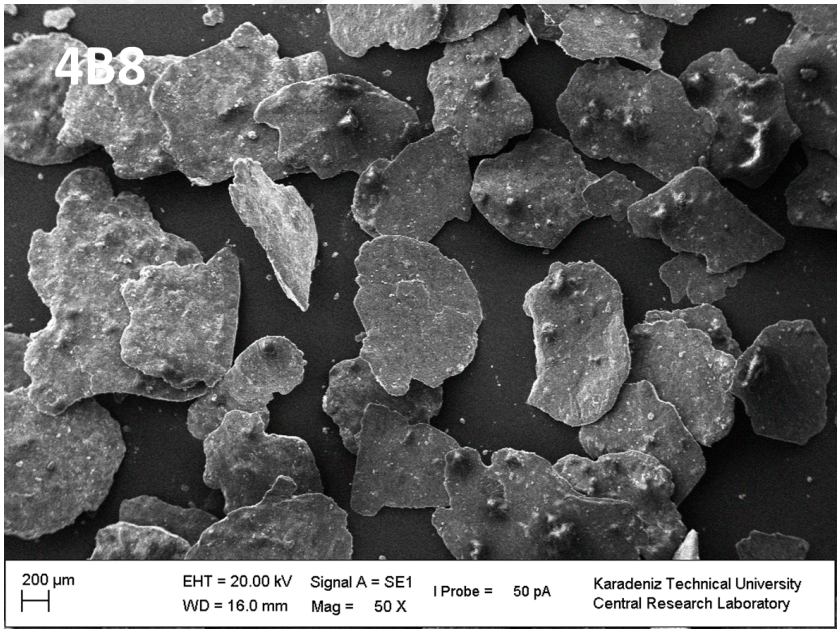
Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17, sırasıyla öğütme sonrasında elde edilen 4B1, 4B4 ve B8 GG/h-BN kompozit tozlarının ikincil elektron (SE) modda ve 50x büyütmede alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Genellikle bütün numunelerde h-BN takviyesinin GG yüzeyine etkin bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca GG yapısında birtakım kırılmalar gerçekleşmiştir ve kırılan GG partikülleri daha büyük GG'lerin yüzeyine kaynaştığı gözlemlenmiştir. Hem GG'nin hem de h-BN'nin yağlayıcı özelliği olmasına rağmen yapıda kırılmaların gözlemlenmesi, öğütme sırasında meydana gelen mekanik etkileşimler ile ilgilidir (Tsunekawa vd., 2006). h-BN nano takviyeleri bilye darbeleriyle GG yüzeyine mekanik olarak bağlanmaktadır. Soğuk kaynak bölgelerinde öğütme işlemi boyunca bilyelerin fiziksel etkileşimi mekanik gerilme miktarını arttırarak bu bölgelerde kırılmalara neden olmaktadır. Öğütme süresince malzemelerin bağlanma noktalarında biriken enerji miktarı artar ve kırılma olasılığını artmaktadır. Öğütme sırasında meydana gelen bu kırılmalar malzemelerde tane boyut ve dağılımı, mikro-yapısal özellikler ve öğütme işleminin enerji yoğunluğu gibi birçok faktöre bağlıdır (Meher vd., 2021).



Şekil 15. Bilyeli öğütme işlemi sonrasında elde edilen 4B1 GG/h-BN numunesinin 50x büyütmedeki SEM görüntüleri



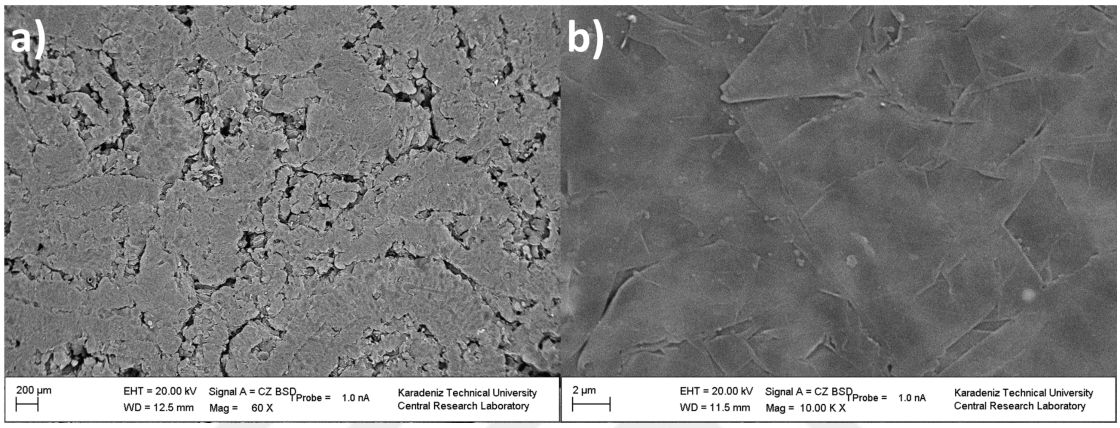
Şekil 16. Bilyeli öğütme işlemi sonrasında elde edilen 4B4 GG/h-BN numunesinin 50x büyütmedeki SEM görüntüleri



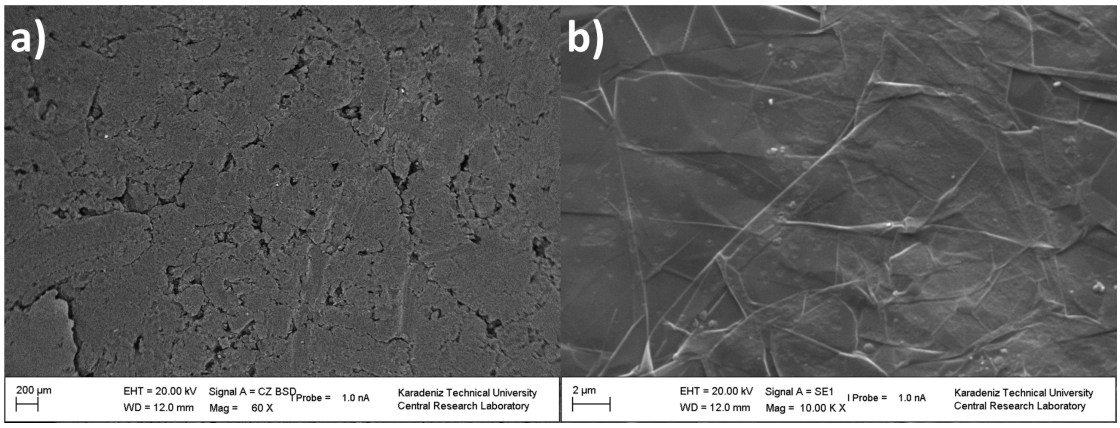
Şekil 17. Bilyeli öğütme işlemi sonrasında elde edilen 4B8 GG/h-BN numunesinin 50x büyütmedeki SEM görüntüleri

4B1, 4B4 ve 4B8 numunelerine ait çelik kalıp içerisinde preslenmiş ve köpükleştirilmiş EG/h-BN elektrotları sırasıyla Şekil 18, Şekil 19 ve Şekil 20 verilmiştir. SEM görüntüsünde koyu bölgeler gözenekleri göstermektedir. EG yapısının vermiküler yapısı göz alındığında gözenek boyut ve dağılımı nispeten düzgün. h-BN takviye miktarının artmasıyla birlikte h-BN dağılımı SEM görüntülerinde daha yoğun olarak görünmektedir.

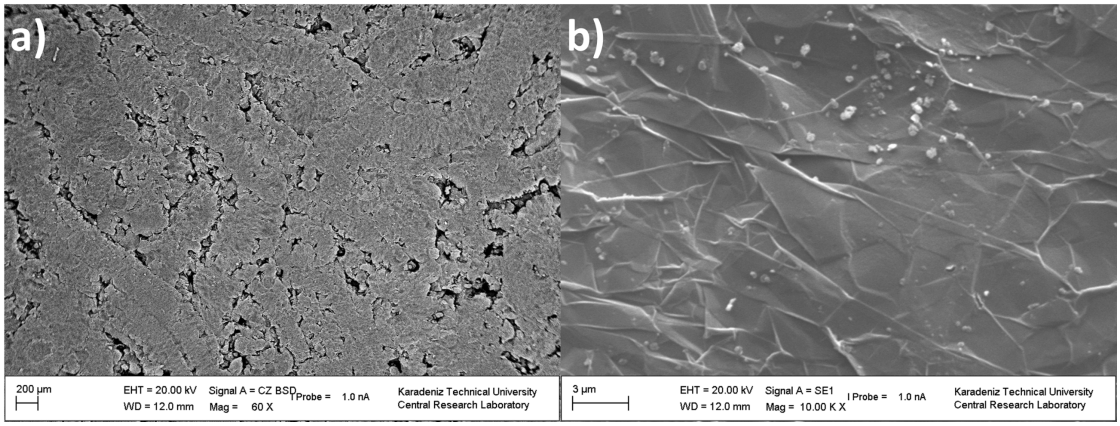
Yine artan takviye miktarıyla beraber EG/h-BN elektrotlarının yüzeyinde bulunan nano takviyelerinin daha büyük görünmesi topaklanma miktarının arttırarak daha heterojen bir dağılıma sebep olmaktadır. Genel olarak öğütme sonunda, h-BN takviyeleri grafitik matris ile bütünleşik görünmektedir ve homojen olarak dağılmıştır. h-BN miktarının artmasıyla birlikte görünür gözenek miktarı azalmış, ve grafit üzerindeki h-BN daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 18. 4B1 kâğıt elektrotun (a) 60x büyütmede BSD ve (b) 10.000x büyütmede SE görüntüsü

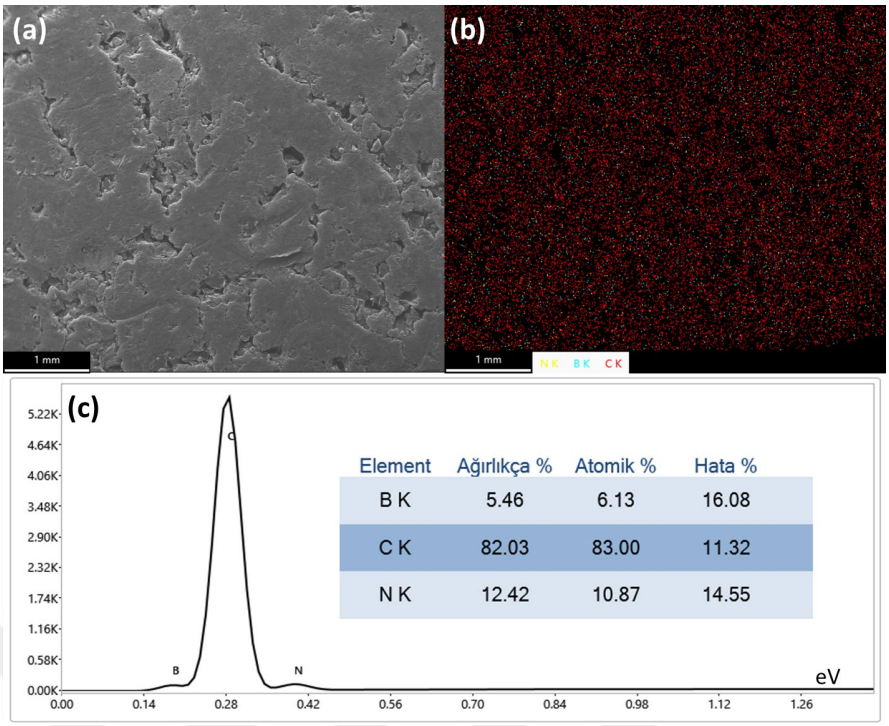


Şekil 19. 4B4 kâğıt elektrotun (a) 60x büyütmede BSD ve (b) 10.000x büyütmede SE görüntüsü

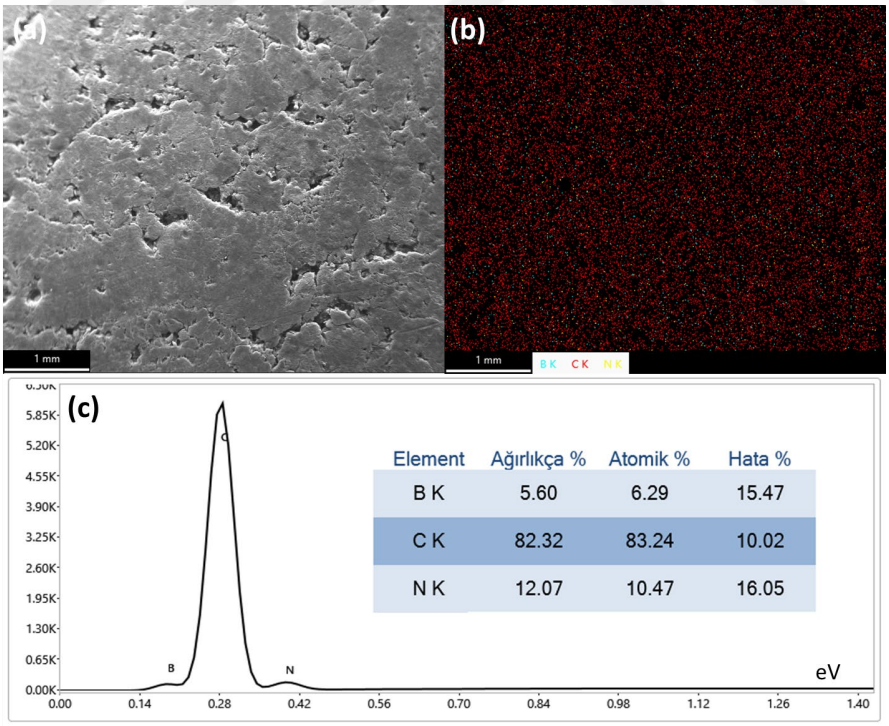


Şekil 20. 4B8 kâğıt elektrotun (a) 60x büyütmede BSD ve (b) 10.000x büyütmede SE görüntüsü

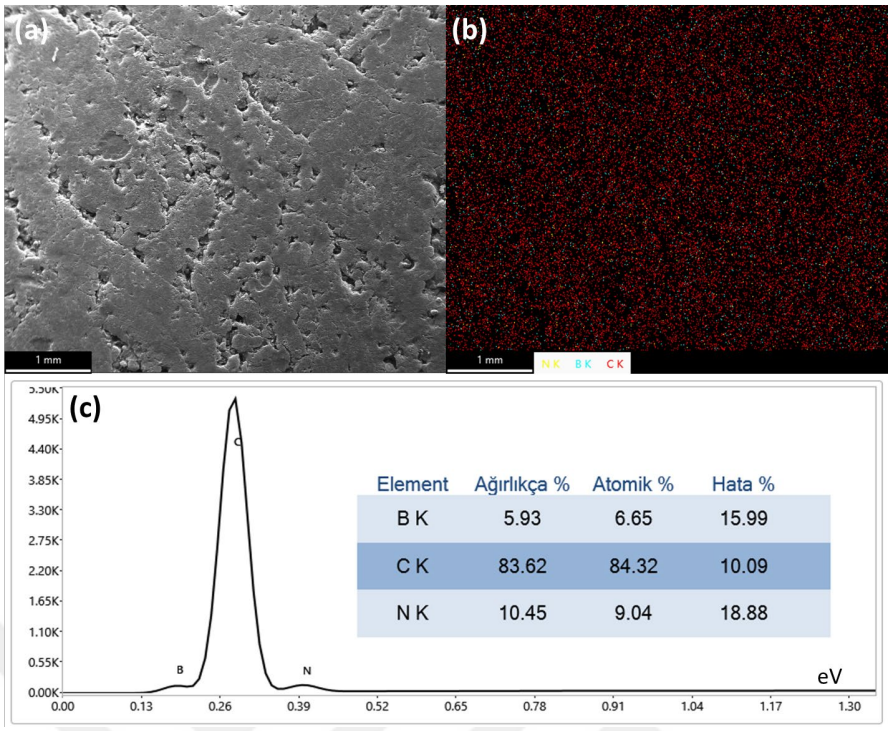
Şekil 21, Şekil 22 ve Şekil 23'de sırasıyla 4B1, 4B4 ve 4B8 elektrotların bor (B), karbon (C) ve azot (N) elementleri için 60x büyütmede yapılan alansal EDS analizleri verilmiştir. Her bir elementin miktarı farklı renk yoğunlukları ile haritalanmıştır. N sarı, C kırmızı ve B ise turkuaz renk ile görselleştirilmiştir. Genel olarak bütün numunelerde N ve B elementlerinin EG üzerinde homojen dağıldığı görülmektedir. Grafikler ile beraber verilen EDS spektrumu incelendiğinde B, C ve N için karakteristik K_a ışımaları yaklaşık olarak 0,18 eV, 0,27 eV ve 0,39 eV enerji değerlerinde pik oluşturmaktadır. Pik şiddetinden yola çıkarak elementlerin her birinin yapı içerisindeki atomik ve ağırlıkça oranları da ayrıca grafik içerisinde tablo olarak verilmiştir. Buradan yola çıkarak. Azot ve bor miktarı h-BN takviyeleri için karakteristik olup, bütün numunelerde yapı içerisine entegre olduğunu doğrulanmaktadır. Ayrıca h-BN için N ve B sitokiyometrik olarak aynı miktarda olması gerekirken yapı içerisinde yaklaşık 2 kat daha fazla N görünmesi, PVP'nin termal bozunmasının grafitik matris yapısını azot ile katkılandırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 21. 4B1 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; (a) 60x BSD görüntüsü, (b) B, C ve N için elementel haritalama ve (c) B, C ve N'un birbirine göre oranları



Şekil 22. 4B4 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; (a) 60x BSD görüntüsü, (b) B, C ve N için elementel haritalama ve (c) B, C ve N'un birbirine göre oranları

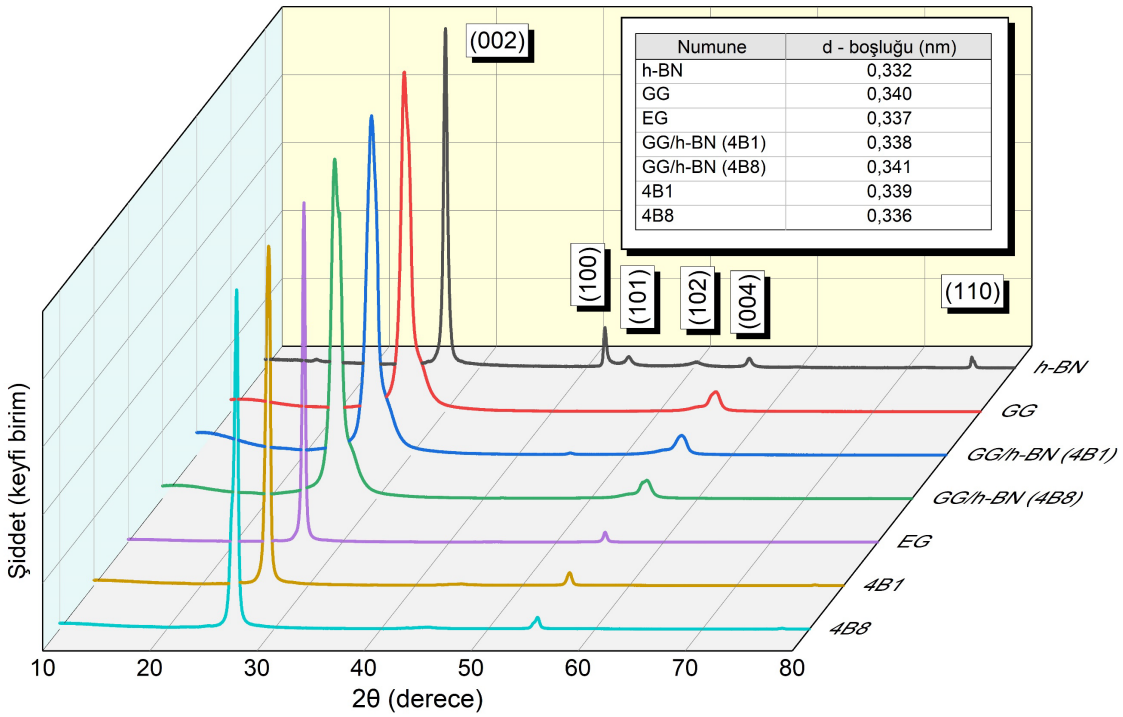


Şekil 23. 4B8 kodlu numuneye ait SEM-EDS harita analizi; (a) 60x BSD görüntüsü, (b) B, C ve N için elementel haritalama ve (c) B, C ve N'un birbirine göre oranları

3.2. XRD Analizleri

4B1, 4B8, EG, GG, h-BN, GG/h-BN (4B1) ve GG/h-BN (4B8) numunelerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 24'de verilmiştir. Genel olarak incelendiğinde yaklaşık 26,5° ve 55,4°'de hem karbonun hem de h-BN'nin sırasıyla (002) ve (004) düzlemlerine ait pikler belirgin bir şekilde görünmektedir (h-BN JCPDS 34-0241, Karbon JCPDS 23-0064) (Jibrael ve Mohammed, 2016; C. Sharma vd., 2023). Karbon ile aynı kristal yapıda olmasına rağmen h-BN'ün kırınım deseninde 41,7°, 43,9°, 50,2° ve 75,98 açılarında oluşan (100), (101), (102) ve (110) düzlemlerinde meydana gelen kırılmadan kaynaklanan diğer pikler de belirgindir. Kristal yapı ve parametreleri çok benzer olmalarına rağmen h-BN'nin XRD deseninde farklılıklar oluşması, kimyasal kompozisyondan ve atomların bağlanma durumundan kaynaklanmaktadır (Zolotoyabko, 2014). EG ve GG'nin (002) düzlemine ait yansımaları incelendiğinde GG'nin daha geniş bir piki olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum GG'nin yapısında bulunan nitrik asit ve sülfürik asit gibi interkalasyon bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Isıl işlem aşamasından sonra geriye sadece saf grafitin yansıması kalmaktadır (Focke vd., 2014). (002) düzlemi kullanılarak hesaplanan d uzay boşluğu incelendiğinde ise GG'nin EG'ye dönüşümü sırasında d mesafesi arttığı fakat malzemelerin

kalıp içerisinde preslenmesiyle beraber tekrardan azaldığı sonucuna varılmıştır. Aynı durum h-BN ile takviyelendirilmiş numuneler için de geçerlidir.

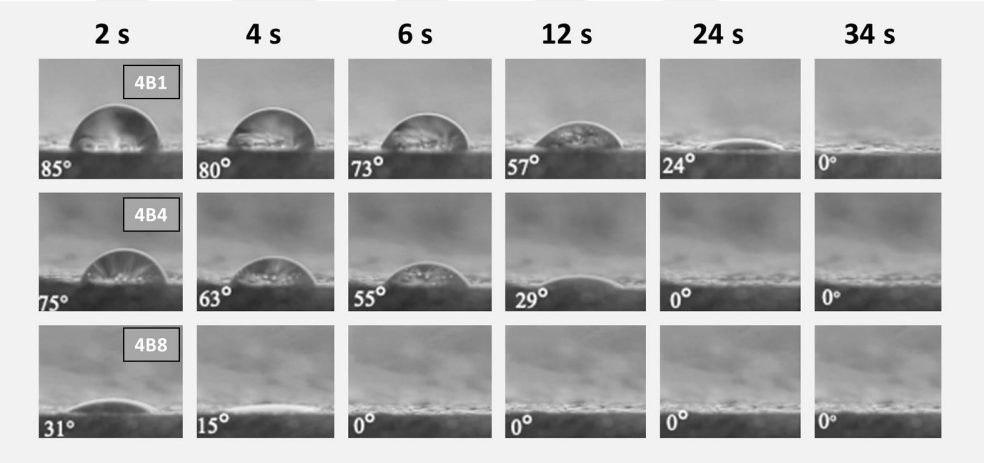


Şekil 24. Farklı aşamalarda üretilen numunelere ait XRD analizleri ile (002) düzlemlerine göre hesaplanmış *d* uzunluğu değerleri

3.3. Dinamik Temas Açısı Ölçümleri

Dinamik temas açısı ölçümleri Şekil 25'te verilmiştir. Yapılan temas açısı ölçüleri genel olarak incelendiğinde h-BN takviyesinin artmasıyla beraber elektrotlar daha hidrofilik hale gelmiştir ve suyu daha hızlı emmiştir. Yapılan testler spesifik olarak incelendiğinde ise 4B8 31° ile en düşük temas açısını gösterirken damlatılan 3µL distile suyu 6 saniye içerisinde tamamen yüzeyden emmiştir. 4B1 ise 85° ile en yüksek temas açısını sergilemiştir ve suyun emilimine karşı en yüksek direnci göstermiştir. 24 saniyede sonunda diğer elektrotlar yüzeyden suyu tamamen emmelerine rağmen 4B1 numunesin yüzeyinde hala emilmemiş su görünmektedir. Bu durum 4B8 numunesinin daha yüksek sorpsiyon hacmine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Karbon esaslı elektrotlar ile elektrolit arasındaki etkileşim enerji depolama cihazlarının performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yüzden elektrotlarda spesifik yüzey alanından çok etkili yüzey alanı daha önemlidir. Elektrolit/elektrot arasında iyi ıslanabilirliğin olması EÇK oluşumu için etkili yüzey alanını arttıracaktır ve elektrotların daha iyi performans vermesine neden olacaktır (Avasthi ve Balakrishnan, 2019; T. Liu vd., 2019). Şekil 25'te verilen ölçümler bu açıdan incelendiğinde 4B8 numunesinin diğerlerine göre aşırı hidrofilik davranış sergilediği görülmektedir. Buradan 4B8'in sulu elektrolitler ile en iyi uyumu sağlayacağı ve en yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılabilir. Numunelerin özellikle köpük yapıda olması, performans açısından daha da önem arz etmektedir. EG vermiküler yapısının öğütme aşamasında nispeten değişmesi ve h-BN nano takviyelerinin matristen farklı ıslanabilirlik özelliğine sahip olması bu durumu açıklamaktadır.

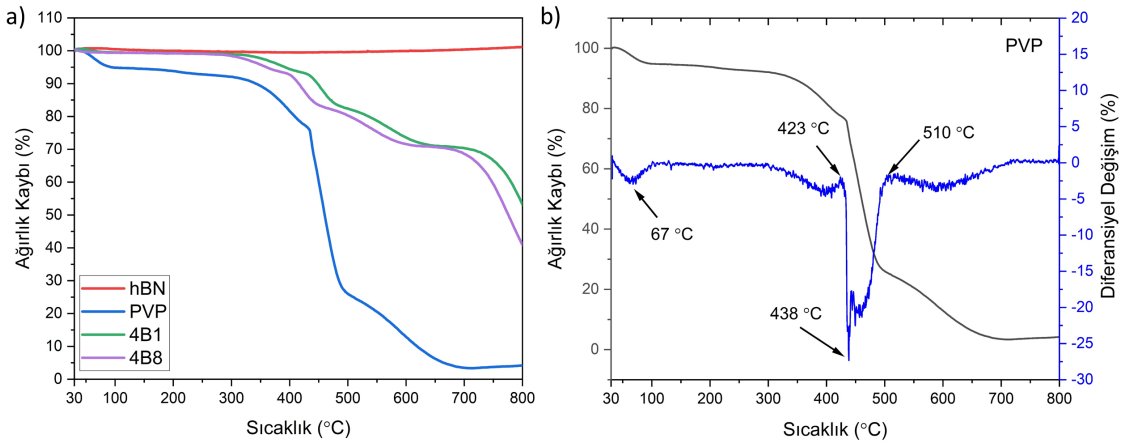


Şekil 25. Farklı numunelere ait dinamik temas açısı ölçümleri

3.4. Termogravimetrik Analizler

Şekil 26'da PVP, h-BN, EG, 4B1 ve 4B8 tozlarının sıcaklığa bağlı olarak kütlelerinde meydana gelen değişim grafiği verilmiştir. Burada h-BN'ün geniş bir sıcaklık aralığında kararlı davrandığı ve 800°C sonunda ağırlıkta yalnızca %1,16'lık bir atış olduğu gözlemlenmiştir. Bu davranış eser miktarda oksidasyonun gerçekleştiğinin ifade etmektedir (Khan vd., 2022). PVP'nin eğrisine bakıldığında 100°C'ye kadar nem ayrışmasının olduğu ve 400-500°C aralığında termal parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir (Loría-Bastarrachea vd., 2011). PVP'nin türev termogravimetri grafiğinde ise suyun buharlaşma

oranının en hızlı olduğu sıcaklık 67°C, PVP'nin bozunmaya başladığı sıcaklık 423°C ve bozunma davranışının en yüksek olduğu sıcaklık 438°C olarak gözlemlenmiştir. Buradan PVP'nin yapıdan uzaklaştırılması için uygulanan 500°C'lik ısıl işlemin polimeri yapıdan uzaklaştırmak için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. 800°C sonunda PVP'nin parçalanması sonrasında yapıda %1 kül kaldığı gözlemlenmiştir. 4B1 ve 4B8'in verilerinde ise yapıda meydana gelen yaklaşık %40'lik bir değişim, PVP'nin yapıdan başarılı bir şekilde uzaklaştığı sonucuna varılabilir. Ağırlık kaybının bu noktadan sonra devam etmesi genişletilmiş grafitin yapısında bulunan interkalasyon bileşiklerinin karbon iskeleti yakmasından kaynaklanmaktadır (Tian vd., 2020).

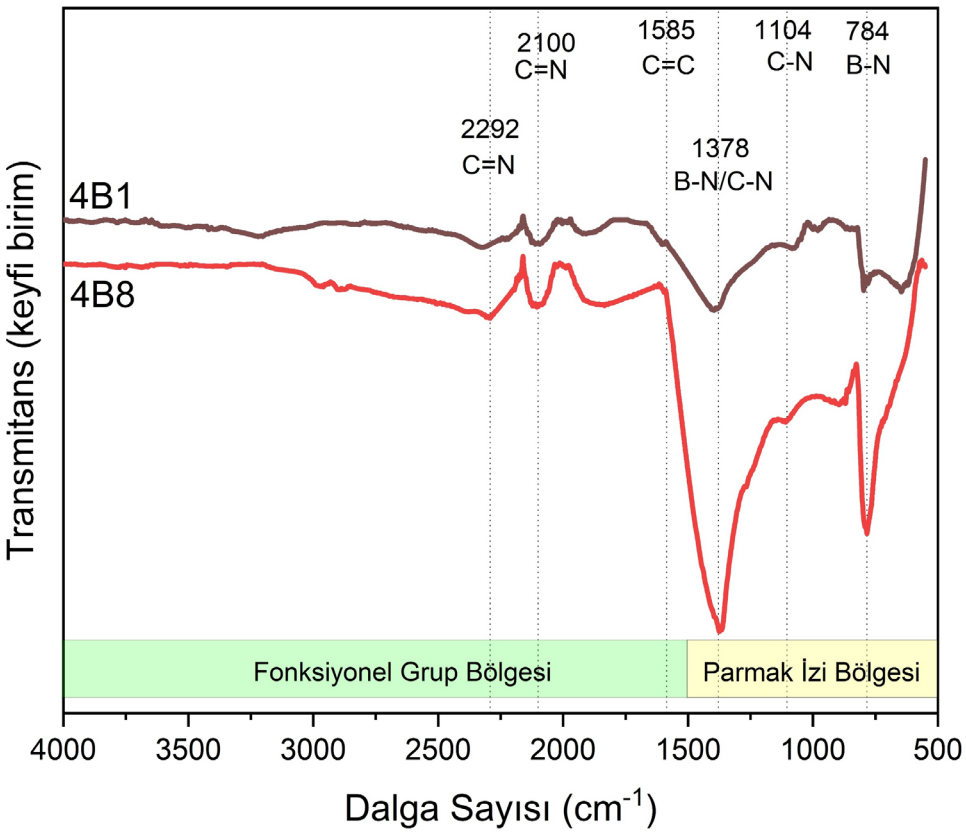


Şekil 26. Farklı numunelere ait sıcaklığa bağlı (a) ağırlıkta meydana gelen değişim ve (b) PVP'nin diferansiyel değişim grafiği

3.5. FT-IR Analizleri

EG/h-BN moleküler yapısının ve içerisinde katkılandırılan azotun belirlenebilmesi için numuneler ayrıca FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir (Şekil 27). Her iki FT-IR spektrasında karbonun sp2 hibritleşmesi ile oluşan grafitik C-C bağları tipik olarak 1585 cm^{-1} noktasında pik vermiştir (Medagedara vd., 2023). Karbon azot ikili bağların (C=N) 2100 cm^{-1} ve 2292 cm^{-1}'da oluşturduğu spesifik pikler grafit esaslı matrisin azot ile katkılandığını ifade etmektedir. 1104 cm^{-1} konumunda oluşan adsorbsiyon pikleri C-N bağlarının eğilme titreşimine atfedilir. Bu bağlar genişletilmiş grafitin yüzeyinde bulunan ve elektrokimyasal performansı arttıran fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. 1378 cm^{-1} ve 784 cm^{-1} konumlarında oluşan pikler sırasıyla B-N bağlarının düzlem içi esneme titreşimi ve aynı bağların düzlem dışı bükülme modundan kaynaklanmaktadır (Sudeep vd., 2015; H.-

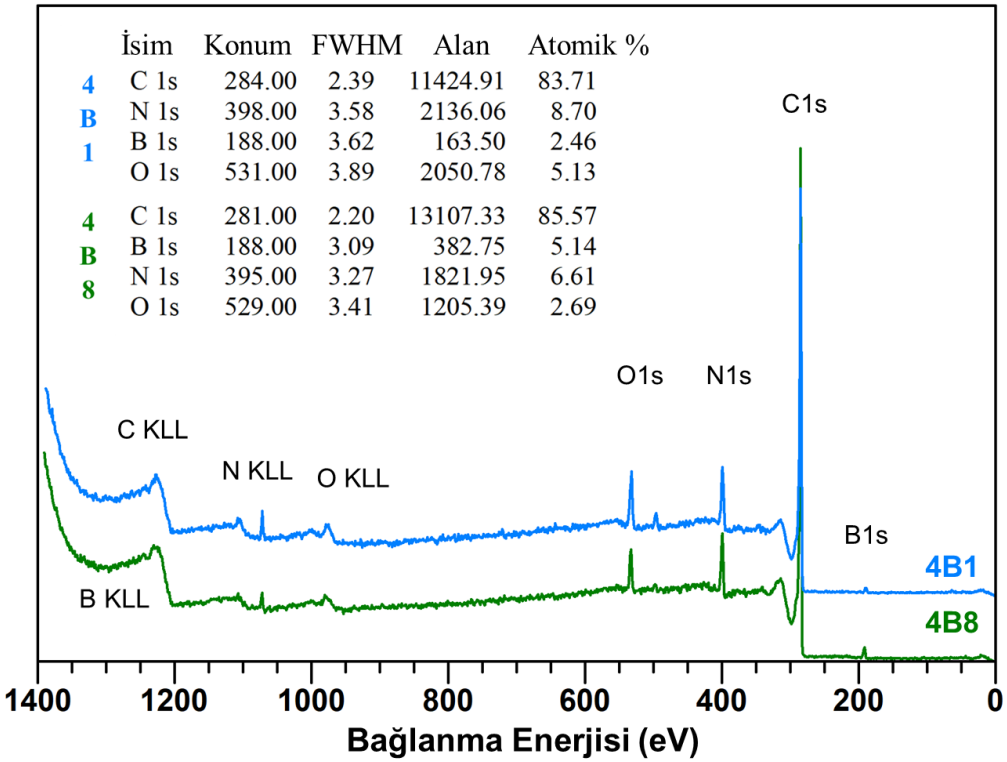
x. Zhang vd., 2020). Buradan h-BN nano takviyelerin yapı içerisinde başarılı bir şekilde entegre edilebildiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca fonksiyonel grup bölgesinde PVP'ye ait herhangi bir pikin bulunmaması, uygulanan ısıl işlemin doğruluğunu ortaya koymaktadır (Loría-Bastarrachea vd., 2011).



Şekil 27. 4B1 ve 4B8 numunelere ait FT-IR analiz sonuçları

3.6. X-Ray Foto-elektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

4B1 ve 4B8 numunelerine ait XPS genel tarama spektrumlarında (Şekil 28) C 1s, N 1s, O 1s ve B 1s atomik orbitallerine karşılık gelen belirli pikler gözlemlenmiştir. Grafikte belirgin olarak 4B8'in B 1s pikinin daha şiddetli olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum h-BN takviye miktarından kaynaklanmaktadır. Her iki numunede C, N, B ve O elementlerinin atomik yüzde oranları 4B1 için sırasıyla 83,71, 8,70, 2,46 ve 5,13 olarak ölçülmüşken bu değeler 4B1 için 85,57, 6,61, 5,14 ve 2,69'dur.



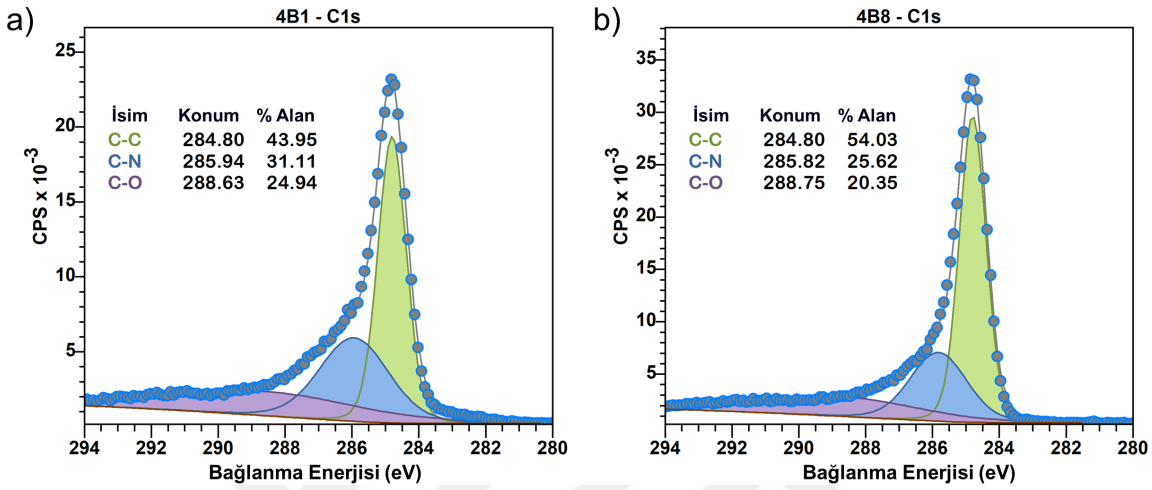
Şekil 28. 4B1 ve 4B8 numunelerine ait XPS genel tarama spektrumu

Şekil 29'de C 1s'nin yüksek çözünürlüklü taramalarında 4B1 için 284,8 eV, 285,94 eV, 288,63 eV ve 4B8 için 284,8 eV, 285,82 eV, 288,75 eV bağlanma enerjisi noktaları karbonun sp2 hibritleşmesi ile oluşan C-C, C-N ve C-O bağlarına karşılık gelmektedir. Burada piklerin kapladıkları alanlar da göz önüne alındığında h-BN katkısının %1'den %8'e çıkartılması durumunda elektronik yapıda değişimlerin meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

C-N bağ miktarının artan h-BN miktarına rağmen atomik olarak %31,11'den %25,62'ye kadar düşmesi, PVP'nin termal bozunması sırasında grafitik yapı içerisinde daha az azot katkılanmasından kaynaklanmaktadır (Ghimire vd., 2019). Bu durumun nedeni h-BN katkısının geliştirdiği termal iletkenlik nedeniyle PVP'nin grafit yapısı içerisinde farklı termal bozunma davranışı sergilediğiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca h-BN takviye miktarının artması ile birlikte grafit yüzeyinde bulunan adsorbsiyon bölgelerini daha fazla işgal olması, grafitik matris içerisinde azotun bağlanma olasılığını düşürecektir.

Her iki numune için N 1s yapılan yüksek çözünürlüklü taramada (Şekil 30) azotun yapı içerisinde üç farklı durumda bulunduğu belirlenmiştir. 4B1 numunesinde spesifik olarak 396,5eV ve 400,3eV pirolik (N=C) ve piridinik (N-C) bağlarını ifade etmektedir

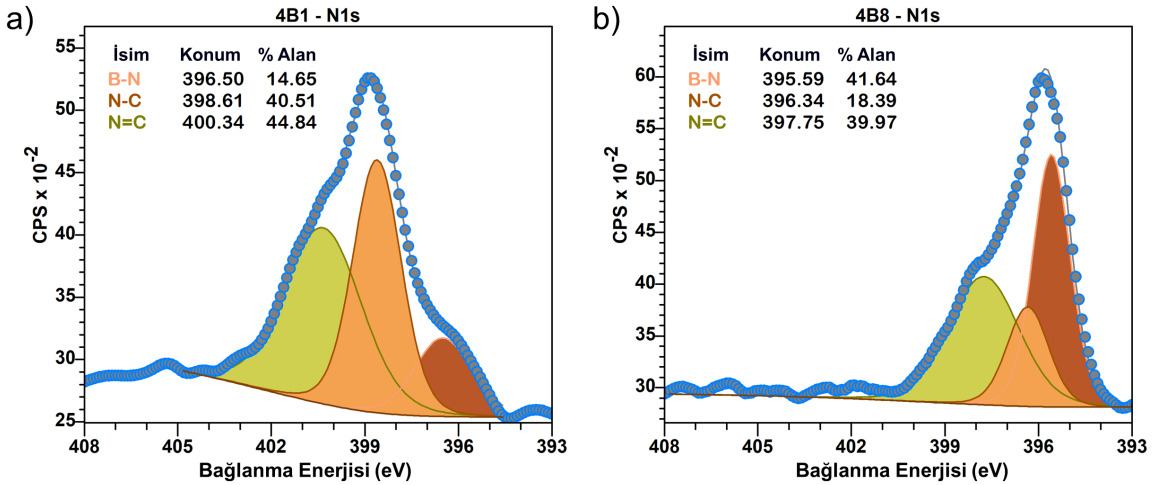
(Lazar vd., 2019; Matanovic vd., 2016). 4B8 numunesinde ise bu bağlar sırasıyla 396,3eV ve 397,7eV enerji düzeyinde oluşmaktadır. 4B8 numunesinde yapı içerisinde daha fazla h-BN barındığından B-N bağ miktarı atomik olarak %41,6 iken 4B1 numunesinde %14,6 kadardır.



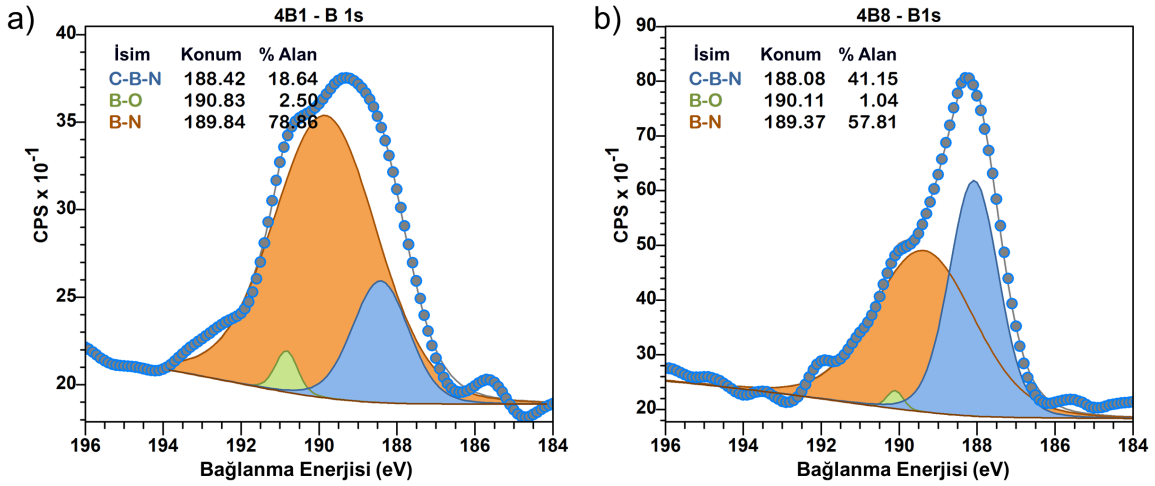
Şekil 29. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerinin C 1s enerji seviyesine ait yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

Piridinik ve pirolik azot konfigürasyonlarının karbon esaslı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansın geliştirilmesinde önemli bir rol aldığı bilinmektedir (Paek vd., 2013). Grafitik matrisin N ile katkılanması Fermi enerji seviyesinin üzerinde lokalize olmuş elektronlar oluşturur. Yapıya zengin miktarda elektron ilavesi elektriksel iletkenliği geliştirmekle birlikte, yapı içerisinde fonksiyonel gruplar kazandırır. Bu yüzden N katkılı grafit esaslı malzemeler yüksek spesifik kapaistans sergilemektedir (Krause vd., 2020; Zhan vd., 2016). Sonuç N 1s enerji seviyesinde pirolik ve piridinik azot bağı oranlarının toplam 4B1 numunesinde 4B8'e göre daha fazla olması, 4B1'in daha iyi elektrokimyasal performans sergilemesini açıklamaktadır. Ayrıca nano takviye miktarından farklı olarak her iki numunenin pik konumları ve spektrumunun benzer davranış göstermesi, B-N bağlarının tutarlılığını kanıtlamaktadır.

4B1 ve 4B8 numunelerinin B 1s enerji seviyesinin spektrumu Şekil 31'da verilmiştir. Burada B-N bağları 4B1 için 189,8 eV ve 4B8 için 189,3 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Ayrıca C-H-B bağlarının varlığı h-BN'nin grafitik matris içerisine entegre olduğunu ifade etmektedir. Yapılan ısıl işlemlerden kaynaklı olarak her iki numunede bir miktar h-BN'nin oksitlenip B-O bağlarını oluşturduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 30. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerinin N 1s enerji seviyesine ait yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

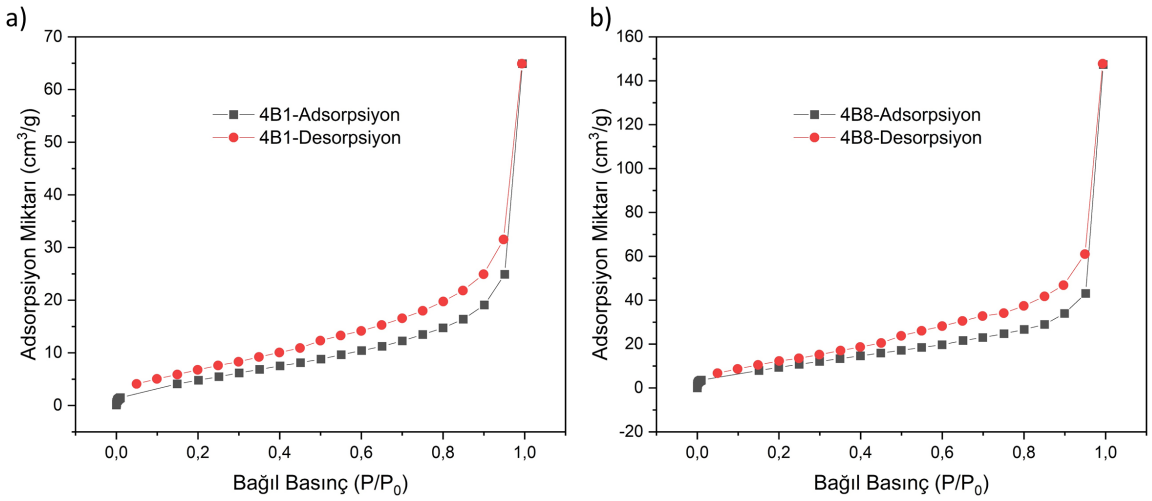


Şekil 31. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerinin B 1s enerji seviyesine ait yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

3.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizleri

Şekil 32, 4B1 ve 4B8 kodlu elektrotların N_2 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerini verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4 izoterm ve H3 histerezis döngüsüne göre karakterize edilmiştir (Tuan Nguyen vd., 2019). Tip 4 izotermleri orta miktarlarda mezoporoz gözenekler ile az sayıda mikro gözeneğin varlığını göstermektedir. Bu sınıflandırmaya göre gözenekler mikro gözenekler (<2nm), mezo gözenekler (2<boyut<50nm) ve makro gözenekler (>50nm) olarak sınıflandırılmaktadır (Dujearic-Stephane vd., 2021). 4B8 numunesinin h-BN nanoyapılar ile katkılandırılması EG matris içerisinde daha yüksek yüzey alanı oluşmasına

neden olmuştur. Bu yüzden 4B8 numunesinin sorpsiyon hacmi daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca her iki numunenin BET yüzey alanı, toplam gözenek boyutu ve ortalama gözenek yarıçapı Tablo 3'de verilmiştir. 4B1 için BET yüzey alanı 16,48 m^2/g iken 4B8 için 36,60 m^2/g olarak hesaplanmıştır. 4B8'in yüzey alanının 2 kattan daha fazla artmasının nedeni EG matris üzerinde bulunan h-BN nano takviyelerin yüzey alanından kaynakladığı düşünülmektedir (Nyamukamba vd., 2012). Takviye miktarının artmasıyla birlikte daha fazla topaklanmış nano partiküllerin mezo gözenek miktarına katkıda bulunacağından dolayı 4B8'in gözenek boyutu 4B1'e göre 2 kat daha fazla çıkmıştır (Mohtar vd., 2021). Öte yandan ortalama gözenek yarıçapı her iki malzeme için yaklaşık olarak aynı değerdedir.

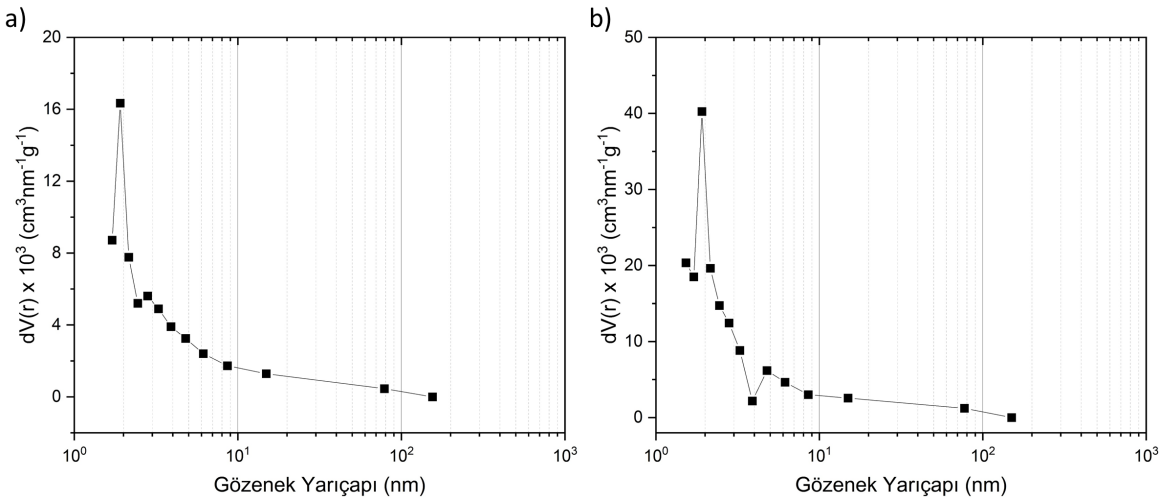


Şekil 32. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerine ait azot adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermleri

Tablo 3. 4B1 ve 4B8 numunelerinin dokusal özellikleri

Numune	**BET Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Toplam Gözenek Boyutu (cc/g)**	**Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)**
4B1	16,48	0,11	12,18
4B8	36,60	0,22	12,46

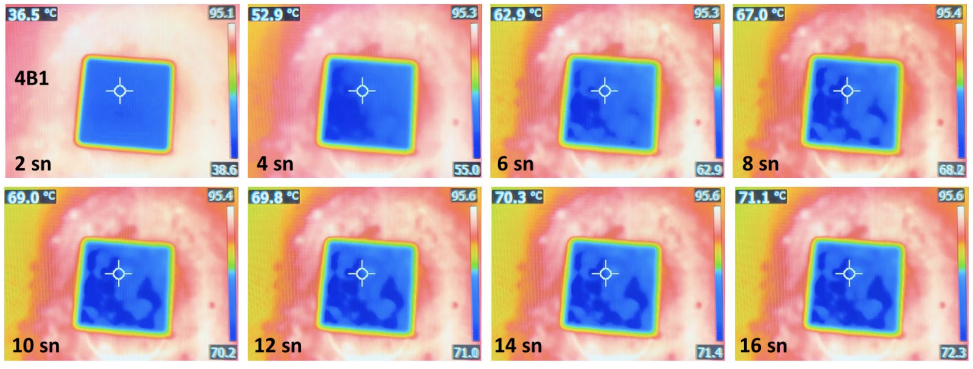
Şekil 33, desorbsiyon eğrilerinden yola çıkarak Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle hesaplanmış gözenek-boyut dağılım grafiği verilmiştir. Burada gözenek boyut dağılımı her iki numune için 1 ve 120 nm aralığında yayılmaktadır ve gözenek boyutu yaklaşık olarak 1,9 nm'de yoğunlaşmıştır.



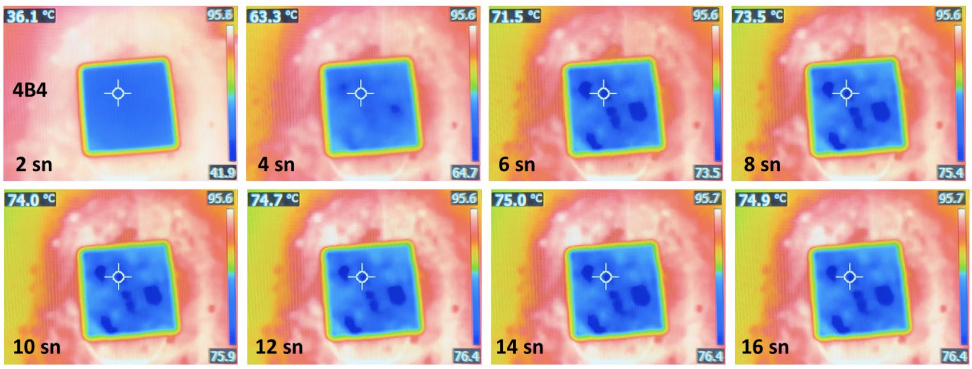
Şekil 33. (a) 4B1 ve (b) 4B8 numunelerine ait BJH yöntemi ile oluşturuşmuş gözenek boyutu dağılımı

3.8. Termal Özelliklerin Analizi

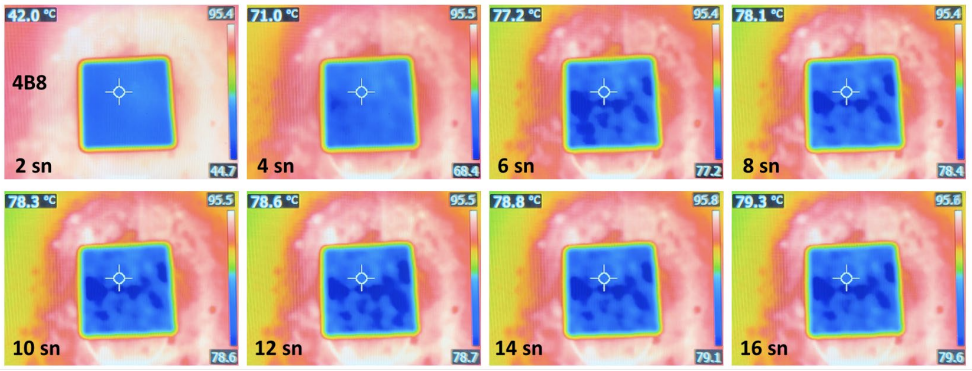
4B1, 4B4 ve 4B8 için sırasıyla Şekil 34, Şekil 35 ve Şekil 36'de verilen kızılötesi termal kamera görüntüleri, önceden 80°C'ye ısıtılmış bir tabla üzerine yerleştirildikten sonra belirli bir zaman periyodu boyunca sıcaklıkta meydana gelen değişimleri göstermektedir. Şekillerde mavi renk tonları soğuk bölgeleri ifade ederken, kırmızı veya beyaz bölgeler en sıcak noktaları vermektedir. 16 saniye süre boyunca 4B1 numunesinin sıcaklığı 38,5°C'den 71,1°C'ye, 4B4'ün sıcaklığı 36,1°C'den 74,9 °C'ye ve 4B8'in sıcaklığı ise 42,0°C'den 74,9°C'ye çıkmıştır. Burada h-BN takviye oranının artmasıyla beraber numunelerin daha hızlı ısındığı ve aynı sürede daha yüksek sıcaklığa ulaştığı gözlemlenmiştir. Yüksek termal iletkenlik süperkapasitör uygulamalarında elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ısının etkin bir şekilde dağıtılması için aranan bir özelliktir (Burheim vd., 2014).



Şekil 34. 4B1 numunesinin kızılötesi kamera görüntüsü



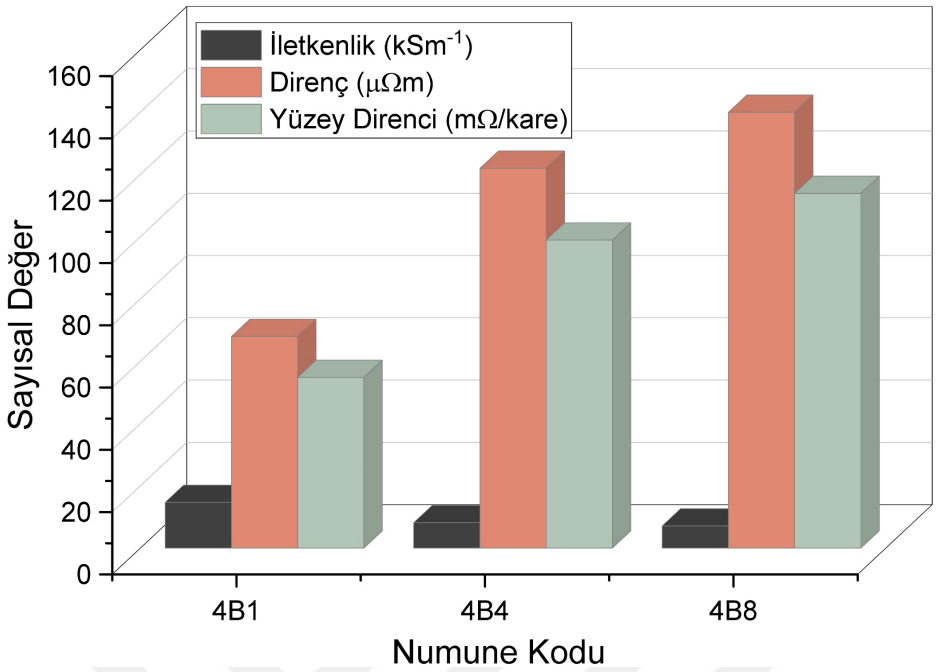
Şekil 35. 4B4 numunesinin kızılötesi kamera görüntüsü



Şekil 36. 4B8 numunesinin kızılötesi kamera görüntüsü

3.9. Elektriksel Özelliklerin Analizi

Elektriksel özellikler dört nokta yöntemiyle ölçülmüştür. Oda sıcaklığında 4B1, 4B4 ve 4B8'in elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla 14,7, 8,16 ve 7,13 kSm^{-1}, özdirenç değerleri 68, 122 ve 140 μΩm ve yüzey direnci değerleri 54,86, 98,95 ve 113,96 mΩ/kare olarak ölçülmüştür (Şekil 37). h-BN katkısının artmasıyla beraber elektriksel direnç ciddi oranda artmıştır. Elektrotlarda yüksek elektriksel iletkenlik bütün elektrot boyunca etkili bir kontak sağlaması ve elektronik iletim yolları oluşturması nedeniyle enerji depolama malzemelerinde önem arz eden bir özelliktir (Entwistle vd., 2022).



Şekil 37. 4B1, 4B4 ve 4B8 kodlu numunelere ait dört nokta yöntemiyle elde edilmiş iletkenlik, direnç ve yüzey iletkenliği grafiği

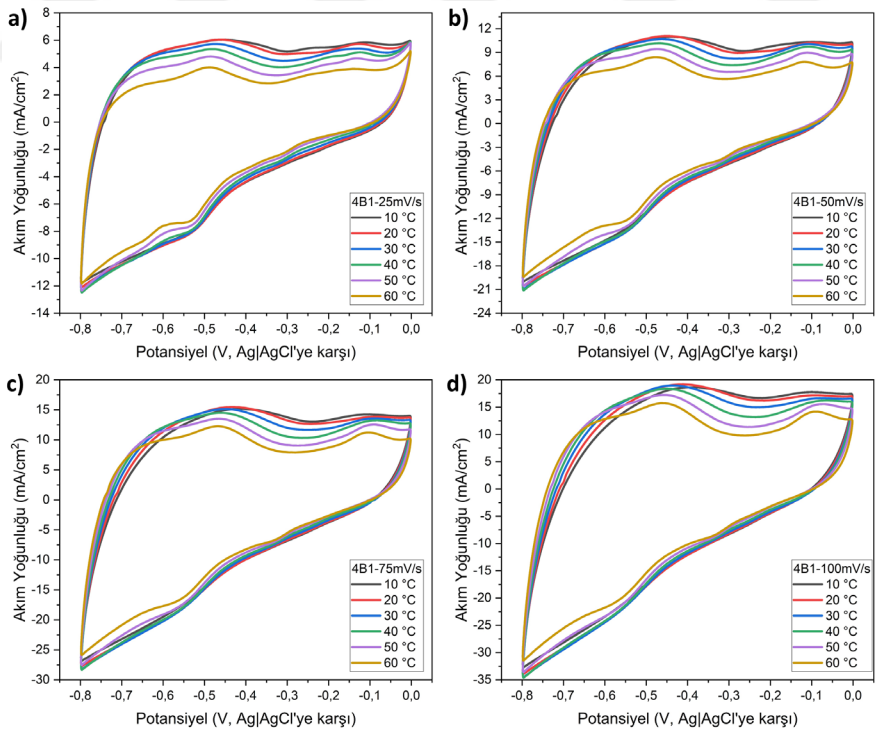
3.10. Elektrokimyasal Analizler

3.10.1. Çevrimsel Voltametre Analizleri

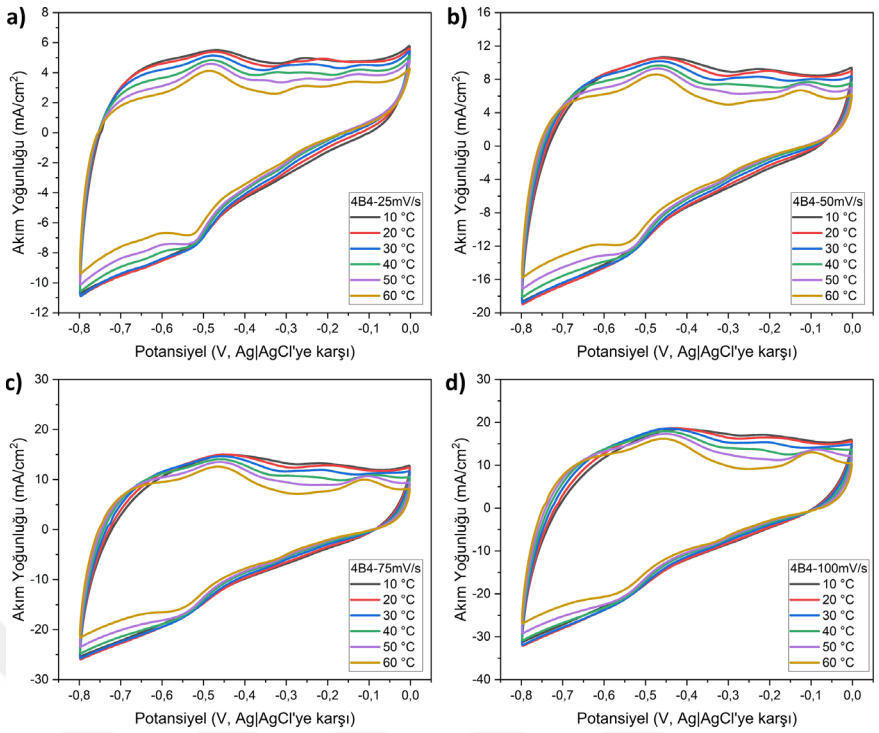
Şekil 38, Şekil 39 ve Şekil 40'de sırasıyla 4B1, 4B4 ve 4B8'e ait farklı tarama hızlarında ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş CV eğrilerini vermektedir. Her üç grafikte CV eğrilerine bakıldığında hem anodik hem de katodik bölgede belirgin redoks pikleri gözlemlenmiştir. Fakat bu pikler 4B8 için çok daha belirgindir. Tarama hızının artmasıyla beraber pik akımının artması, anodik ve katodik pikler arasındaki farkın kademeli olarak değişmesi 4B1, 4B4 ve 4B8 elektrotlarının difüzyon kontrollü reaksiyon kinetiğinin bir göstergesidir (Tummala vd., 2012). Özellikle 4B8'in 25mV/s tarama hızındaki CV grafiğinde yaklaşık -0,50 ve -0,61 V potansiyelde belirgin katodik pikler gözlemlenmiştir (Şekil 41a). Burada tarama yönüne göre oluşan ilk pikin (-0,50 mV) şiddeti sıcaklıkla beraber artmaktadır. Fakat gözlemlenen ikinci pikte yüksek sıcaklık eğrisinin akım cevabı daha düşük olmaktadır. Bu durum ilk reaksiyonun difüzyon tabakasında bulunan elektro-aktif molekülleri hızlı bir şekilde tüketmesinden kaynaklanmaktadır. Anodik bölgede reaksiyon pikleri 10, 20, 30, 40, 50 ve 60°C için -0,38, -0,35, -0,32, -0,29 ve -0,27 V

potansiyelde gerçekleşmektedir (Şekil 41b). Ayrıca katodik bölgeye zıt olarak sıcaklıkla beraber pik şiddeti azalmaktadır.

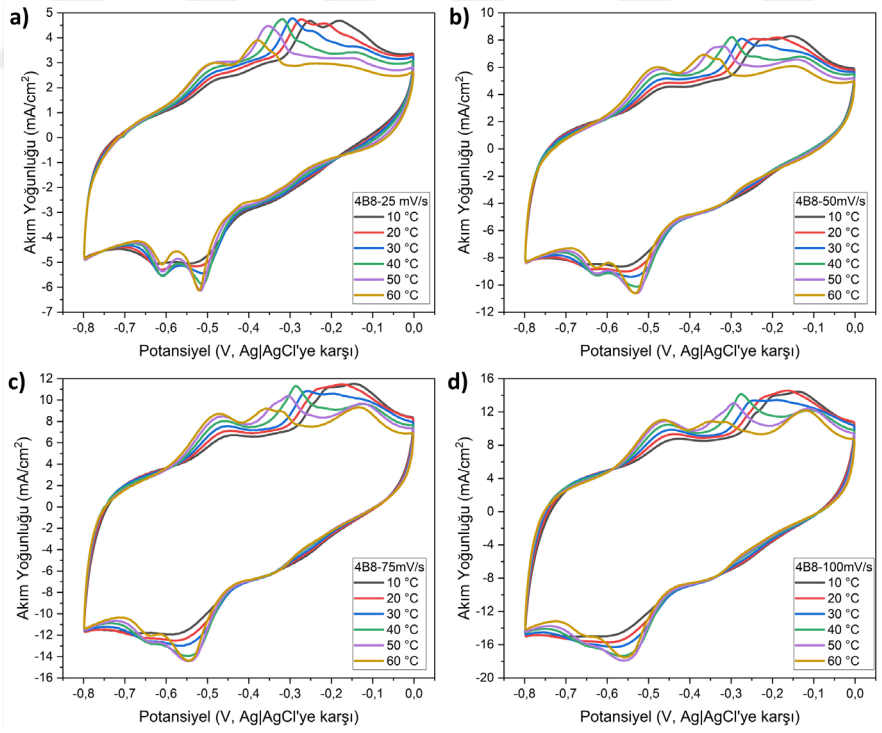
Genel olarak sıcaklığın reaksiyonlara olan etkisi *Arrhenius eşitliği* ile açıklanabilmektedir (Peleg vd., 2012). Artan sıcaklıkla beraber daha fazla kinetik enerjiye sahip olan iyonların difüzyon prosesi hızlanacaktır. Elektrolit yüzeyine daha fazla iyonların ulaşmasıyla beraber reaksiyon kinetiği artacak ve CV eğrilerinde gözlemlenen akım miktarı artacaktır. Sıcaklıktan bağımsız olarak benzer durum tarama hızının artmasıyla gerçekleşmektedir. Sabit sıcaklıkta düşük tarama hızlarında elektrolit içerisindeki iyonların numunelerin yüzeyine difüzyon tabakasının oluşturması için daha fazla vakit vardır (De vd., 2023). Difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden başlayarak kalınlaşması akımın büyüklüğünü belirleyen elektron akısı oluşturur (Andrienko, 2008). Bu yüzden belirlenen potansiyel limite kadar, elektrot yüzeyinde biriken iyon miktarı artmasıyla depolanan şarj miktarı artacak ve dolayısıyla spesifik kapasitans değerleri daha yüksek çıkacaktır. Hem h-BN'nin hem de EG'nin kimyasal olarak kararlı olması, gözlemlenen bu reaksiyonların yapısında yüksek oranda N ve O esaslı fonksiyonel grupların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Qiu vd., 2023).



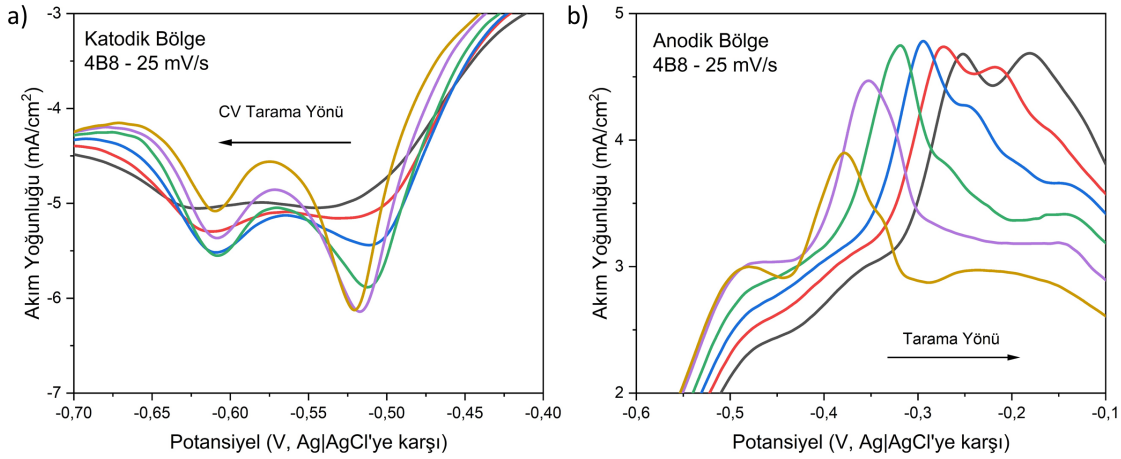
Şekil 38. 4B1 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve tarama hızlarında elde edilen çevrimsel voltametre grafikleri; (a) 25 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 75 mV/s ve (d) 100 mV/s



Şekil 39. 4B4 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve tarama hızlarında elde edilen çevrimsel voltametre grafikleri; (a) 25 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 75 mV/s ve (d) 100 mV/s



Şekil 40. 4B8 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve tarama hızlarında elde edilen çevrimsel voltametre grafikleri; (a) 25 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 75 mV/s ve (d) 100 mV/s

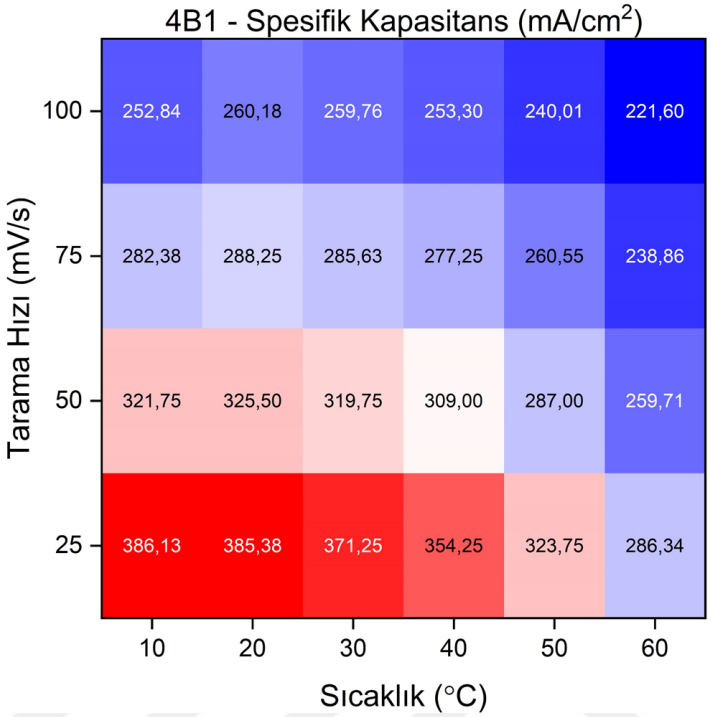


Şekil 41. 4B8 kodlu numuneye ait 25 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafiklerinde oluşan (a) katodik ve (b) anodik piklerin yakınlaştırılmış görüntüsü

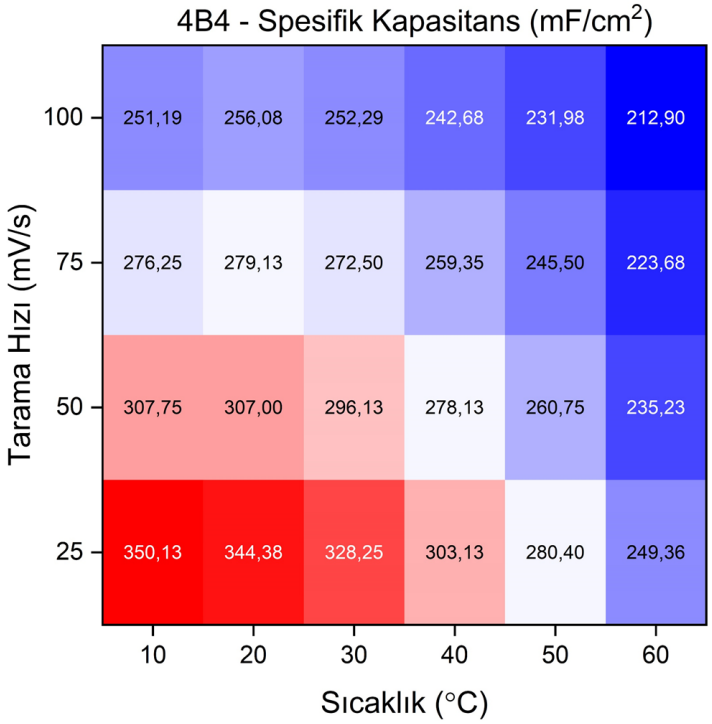
CV eğrilerinden Denklem 12 kullanılarak hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri ısı haritası formatında verilmiştir (Şekil 42, Şekil 43 ve Şekil 44). Sabit sıcaklıklarda tarama hızının artmasıyla beraber spesifik kapasitanslarda sürekli bir düşüş gözlemlenmektedir. 4B1, 4B4 ve 4B8'in CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin sıcaklık ve tarama hızına bağlı olarak değişiminin daha iyi analiz için veriler kontur grafiği olarak görselleştirilmiştir (Şekil 45, Şekil 46 ve Şekil 47).

Her üç grafikte de kapasitans değerleri 10°C'den oda sıcaklığına gelindiğinde bazı istisnalar dışında artmaktadır. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda 4B1'in kapasitans değerlerinde hızlı bir düşüş gerçekleşmektedir. Bu değişimler 4B4 için benzer şekildedir. 4B8 için kapasitans artışı 40°C'ye kadar sürmektedir ve nerdeyse tüm tarama hızlarında 20°C-50°C arasında kararlı davranmaktadır. Sıcaklık 10°C'den 60°'ye çıktığında 4B1 numunesinin 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızları için spesifik kapasitanlarda meydana gelen yüzde değişimi sırasıyla -25,8, -19,2, -15,4, ve -12,3 olarak hesaplanmıştır. Aynı değerler 4B4 numunesi için -15,2, -19,0, -23,5, -28,7 iken 4B8 numunesi için -7,3, -1,9, -0,47, ve -0,3'tür (Şekil 48). 4B8 sıcaklık değişimlerine karşı daha kararlı davranırken 4B1 ve 4B4 numunesine göre daha düşük spesifik kapasitans sergilemiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber elektrolit iyonlarının mobilitesinin ve dolayısıyla spesifik kapasitansın artmasına rağmen belirli bir sıcaklıktan sonra elektrot yüzeyinde oluşan EÇK daha kararsız hale gelmektedir. Bu durum elektrotların şarj tutma yeteneğini zayıflatarak daha düşük kapasitansa neden olmaktadır (S.-W. Xu vd., 2019). Sonuç olarak EG matris içerisine katkılandırılan h-BN'nin yüksek termal iletkenliği, ısıyı daha kolay dağıtarak geniş bir

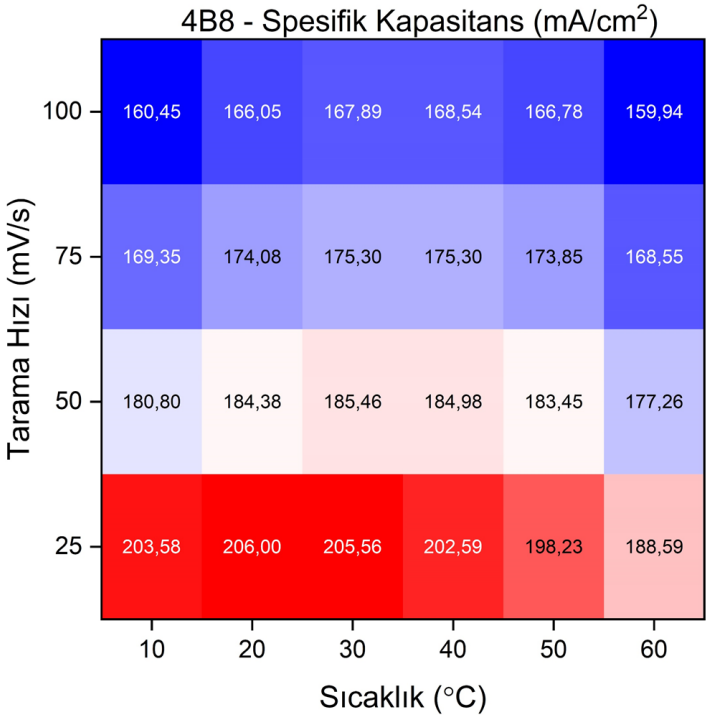
çalışma sıcaklığında elektrotların kararlı elektrokimyasal davranış sergilemesini sağlamaktadır.



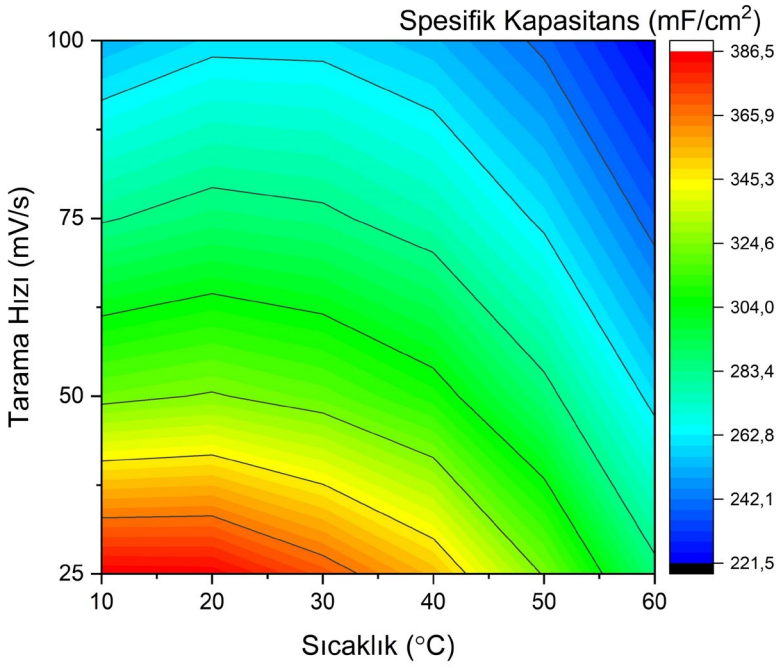
Şekil 42. 4B1 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri



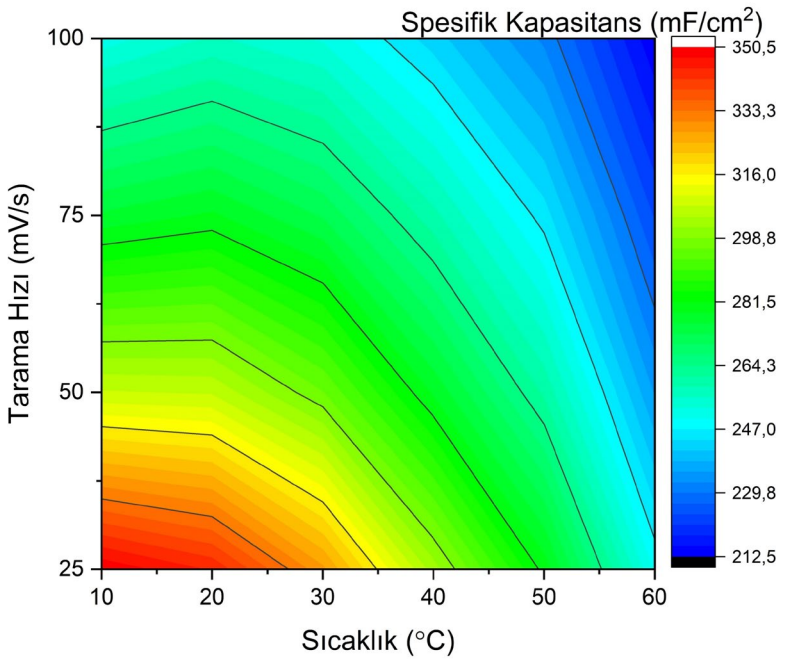
Şekil 43. 4B4 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri



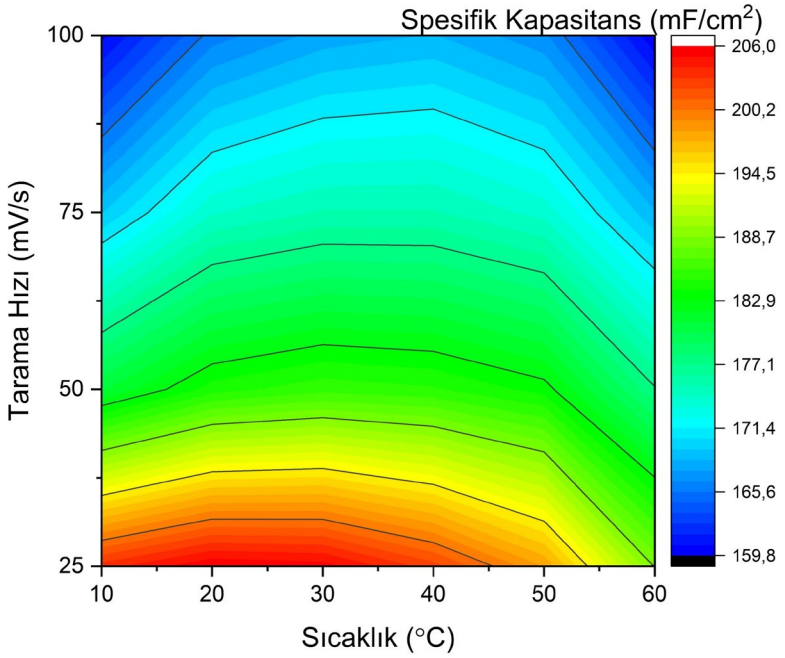
Şekil 44. 4B8 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri



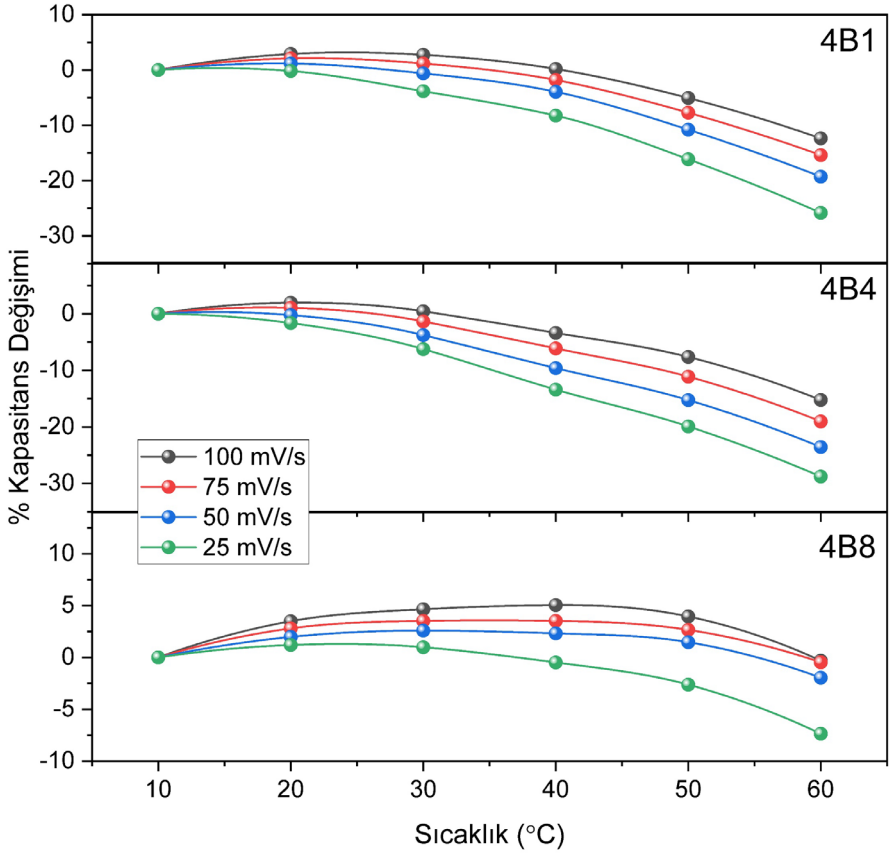
Şekil 45. 4B1 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerlerinin kontur grafiği



Şekil 46. 4B4 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerlerinin kontur grafiği



Şekil 47. 4B8 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış spesifik kapasitans değerlerinin kontur grafiği



Şekil 48. 4B1, 4B4 ve 4B8 kodlu numunelerin çevrimsel voltametre verilerinden farklı sıcaklık ve tarama hızlarında hesaplanmış 10°C'ye göre yüzde kapasitans değişim grafiği

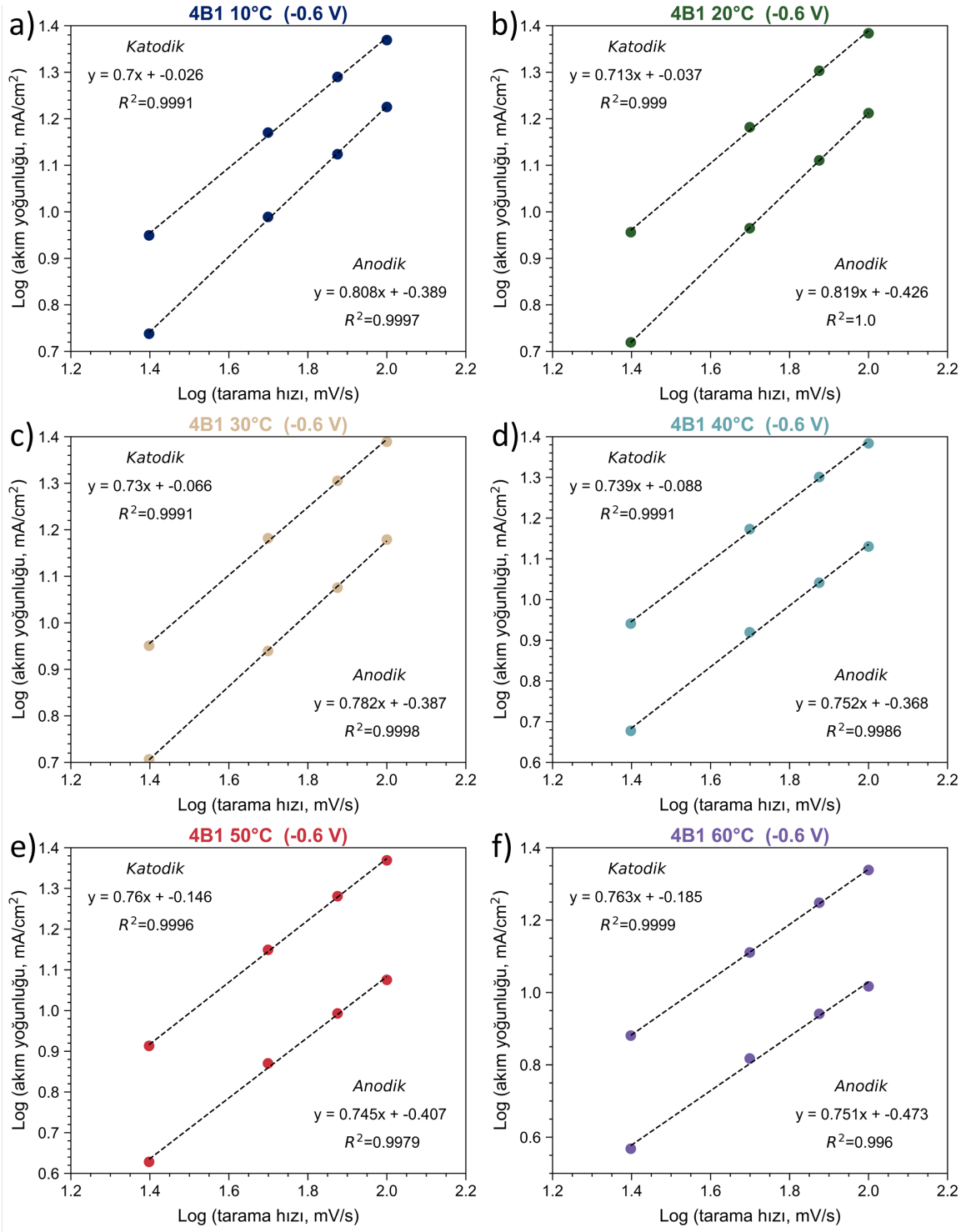
4B1, 4B4 ve 4B8'in enerji depolama mekanizması ve kinetiği konusunda daha fazla bilgi sahibi olmak için Dunn Yöntemi (J. Wang vd., 2007) uygulanmıştır. Şekil 49, Şekil 50 ve Şekil 51'da farklı sıcaklıklarda elde edilen CV eğrilerinden -0,6 V sabit potansiyelde okunan anodik ve katodik akımlarının tarama hızına karşı logaritması alınmıştır. Bu bağımlı değişkenlerin arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla lineer regresyon analizi yapılmıştır. Her üç şekilde de R^2 değerinin 0,99 ve üzerinde olması önerilen doğru denkleminin yüksek oranla veriler ile uyuştuğunu göstermektedir. Doğruların eğimleri elektrotların enerji depolama sırasında meydana gelen baskın mekanizmalarını ifade etmektedir. 4B1 numunesi için katodik *b* değeri 10°C'den 60°C'ye çıkıldığında 0,70'ten 0,76'ya kadar sürekli bir artış gösterirken anodik *b* değeri ise 0,80'den 0,75'e kadar düşmüştür. 4B4'te ise katodik *b* değeri 0,72'den 0,81'e, ve anodik *b* değeri ise 0,90'dan 0,80'e düşmüştür. 4B8'de ise katodik *b* değeri 0,79'dan 0,84'e ve anodik *b* değeri 0,84'ten 0,86'ya kadar çıkmıştır. Bu değerlerin 0,5 ve 1 arasında olması elektrotların ideal davranmadığını, kapasitif ve difüzyon mekanizmalarının aynı anda gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca katodik reaksiyonların sıcaklıkla beraber daha kapasitif baskın hale gelmesi iyileşmiş yük transferi ve elektron

mobilitesinden kaynaklanmaktadır. Anodik reaksiyonların ise sıcaklıkla birlikte difüzyon baskın hale gelmesi elektrot yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasında elektrolitlerin ulaşılabilirliği ile ilgilidir (Bard ve Faulkner, 1980). Ayrıca sıcaklığın artmasıyla beraber elektrotlarda kapasitif enerji depolamanın daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Göreceli olarak 4B1 elektrotunun enerji depolama mekanizması difüzyon baskın iken 4B8 için kapasitif baskın olduğu ve 4B4 için baskın mekanizma 4B1 ve 4B8 arasında kaldığı sonucuna varılmıştır. Bu durum h-BN nano takviyelerinin EÇK oluşumu için daha çok aktif yüzey alanını sağlamasından kaynaklanmaktadır.

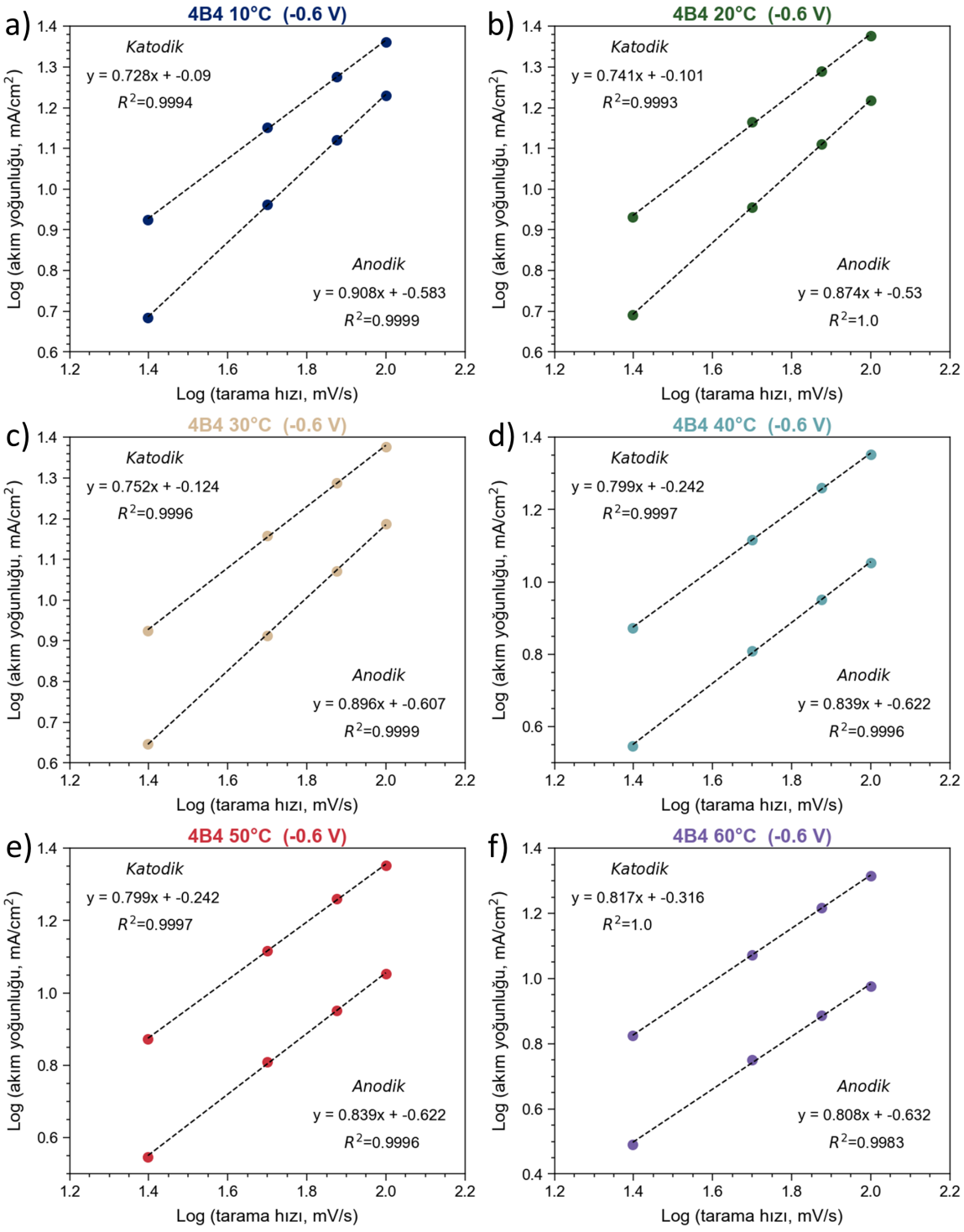
Belirtilen sıcaklıklarda 50 mV/s'de hesaplanan difüzyon akımlarının ve deneysel akımlarının CV grafiği olarak karşılaştırılması Şekil 52, Şekil 53 ve Şekil 54'de verilmiştir. Difüzyon akımı incelendiğinde, 4B8 ağırlıklı olarak redoks piklerinden oluşurken, 4B1 ve 4B4 bozuk dikdörtgen formda oluşmaktadır. 25, 75 ve 100mV/s tarama hızlarındaki grafikler ayrıca ek şekillerde (Ek Şekil 1-9) verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde artan sıcaklıkla beraber CV eğrisinde verilen difüzyon akımının oluşturduğu pik şiddetleri artmaktadır. Bu durum sıcaklığın artması ile beraber elektrotta meydana gelen reaksiyonların kinetiğinin artmasından kaynaklanmaktadır.

CV verilerinden hesaplanan difüzyon ve kapasitif akımlarının tutarlılığını kontrolü için toplam şarj miktarı tekrar hesaplanmıştır. Genel olarak deneysel akım ile hesaplanan akımdan arasındaki fark en fazla %2,6 olarak gözlemlenmiştir. Buradan yapılan işlemlerin ve hesaplamaların doğru ve tutarlı olduğu sonucuna varılmıştır.

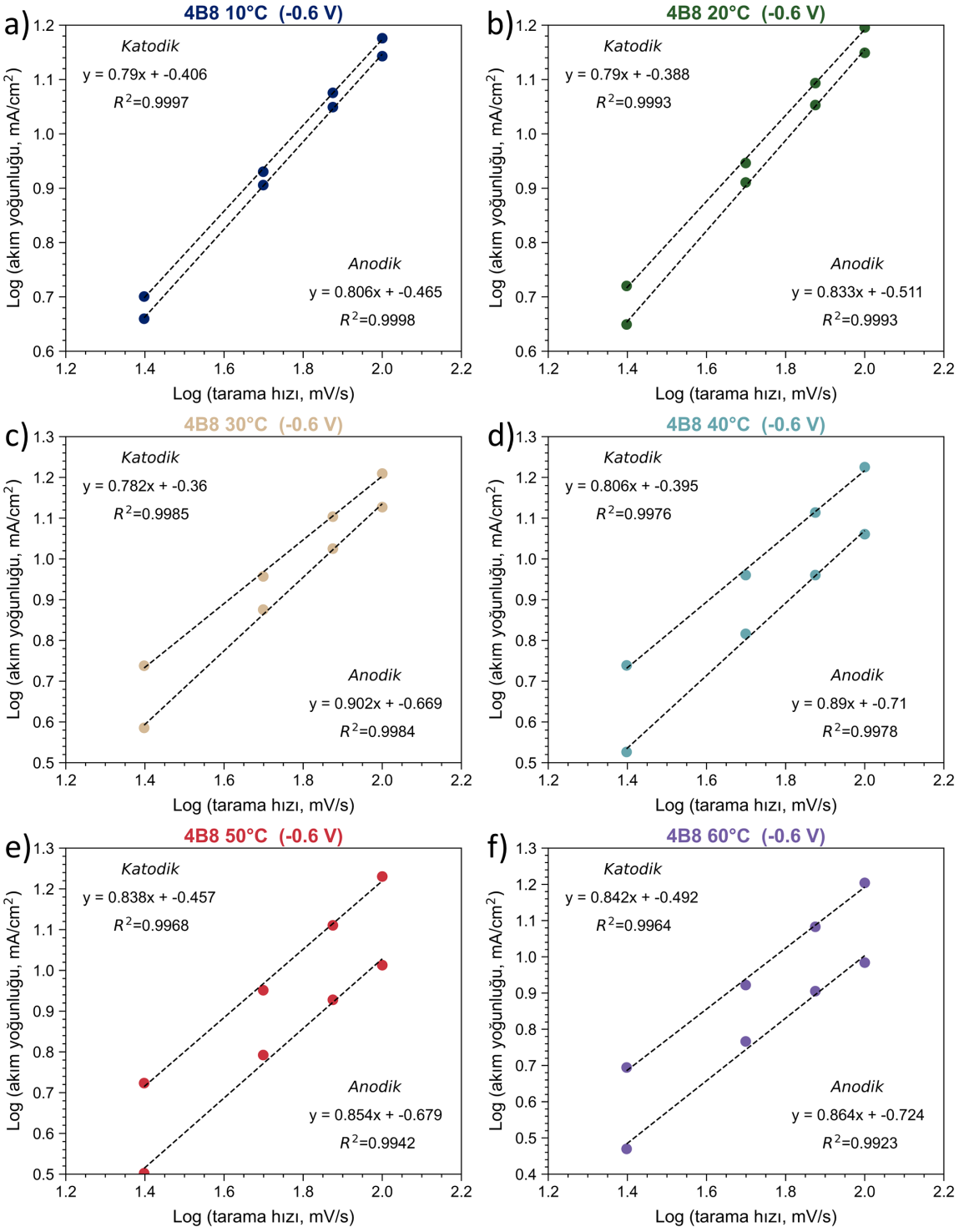
Dunn yöntemi ile hesaplanan difüzyon ve kapasitif akımları ile oluşturulan CV eğrilerinin integrasyonu ile bu prosesler sırasında depolanan şarj miktarı hesaplanmıştır. Tablo 4'te 'te kapasitif proseslerin toplam enerji depolamaya olan katkıları verilmiştir. Bütün elektrotlar için kapasitif katkı yüzdesi sıcaklıkla beraber atmaktadır ve tarama hızıyla beraber azalmaktadır. Bu durum elektrot/elektrolit arayüzeyinde daha hızlı yük transferinin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



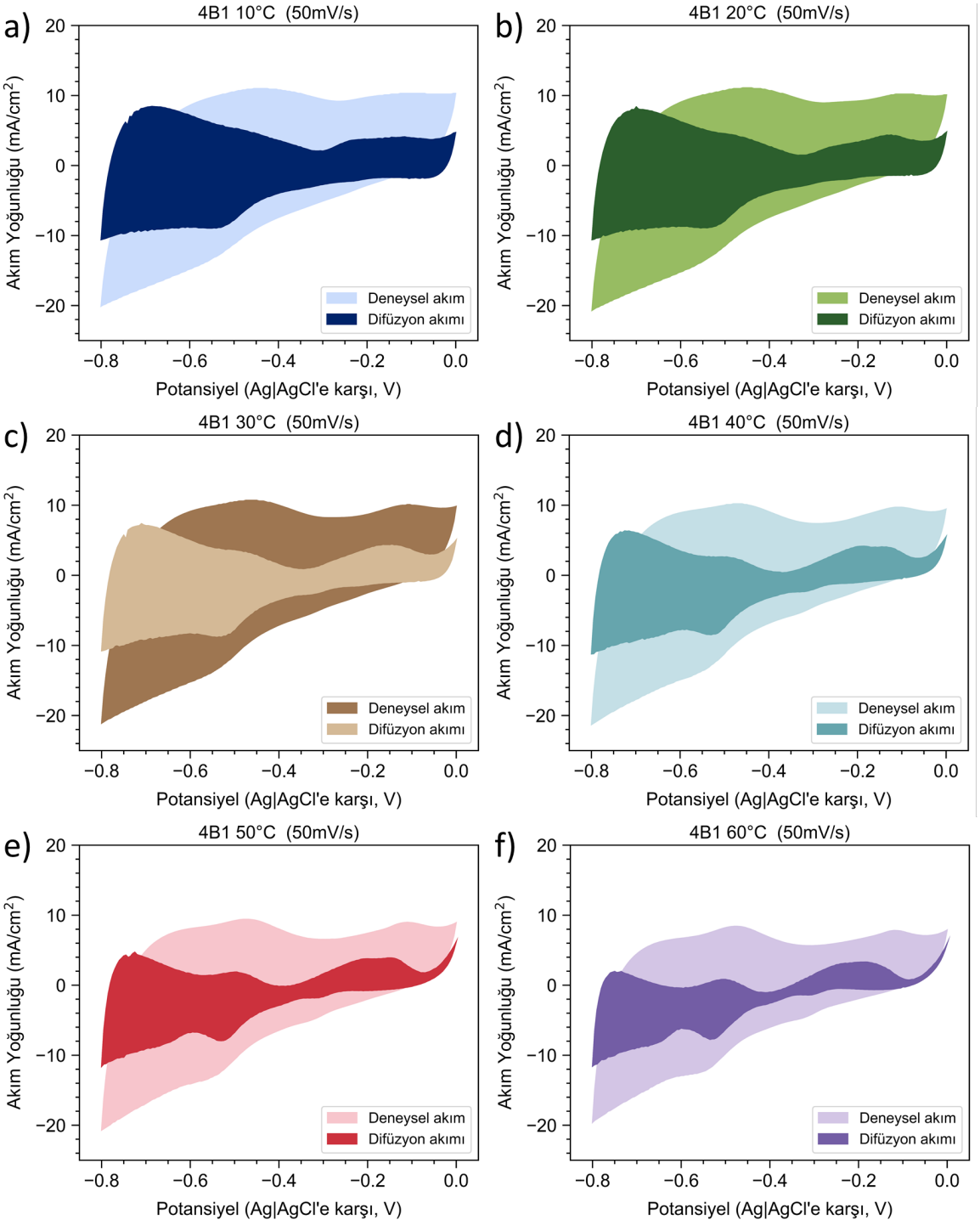
Şekil 49. 4B1 kodlu numunenin farklı tarama hızlarının logaritmasına karşı farklı sıcaklıklarda ve -600 mV potansiyelde okunan anodik ve katodik akım yoğunluğu verilerin logaritmasının lineer regresyon analizi



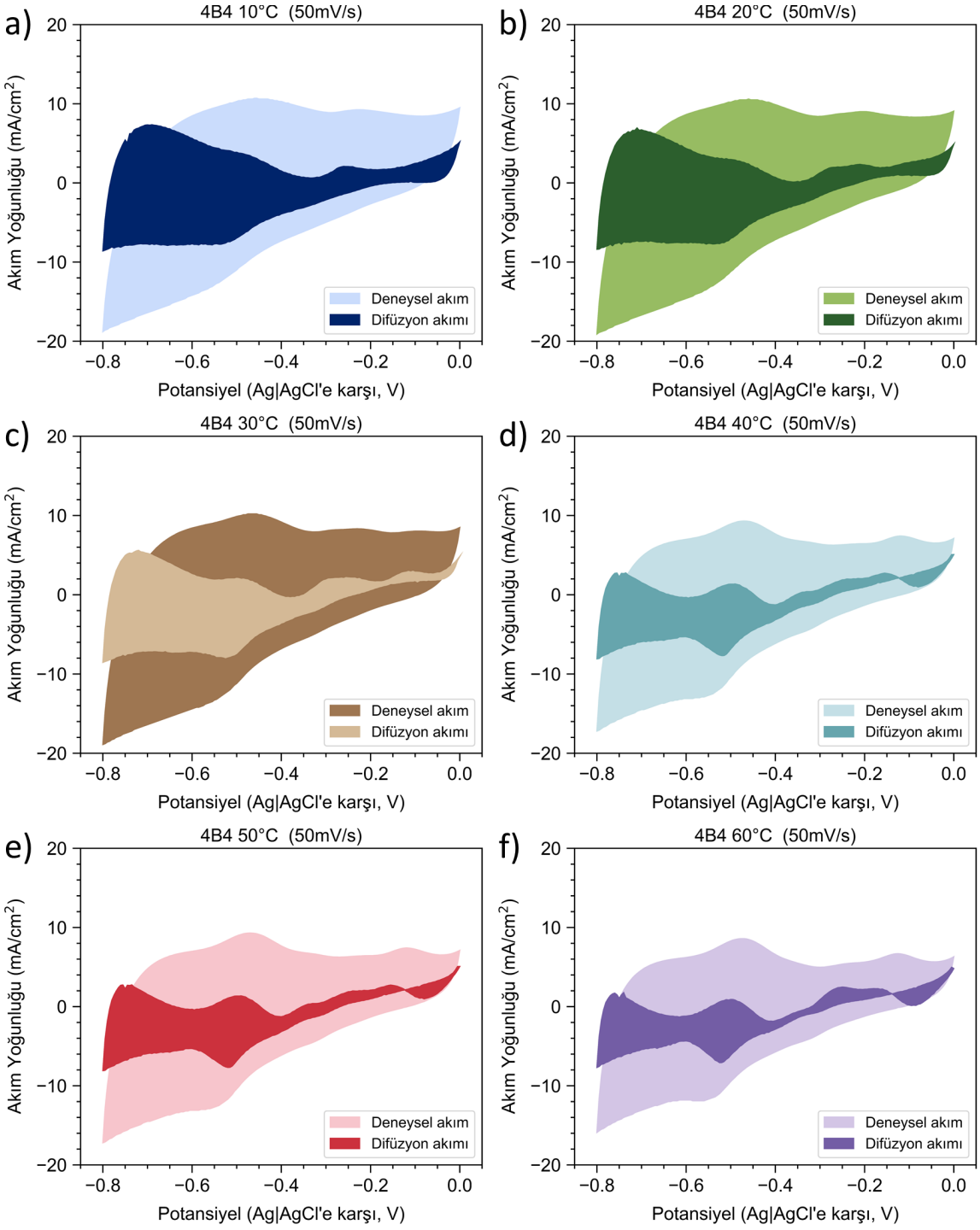
Şekil 50. 4B4 kodlu numunenin farklı tarama hızlarının logaritmasına karşı farklı sıcaklıklarda ve -600 mV potansiyelde okunan anodik ve katodik akım yoğunluğu verilerin logaritmasının lineer regresyon analizi



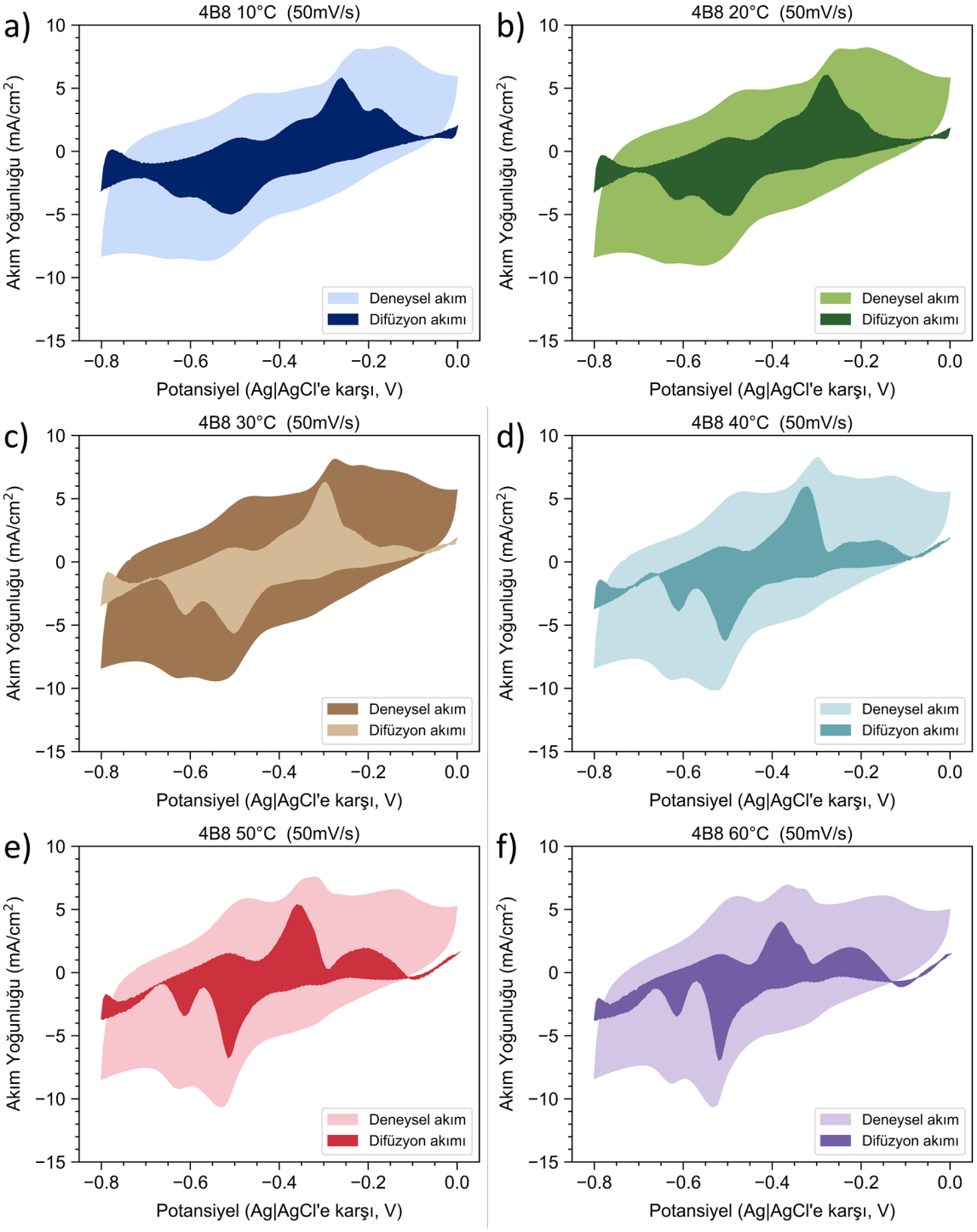
Şekil 51. 4B8 kodlu numunenin farklı tarama hızlarının logaritmasına karşı farklı sıcaklıklarda ve -600 mV potansiyelde okunan anodik ve katodik akım yoğunluğu verilerin logaritmasının lineer regresyon analizi



Şekil 52. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 50 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



Şekil 53. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 50 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



Şekil 54. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 50 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması

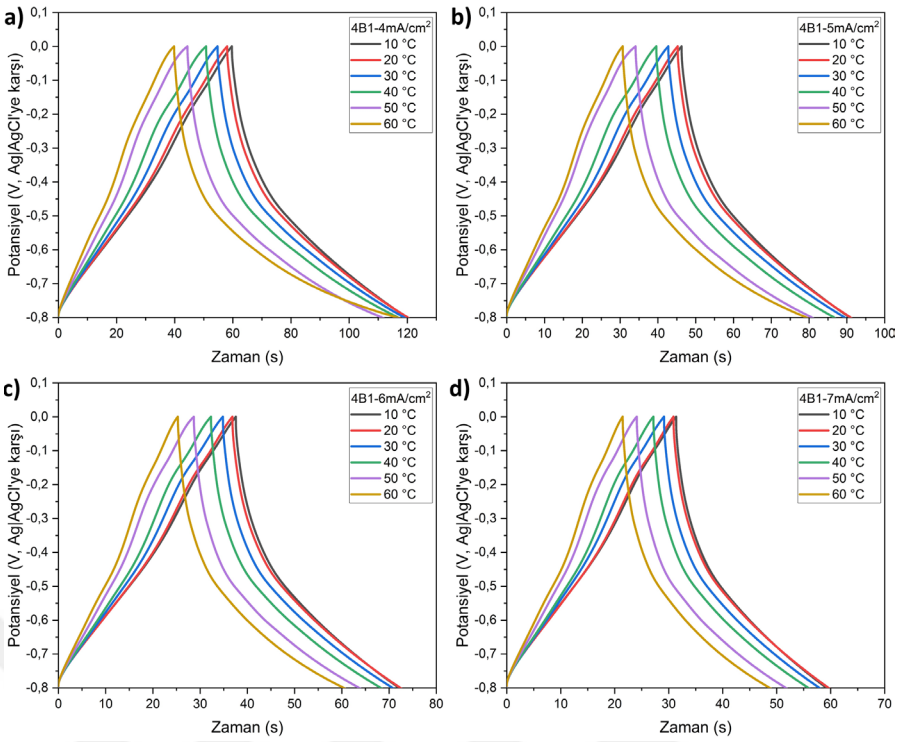
Tablo 4. Dunn yöntemi ile hesaplanan % kapasitif katkı oranları

Numune	Tarama Hızı (mV/s)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
4B1	100,0	46,8	51,4	56,4	59,5	64,4	70,0
	75,0	43,3	47,8	52,9	56,0	61,0	66,9
	50,0	38,4	42,8	47,8	51,0	56,1	62,2
	25,0	30,6	34,6	39,3	42,4	47,5	53,8
4B4	100,0	59,8	64,8	69,2	74,4	78,5	82,3
	75,0	56,3	61,5	66,1	71,7	76,0	80,1
	50,0	51,3	56,6	61,4	67,4	72,1	76,7
	25,0	42,7	47,9	52,9	59,3	64,7	70,0
4B8	100,0	73,0	75,9	77,4	79,5	80,7	81,6
	75,0	70,1	73,2	74,8	77,1	78,4	79,3
	50,0	65,7	69,0	70,8	73,3	74,7	75,8
	25,0	57,5	61,1	63,2	66,0	67,7	68,9

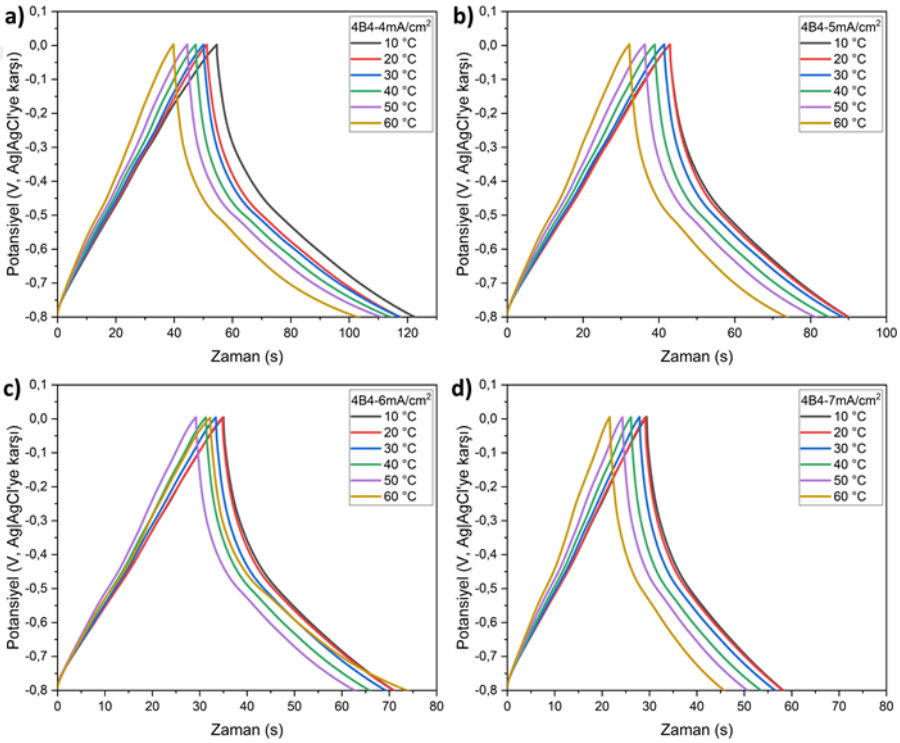
% difüzyon katkısı 100-kapasitif olarak hesaplanmaktadır.

3.10.2. GCD Analizleri

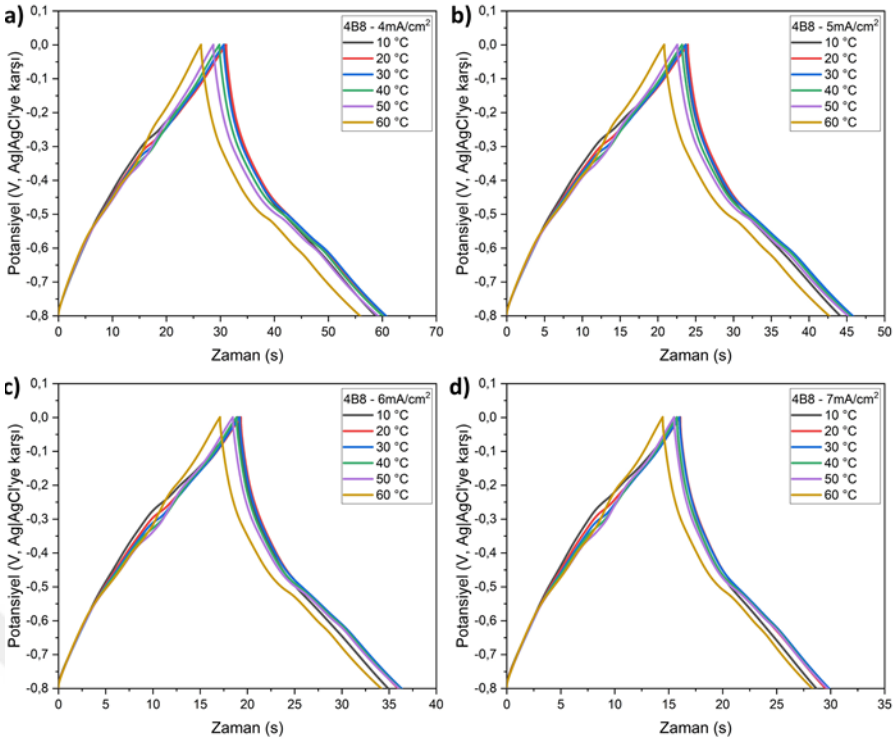
Şekil 55, Şekil 56 ve Şekil 57, 4B1, 4B4ve 4B8'in GCD eğrilerini vermektedir. Eğriler şekil bakımından üçgen benzeri formda olması elektrotların iyi tersinirlik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Aynı akım yoğunluğu ve farklı sıcaklıklar incelendiğinde 4B8 için GCD davranışında nispeten ciddi bir değişiklik olmamıştır. 4B1 ve 4B4 numunelerinde ise artan sıcaklıkla beraber elektrotlar belirlenen potansiyel limite kadar daha erken şarj olmuş ve daha uzun bir süreyle deşarj olmuştur. Bu durum sıcaklıkla artan iyon hareketliliği ile elektrotların daha iyi performans vermesinden kaynaklanmaktadır (Yin vd., 2019). Elektrotların ayrıca şarj verimliliklerinin bir ölçüsü olan kolombik verimlilikleri hesaplandığında (Tablo 5) yüksek sıcaklık ve düşük tarama hızlarında verimliliğin en yüksek değerler çıktığı sonucuna varılmıştır. Genellikle sıcaklığın artmasıyla beraber elektrolitin parçalanması ve diğer redoks reaksiyonları ile ilişkilendirilen ikincil reaksiyonlar yük kaybına neden olduğundan kolombik verimliliğini olumsuz etkilemektedir (Xiong vd., 2015). Fakat 4B1, 4B4 ve 4B8 elektrotlarına bakıldığında yüksek sıcaklıklarda verimlilik kaybı söz konusu olmamaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıklar viskozitenin artmasıyla beraber elektrolit iyonlarının ayrışma hızını düşürmesi kolombik verimliliği etkileyen bir diğer unsurdur (Sato vd., 2004; Xiong vd., 2015).



Şekil 55. 4B1 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj grafikleri



Şekil 56. 4B4 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj grafikleri



Şekil 57. 4B8 kodlu numuneye ait farklı sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj grafikleri

Tablo 5. 4B1, 4B4 ve 4B8'in yüzde kolombik verimlilik değerleri

Numune	Sıcaklık (°C)	Akım Yoğunluğu (mA/cm²)			
		4	5	6	7
4B1	10	60,17	56,87	53,86	51,27
	20	63,49	59,06	56,07	53,52
	30	64,87	61,17	57,56	54,82
	40	67,33	63,51	60,24	57,59
	50	71,81	66,51	61,68	58,88
	60	81,22	74,60	69,14	64,95
4B4	10	66,52	61,16	58,10	55,82
	20	67,81	59,36	57,25	55,77
	30	67,36	59,43	57,62	56,13
	40	68,00	59,87	58,08	56,61
	50	69,55	61,12	59,38	57,75
	60	72,33	63,59	61,44	59,67
4B8	10	52,99	50,40	48,52	47,08
	20	55,59	52,71	50,64	48,99
	30	58,69	55,45	53,16	51,36
	40	61,48	57,88	55,20	53,21
	50	65,42	61,39	58,11	55,80
	60	69,49	65,44	62,23	59,83

3.10.3. EIS Analizleri

4B1, 4B4 ve 4B8'in farklı koşullarda gerçekleştirilmiş EIS sonuçları Şekil 58, Şekil 59 ve Şekil 60'de Nyquist grafiği olarak ve bu verilere uydurulan eşdeğer devre Şekil 61'de verilmiştir. Devrenin deneysel veriler arasındaki uygunluk iyiliği (χ^2) 10^{-4} mertebesinde olması yapılan hesaplamalar arasındaki sapmanın düşük olduğunu anlamına gelmektedir.

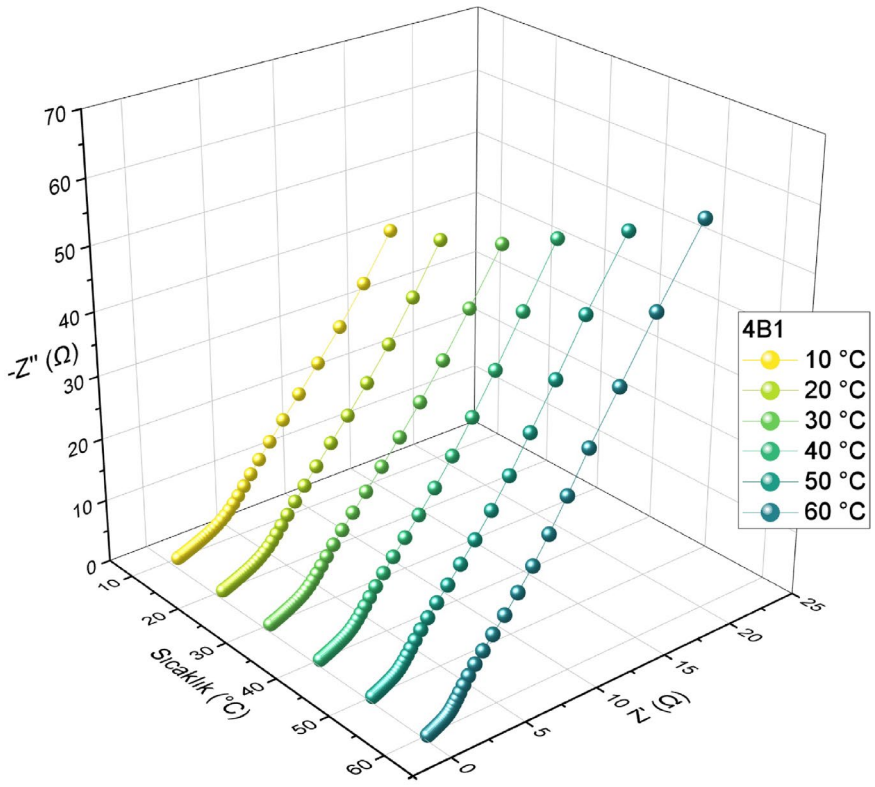
Devrede R_S çözelti direncini veya eşdeğer seri direnci (ESR) ifade etmektedir. Bu direnç elektrolit ile beraber elektrotun iç direncinin toplamıdır (Zhu vd., 2011). Tablo 6'da verilen her bir sıcaklık için ayrı ayrı uydurulan devrede, R_S direncinin sıcaklıkla beraber azaldığı ve 4B8 için daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum elektrolit sıcaklığıyla birlikte artan iyon hareketliliğinin iletkenliğini arttırmasıyla açıklanmaktadır (Cardoso vd., 2008). Küresel olduğu farz edilen yüklü iyonların hareketinin sıcaklığa bağlı değişimi ayrıca Stokes-Einstein bağıntısıyla (Denklem 23) da açıklanabilmektedir. Burada D difüzyon katsayısını, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, r iyonik yarıçap ve η elektrolitin viskozitesini temsil etmektedir. Ayrıca h-BN miktarıyla beraber artan elektriksel direnç değeri de R_S'nin 4B8 için en yüksek değerlerde olmasını da açıklamaktadır.

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \tag{23}$$

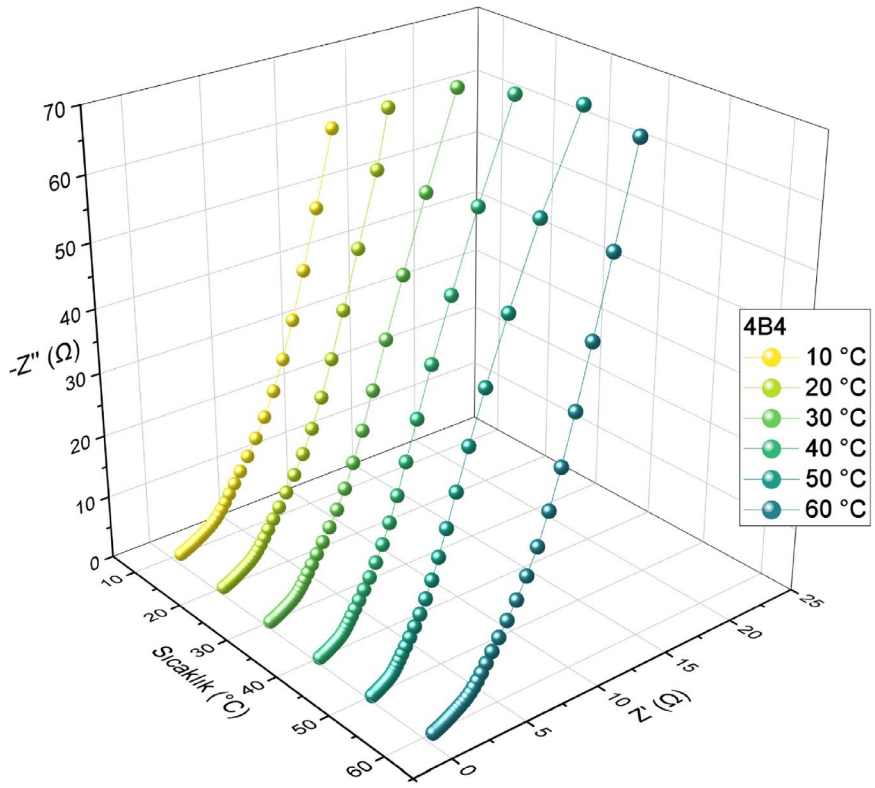
R_{DL} ve R_P sırasıyla elektrik çift katman oluşumu ve faradayik prosesler sırasında (psödokapasitans) oluşan şarj transfer direncini (R_{ct}) ifade etmektedir. R_{ct} elektrolit içerisinde bulunan sulu iyonların elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçerek elektrolit yüzeyine geçebilmesinin bir ölçüsüdür. Düşük R_{ct} değeri elektrot boyunca hızlı iyon transferi demektir (Lou ve Chen, 2015; Zhu vd., 2011). Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgesinde belirgin bir yarı çemberin olmaması enerji depolama mekanizmasında yük transfer direncinin (R_{ct}) çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır.

R_{DL} ve R_P çıkarımı dirençlere bağlı olan ve baskın proseslerin bir ölçüsü olan a değeri ile yapılmıştır. Bu değerin bire yakın olması kapasitif baskın davranışı ifade ederken sıfıra yaklaşması difüzyon baskın mekanizmayı ifade etmektedir. CPE_{DL} için bu değer minimum 0,85 iken CPE_P için maksimum 0,55 olarak gözlemlenmiştir. EÇK oluşumu elektriksel alan içerisinde gerçekleşen şarj ayrışmasına bağlı ve yüksek tersinir özellik gösterdiğinden R_{DL} değeri çok düşüktür. Öte yandan R_P'nin yüksek olması faradayik prosesler sonucunda oluşan elektron transferi prosesi ve yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmekten kaynaklanmaktadır.

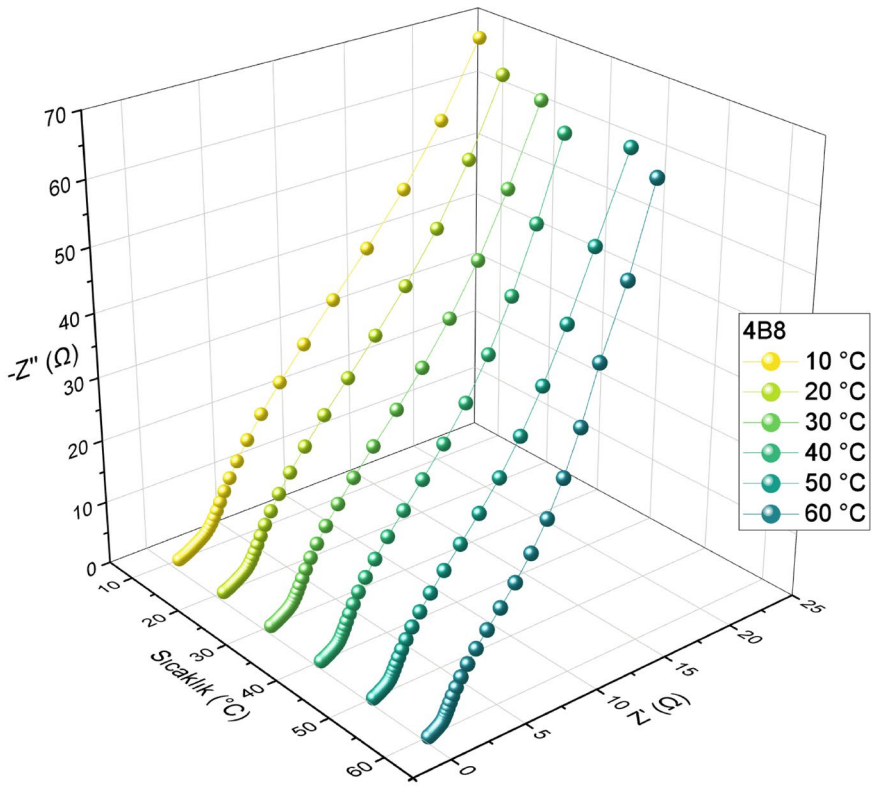
CPE_{DL} ise elektrotların yüzeyinde iyonik/elektronik yüklerin seperasyonu sonucunda kaynaklanan EÇK kapasitansını ifade etmektedir. CPE ile birlikte verilen *a* değeri bu kapasitansın ideallikten olan sapmasını ifade etmektedir. Bu değer sıfıra eşit olduğunda empedans uygulanan frekanstan tamamen bağımsızdır (Rezaei Niya ve Hoorfar, 2016). CPE_P ise potansiyele bağlı olarak gerçekleşen faradayik yük transfer işlemi ile oluşan kapasitansı tekabül etmektedir (W. Wang vd., 2014).



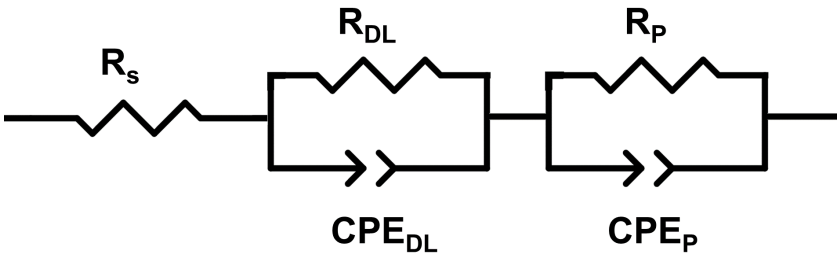
Şekil 58. 4B1 kodlu numuneye ait farklı deney sıcaklıklarındaki Nyquist grafiği



Şekil 59. 4B4 kodlu numuneye ait farklı deney sıcaklıklarındaki Nyquist grafiği



Şekil 60. 4B8 kodlu numuneye ait farklı deney sıcaklıklarındaki Nyquist grafiği



Şekil 61. EIS verileri için önerilen Randles eşdeğer devre şeması, R_s çözelti direnci, R_{DL} EÇK için şarj iletim direnci, CPE_{DL} EÇK kapasitansı, CPE_P psödokapasitans, R_P faradayik prosesler için şarj iletim direnci

Tablo 6. Uydurulan eşdeğer devre elemanlarının sayısal değerleri

Numune	**Sıcaklık**	**R_s**	**Y_P**	***a***	**R_P**	**Y_{DL}**	**a**	**R_{DL}**	**Uygunluk İyiliği**
	°C	Ω	$S*s^a$		Ω	$S*s^a$		Ω	χ^2
4B1	10	0,61	0,101	0,45	9,12	0,084	0,92	315	$2,2x10^{-4}$
	20	0,52	0,101	0,46	6,17	0,075	0,89	445	$1,8\ x10^{-4}$
	30	0,46	0,102	0,48	4,48	0,068	0,87	491	$1,8\ x10^{-4}$
	40	0,40	0,099	0,49	3,13	0,061	0,85	969	$1,6\ x10^{-4}$
	50	0,36	0,099	0,51	2,15	0,055	0,84	1664	$1,7\ x10^{-4}$
	60	0,33	0,091	0,53	1,52	0,051	0,84	1864	$2,1\ x10^{-4}$
4B4	10	0,67	0,101	0,48	7,43	0,075	0,90	412	$1,2\ x10^{-4}$
	20	0,55	0,103	0,47	6,56	0,066	0,88	549	$4,5\ x10^{-4}$
	30	0,51	0,104	0,50	4,61	0,058	0,88	681	$3,5\ x10^{-4}$
	40	0,46	0,105	0,52	2,58	0,058	0,85	752	$2,0\ x10^{-4}$
	50	0,39	0,098	0,53	1,24	0,056	0,84	1765	$5,1\ x10^{-4}$
	60	0,35	0,099	0,55	0,99	0,052	0,83	2387	$4,1\ x10^{-4}$
4B8	10	0,70	0,101	0,48	2,93	0,044	0,89	511	$4,6\ x10^{-4}$
	20	0,59	0,107	0,49	2,07	0,045	0,87	629	$5,3\ x10^{-4}$
	30	0,52	0,104	0,51	1,54	0,045	0,86	768	$5,7\ x10^{-4}$
	40	0,47	0,105	0,52	1,24	0,045	0,86	800	$7,3\ x10^{-4}$
	50	0,43	0,091	0,55	0,90	0,045	0,85	1705	$6,5\ x10^{-4}$
	60	0,40	0,102	0,55	0,83	0,045	0,85	2994	$6,8\ x10^{-4}$

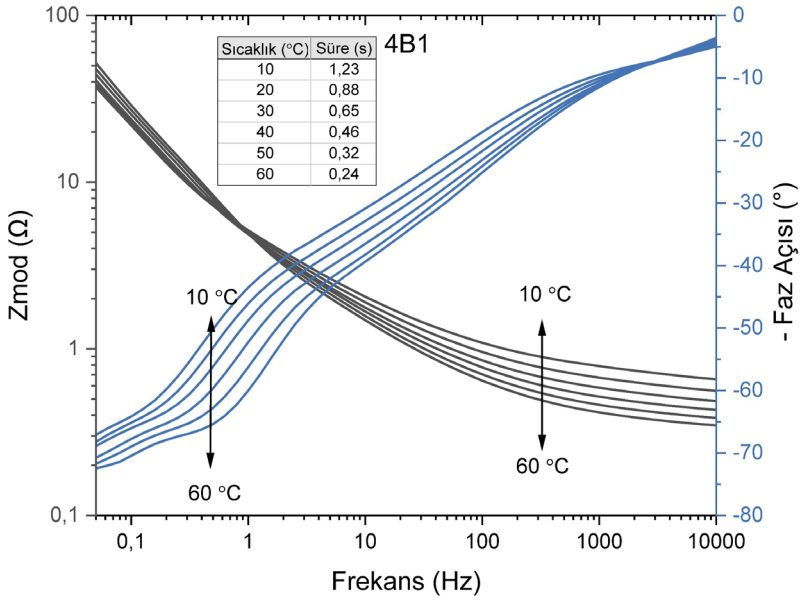
Her üç numuneye ait EIS verileri Bode grafiği formatında sırasıyla Şekil 62, Şekil 63 ve Şekil 64'te verilmiştir. Her üç grafikte frekans ve Z_{mod} logaritmik ölçekte verilmiştir. Grafikler genel olarak incelendiğinde düşük frekans bölgesinde yüksek empedans ve faz açısı görünmektedir. Bode grafiğinde yüksek frekans bölgesi elektrot boyunca gerçekleşen elektron iletiminden kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesinde elektrokimyasal olgular için daha fazla zaman vardır. Burada iyon iletimi ve difüzyon gibi zamana bağlı proseslerin

varlığı yüksek empedansa neden olmaktadır. Faz değişimi ise giriş ve çıkış sinyalleri arsındaki kaymayı ifade eder. İdeal kapasitörlerde bu değer 90°'dir (Lazanas ve Prodromidis, 2023; Vadhva vd., 2021; S. Wang vd., 2021). Frekansın artmasıyla beraber kapasitif reaktans (X_c) sıfıra yaklaşarak faz gecikmesini önlemektedir (Denklem 24).

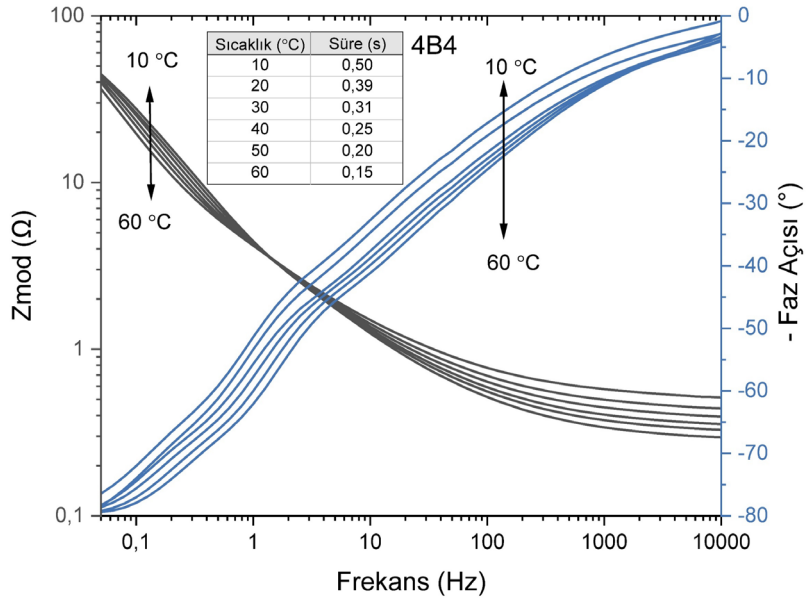
$$(X_c = \frac{1}{2\pi f C}) \tag{24}$$

Empedansın farklı sıcaklıklardaki Z_{mod} değeri incelendiğinde ise, eğriler arasındaki fark frekansın artmasıyla artmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde Z_{mod} değeri düşük sıcaklıklar için daha yüksek iken yaklaşık olarak 1 Hz'ten daha düşük frekanslarda yüksek sıcaklıklarda bu değer daha yüksektir.

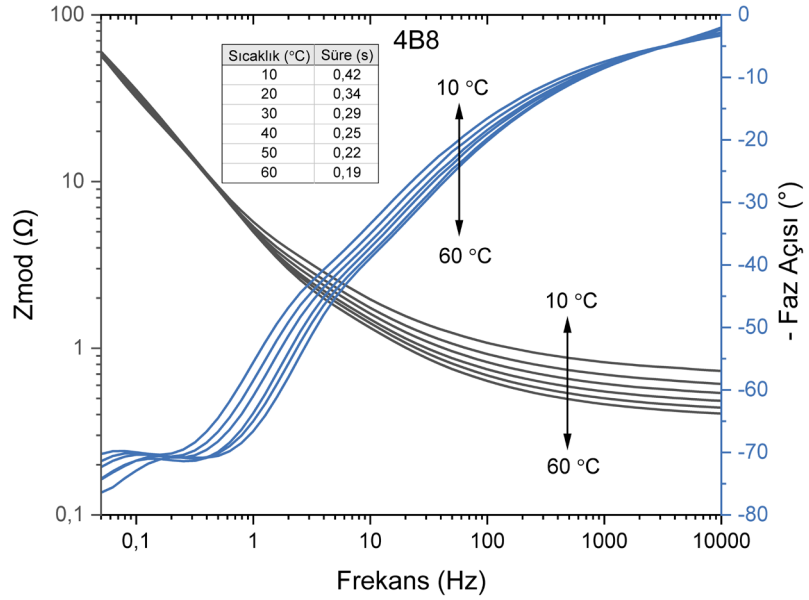
Gevşeme süresi elektrotların şarj veya deşarjdan sonra başlangıçtaki durumuna dönme hızını veya bir başka ifade ile tepki süresini ifade etmektedir. Bu değer 45° faz açısının meydana geldiği frekans ile hesaplanır ($\tau_0 = 1/f_0$). Bu açıda empedansın gerçek ve imajiner değerleri birbirine eşittir (Ren vd., 2014; Taberna vd., 2003). Grafikler içerisinde verilen tablo incelendiğinde bu sürenin artan sıcaklıkla beraber azaldığı ve 4B1 için daha uzun olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 62. 4B1 numunesine ait farklı sıcaklıklardaki EIS verilerinin Bode grafiği ve 45° faz değişimine tekabül eden gevşeme süresi



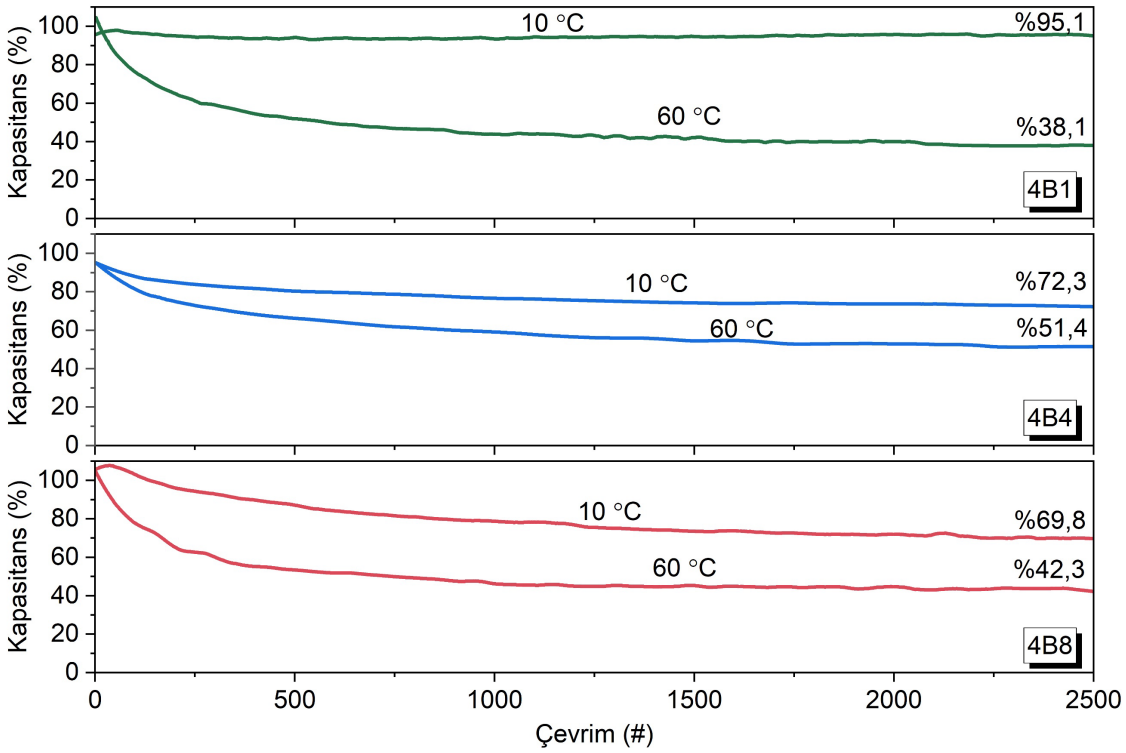
Şekil 63. 4B4 numunesine ait farklı sıcaklıklardaki EIS verilerinin Bode grafiği ve 45° faz değişimine tekabül eden gevşeme süresi



Şekil 64. 4B8 numunesine ait farklı sıcaklıklardaki EIS verilerinin Bode grafiği ve 45° faz değişimine tekabül eden gevşeme süresi

3.10.4. Çevrimsel Kararlılık Analizleri

Şekil 65'de her üç numune için 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 2500 çevrim boyunca gerçekleştirilmiş çevrimsel kararlılık testleri verilmiştir. Genel olarak sıcaklığın artması her numunenin çevrimsel kararlılığını olumsuz etkilemiştir. Bütün numunelerde kapasitans değişimi en fazla ilk 250 çevrimde gerçekleşmektedir.750. çevrimden sonra ise elektrotlar daha kararlı davranış ve 2500 çevrime kadar önemli bir değişiklik göstermemiştir. Düşük sıcaklıkta artan h-BN oranıyla çevrimsel kararlılığın olumsuz etkilenmesi, çevrim süresince elektrotların yapısal bütünlüğünün bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca h-BN miktarının artmasıyla elektriksel iletkenliğin azılmaması da benzer etki yaratmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ise h-BN'ün elektrotların termal iletkenliğini geliştirerek oluşan ısıyı dağıtması çevrimsel kapasitenin daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır.



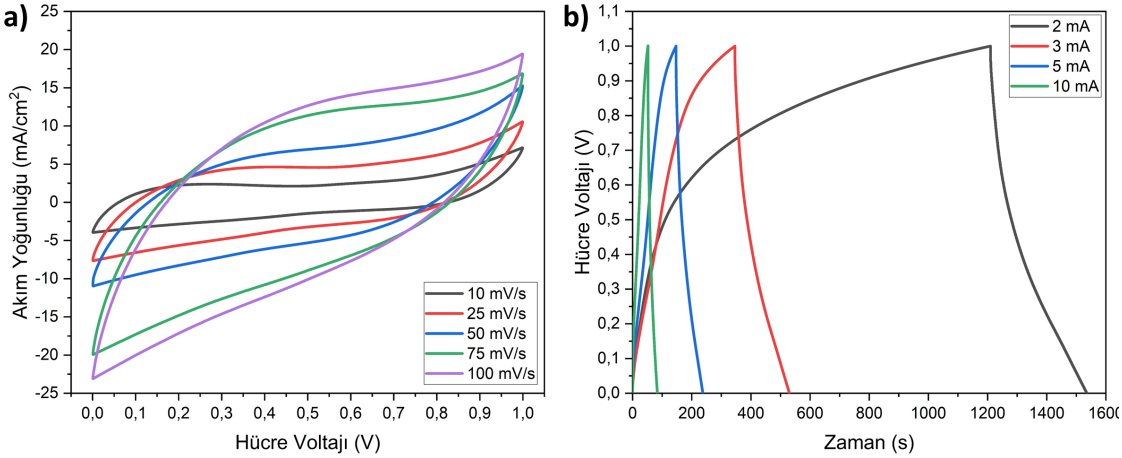
Şekil 65. 4B1, 4B4 ve 4B8 numunelerinin 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş çevrimsel kararlılık testleri

3.11. Simetrik Süperkapasitör Montajı ve Karakterizasyonu

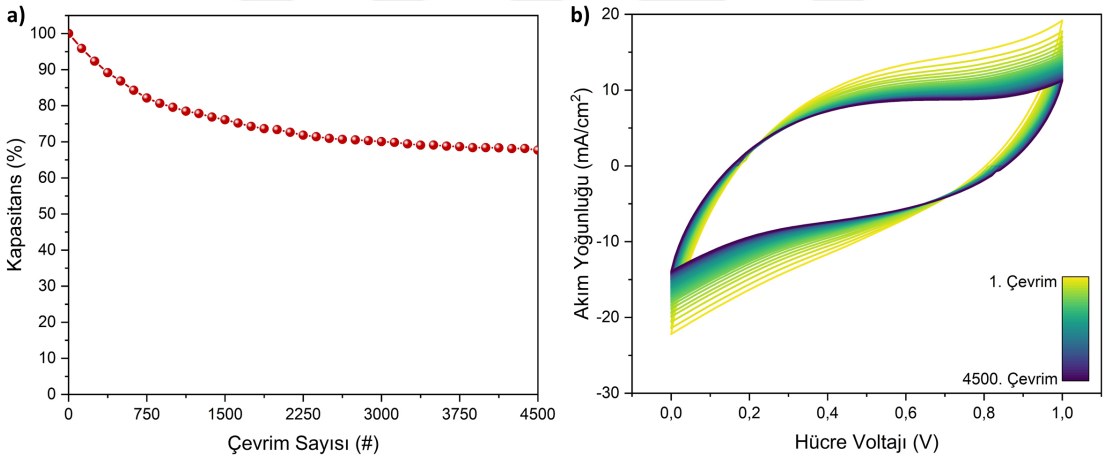
4B1//4B1 süperkapasitör cihazına ait çevrimsel voltametre ve GCD eğrileri Şekil 66'de verilmiştir. CV grafiğine bakıldığında 10mV/s tarama hızında dikdörtgen benzeri bir şekil varken tarama hızının artmasıyla beraber bu şekil bozulmaktadır. Bu davranış elektrokimyasal reaksiyonların artan tarama hızıyla beraber denge noktasından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Toplam 0,2 g elektrot malzemesi ile üretilen 15x30mm boyutunda olan 4B1//4B1'in hücre voltajı 1 V olarak belirlenmiştir ve 2, 3, 5 ve 10 mA şarj/deşarj akımında sırasıyla 3,2, 2,7, 2,2, 1,6 F/g spesifik kapasitansa göstermiştir GCD eğrilerinin üçgen şekilden sapması, cihazın ideal davranıştan saptığını göstermektedir. Ayrıca 100 mV/s tarama hızında ve oda sıcaklığında yapılan çevrimsel kararlılık testlerinde 4500 çevrim sonunda 4B1//4B1 %67,7 kararlılık sergilemiştir (Şekil 67). Bu değer istisnai olmamasına rağmen makul bir kararlılık olarak gösterilebilir. Örneğin Warsi ve ekibi sentezledikleri NiCo esaslı elektrotlarda oda sıcaklığında ve 2 M KOH elektrolit kullanarak yaptıkları testte 3000 çevrim sonunda %27,9 kapasite kaybı olduğunu raporlamıştır (Warsi vd., 2014). Jin ve ekibi karbon nano tüp/PANI kompozit elektrotları 2 A/g akım yoğunluğunda test etmiş ve 2000 çevrim sonrasında %61,2 kararlılık elde etmişlerdir (Jin vd., 2018). Bir başka çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenen NiO esaslı elektrotlar, 6 M KOH elektrolit içerisinde 1000 çevrim sonrasında %58,3 kararlılık sergilemiştir (Pei vd., 2016). Sonuç olarak 4B1//4B1 cihazında %67,7 çevrimsel kararlılık, çevrim süresince malzeme yapısında ve süperkapasitör cihazın bütünlüğünde bozulmalar olduğu, anlamına gelmektedir. Özellikle köpük EG/h-BN elektrotlarının literatürde ilk kez sentezlenmiş olması, çalışmaların erken aşamada olduğunu, elde edilen çevrimsel kararlılığın makul bir değer olduğunu ve birtakım optimizasyonlar ile geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır. Çevrimsel CV grafiği (Şekil 67b) incelendiğinde ise ilk çevrimlerde daha bozuk bir dikdörtgen formun olduğu ve çevrim sayısının azalmasıyla bu şeklin dikdörtgen forma daha da yaklaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum çevrimin artmasıyla beraber elektrot yüzeyinin ve iyon dağılımının daha kararlı hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.

4B1//4B1'in Nyquist grafiği (Şekil 68a) incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde belirgin bir yarım çember bölgesi bulunmamaktadır. Şekil 68b'de empedansın modül değerine bakıldığında toplam direncin artan frekansla azaldığı görünmektedir. Ayrıca faz açısının frekansa göre fonksiyonu da Şekil 68b'de belirtilmiştir. Burada faz açısının yaklaşık -53° olması hücrenin tamamen kapasitif bir davranış sergilemediği sonucuna varılır. Çünkü

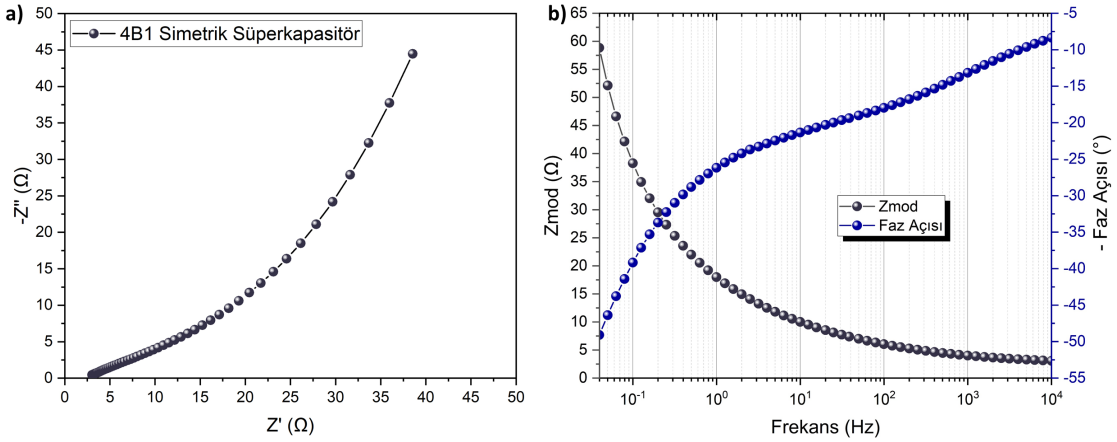
faz açısı ideal süperkapasitörlerde -90°dir ve frekanstan bağımsızdır. -45°'de ise kapasitörün reaktans ve direnç aynı değere sahiptir (Sheng vd., 2012).



Şekil 66. 4B1 numuneleri ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitör cihazın (a) 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki çevrimsel voltametre sonuçları, (b) 2, 3, 5, 10 mA akımlardaki şarj/deşarj davranışı

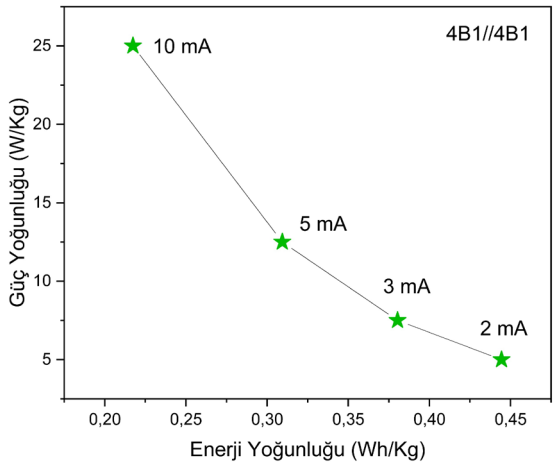


Şekil 67. 4B1 numuneleri ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitör cihazın 100mV/s tarama hızında ve 0-1 V aralığında gerçekleştirilmiş (a) çevrimsel kararlılığı, (b) farklı çevrimlerdeki CV eğrileri



Şekil 68. 4B1 numuneleri ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitör cihazına ait (a) Nyquist eğrisi ve (b) Bode grafiği

Şekil 69'da 4B1//4B1 cihazının enerji ve güç yoğunluğu grafiği verilmiştir. Burada süperkapasitör cihazın farklı şarj/deşarj akımlarında 0,44, 0,38, 0,31 ve 0,22 Wh/Kg enerji yoğunluğuna ve 5, 7,5, 12,5 ve 25 W/Kg güç yoğunluğuna ulaşmıştır.

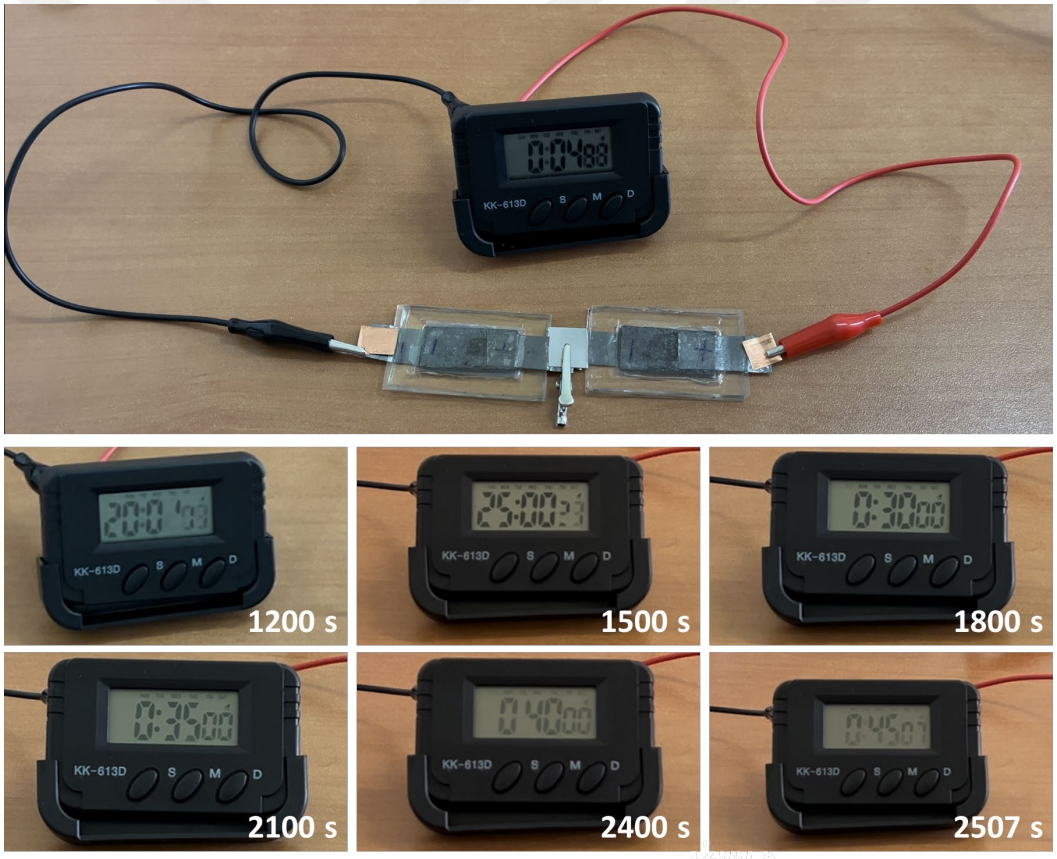


Şekil 69. 4B1//4B1 simetrik süperkapasitör cihazının Ragone eğrisindeki konumu

3.12. Simetrik Süperkapasitörün Potansiyel Uygulanabilirliği

4B1//4B1 simetrik süperkapasitörlerin uygulanabilirliğini incelemek için Şekil 70 ve Şekil 71'de verilen devreler oluşturulmuştur. Şekil 70'de 2 V'a kadar şarj edilen iki cihaz ile sarı ve kırmızı LED'lere 120 saniye boyunca etkili bir şekilde güç verebilmektedir. Ayrıca Şekil 71'de gösterilen dijital kronometre tam şarj ile 2507 saniye boyunca çalıştırılmıştır.

Şekil 70. 4B1 ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitörler ile (a) sarı ve (b) kırmızı LED'ler ile oluşturulmuş devrelerin fotoğrafları



Şekil 71. 4B1 ile oluşturulmuş simetrik süperkapasitörler ve dijital kronometre ile oluşturulmuş elektriksel devrenin fotoğrafı

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada süperkapasitör uygulamalarında elektrot ve altlık malzemesi olarak kullanılmak üzere köpük formda üretilen nano h-BN takviyeli genişletilmiş grafit esaslı elektrotlarda takviye oranına bağlı olarak kimyasal, termal, elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Çalışmanın hedefi doğrultusunda deneysel parametreler geniş bir sıcaklık aralığında kararlı ve yüksek performans gösteren elektrolar oluşturacak şekilde optimize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir;

- SEM analizleri sonucunda %1, %4,5 ve %8 oranında h-BN takviyesinin EG içerisine başarılı bir şekilde entegre edildiği doğrulanmıştır. Elektrot yüzeylerine yapılan EDS analizleri sonucunda atomik olarak B ve N miktarının yaklaşık olarak aynı olmasının beklenmesine rağmen N miktarının fazla çıkması yapının PVP'nin parçalanması sonrasında yapının azot ile katkılanmıştır.
- Dinamik temas açısı ölçümlerinde h-BN takviye oranının artmasıyla beraber elektrotlar daha hidrofilik davranış sergilemiştir. 2. Saniyenin sonunda 4B1 85°, 4B4 75° ve 4B8 31°temas açısı sergilemiştir. Yüzeye damlatılan 3 µL suyu 4B1 34 saniye, 4B4 24 saniye ve 4B8 6 saniye sonunda tamamen emmiştir.
- XRD analizleri sonucunda h-BN ve EG aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen farklı XRD desenleri sergilemiştir. 26,5° ve 55,4°'de (002) ve (004) düzlemlerine tekabül eden ortak pikleri gözlemlenmiştir. h-BN'nin farklı olarak 41,7°, 43,9°, 50,2° ve 75,98° konumlarında (100), (101), (102) ve (110) düzlemlerine ait pikler de belirgindir. Bu durumun nedeni h-BN farklı kimyasal özelliklere ve atomik kompozisyona sahip olmasından kaynaklanmaktadır.
- GG/h-BN ve EG/h-BN'nin 26,5° konumunda GG/h-BN'nin daha geniş bir pike sahip olması termal işlem öncesinde GG'nin yapısında bulunan sülfürik asit ve nitrik asit gibi interkalasyon bileşiklerinin varlığından kaynaklanmaktadır.
- XRD grafiklerinde (002) düzlemi kullanılarak h-BN, GG ve EG için d uzay boşluğu 0,332, 0,340 ve 0,337 olarak ölçülmüştür. GG'nin hegzagonal katmanları arasında bulunan interkalasyon bileşikler d mesafesinin artmasına neden olmuştur. Termal işlem sırasında GG'nin EG'ye dönüşümü sırasında d mesafesinin arttığı fakat

malzemelerin preslenmesiyle beraber bu değerin tekrardan azaldığı sonucuna varılmıştır.

- Termogravimetrik analizler sonucunda 800C°'de h-BN ağırlıkça değişimi %1,16 olarak gözlemlenmiştir ve bu durumun oksitlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. PVP'nin ise 423°C'de parçalanmaya başladığı, 438°C'de parçalanma reaksiyonunun en yüksek hıza ulaştığı gözlemlenmiştir. Buradan PVP'ye 500°C'de uygulanan ısıl işlemin Köpükleştirici ajanın ayrıştırılması için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca grafitin yapısında kalan interkalasyon bileşiklerinin artan sıcaklıkla beraber grafitik matrisi yakmaya başladığı da gözlemlenmiştir.
- FT-IR analizleri sonucunda görülen 2100 ve 2292 cm^{-1}'de C=N bağlarına ait ve 1104 cm^{-1}'de C-N bağlarına ait titreşimlerin varlığı grafitik matrisin zengin oranda pirolik ve piridinik azot ile katkılandığını göstermektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde PVP'ye ait herhangi bir pikin oluşmaması PVP'nin yapıdan başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığının bir göstergesidir.
- XPS ile elektronik yapı incelendiğinde C 1s enerji seviyesinde, %1 h-BN ilavesi durumunda C-C, C-N ve C-O bağları toplam bağların %43,9, %31,1 ve %24,9'unu oluşturmaktadır. Bu değerler h-BN ilavesinin %8 olduğu durumda %54, %25,6 ve %20'dir.
- N 1s enerji seviyesinde, %1 h-BN ilavesi durumunda B-N, N-C ve N=C bağları toplam bağların %14,7, %40,5 ve %44,8'ini oluşturmaktadır. Bu değerler h-BN ilavesinin %8 olduğu durumda %41,6 %18,4 ve %40'dir. Burada her iki yapının pirolik ve piridinik azot ile yüksek oranda katkılandırıldığı sonucuna varılmaktadır.
- N 1s enerji seviyesinde ise, %1 h-BN ilavesi durumunda C-B-N, B-O ve B-N bağları toplam bağların %18,6, %2,5 ve %78,8'ini oluşturmaktadır. Bu değerler h-BN ilavesinin %8 olduğu durumda %41,1 %1,5 ve %57,8'dir. C-B-N bağlarının varlığı h-BN'nin yapı içerisine entegre olduğunu ve B-O bağları ısıl işlemler sonucunda kısmi olarak oksidasyona uğradığını göstermektedir.
- BET analizleri sonucunda elektrotların IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4 izoterm ve H3 histerezis döngüsüne sahip olduğu gözlemlenmiştir. 4B1ve 4B8 sırasıyla 16,48 ve 36,60 m^2/g yüzey alanına, 0,11 ve 0,22 cm^3/g toplam gözeneğe sahiptir. Her iki numune de yaklaşık olarak 12 nm ortalama gözenek yarıçapına sahiptir. BJH

analizi sonucunda hem 4B1'in hem de 4B8'in gözenek boyutu 1 ve 150 nm arasında dağılmaktadır ve gözenek boyutu 1,9 nm'de yoğunlaşmaktadır.

- 4 nokta yöntemiyle yapılan ölçümlerde elektriksel iletkenlik ölçümlerinde h-BN takviye miktarının aritmetik olarak artmasıyla elektriksel iletkenlik 14,7, 8,16 ve 7,13 kSm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. Buradan h-BN miktarının artmasıyla elektriksel iletkenlikte lineer bir düşüş gözlemlenmiştir ve bu durumun artan h-BN oranıyla spesifik kapasitansın azalmasında önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.
- Önceden ısıtılmış tabla üzerine yerleştirilen numunelerin termal kamera ile yapılan ölçümlerinde 16 saniye sürede %1 h-BN katkısı ile numune sıcaklığı 38,5°C'den 71,1°C'ye, %4,5 ile sıcaklık 36,1°C'den 74,9°C'ye ve %8 ile sıcaklık 42,0°C'den 74,9°C'ye çıkmıştır. Burada artan h-BN oranıyla beraber aynı sürede elektrotlar daha hızlı ısınmış ve daha yüksek sıcaklığa çıkmıştır. Bu durum h-BN miktarının termal iletkenlik değerlini geliştirdiği gözlemlenmiştir.
- CV grafikleri incelendiğinde %1 ve %4,5 h-BN takviyesine sahip elektrotların CV eğrileri bozuk dikdörtgen formdayken takviye oranının %8'e çıkmasıyla birlikte belirgin reaksiyon pikler görünmektedir.
- Farklı sıcaklıklarda CV eğrilerinden yola çıkarak hesaplanan kapasitans değişimi incelendiğinde 4B1 için 20°C'de bir artış ve sonra sürekli bir azalış gözlemlenmiştir. 4B4, 4B1 ile benzer davranış sergilemiştir. 4B8 numunesinde ise bu artış 40°C kadar devam etmekte ve sonrasında azalmaktadır. Buradan hareketle termal iletkenliği geliştirilen elektrotlar sıcaklık değişimlerine karşı daha kararlı davranmaktadır. Benzer durum ayrıca her iki numunenin GCD eğrilerinden de açıklanabilmektedir.
- 10°C'den 60°'ye çıkıldığında %1 h-BN ilavesiyle 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında spesifik kapasitanslarda meydana gelen % değişimi sırasıyla -25,8, -19,2, -15,4, ve -12,3 olarak hesaplanmıştır. Aynı değerler %4,5 h-BN için -15,2, -19,0, -23,5, -28,7 iken %8 h-BN takviyesi için -7,3, -1,9, -0,47, ve -0,3'tür.
- Sıcaklığın artmasıyla beraber 6M KOH elektrolitin çözelti direnci (R_S) azalmaktadır. EIS verilerine uydurulan eşdeğer devreden yola çıkarak her üç elektrotun kapasitansını modellemek için kullanılan CPE_{DL} devre elemanında idealliğin bir ölçüsü olan *a* değeri h-BN miktarının artmasıyla 1'e daha da yaklaşması enerji depolamanın diğer numuneler göre EÇK baskın olduğunu göstermektedir. Bu durum ayrıca CV eğrilerinden yola çıkarak Dunn yöntemi ile de gösterilmiştir.

- 15x30mm (0,1gram) boyutunda 4B1 elektrotlarından oluşturulan 4B1//4B1 simetrik süperkapasitör 2 mA akımda 3,2 F/g spesifik kapasitansa, 0,44 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve 5,0 W/Kg güç yoğunluğuna sahiptir. İki adet 4B1//4B1 seri bağlandığı bir devrede tam şarj ile kırmızı ve sarı LED'lere 120 saniye boyunca etkili bir şekilde güç verebilmiş ve dijital kronometreyi 2507 saniye boyunca çalıştırabilmiştir. Bu durum üretilen elektrotların potansiyel kullanılabilirliğini kanıtlamıştır.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında bilyeli öğütme yöntemi ile genişletilebilir grafit/h-BN esaslı köpük formda elektrotlar geliştirilmiştir, parametrelerin nihai özelliklere olan etkisi incelenmiştir ve detaylı olarak karakterize edilmiştir. Gelecek çalışmalar için yapılan öneriler aşağıda sıralanmıştır;

- Öğütme parametrelerinin h-BN takviyelendirme işlemine olan etkisi incelenebilir.
- Hazırlanan köpük esaslı elektrotlarda farklı oranlarda köpükleştirici ajan ilavesinin malzemelerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine olan etkisi incelenebilir.
- Köpük numunelerin 3 boyutlu yapısının ve ana malzemenin içerisindeki h-BN takviyelerinin dağılımın daha detaylı incelenebilmesi için odaklanmış iyon demeti (FIB-SEM) veya X-ışını mikro tomografisi gibi yöntemler kullanılabilir.
- Grafitik matrisin azot ile katkılanma durumu Raman spektroskopisi kullanılarak daha detaylı olarak incelenebilir.
- Elektrolitin optimize edilmesiyle daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilecek süperkapasitörler geliştirilebilir.
- Montajı gerçekleştirilen ve gerçek uygulamalardaki davranışı test edilen simetrik süperkapasitör cihazın silikon bant yerine düğme veya kese tipi gibi standartlaşmış hücreler kullanılarak üretilebilir.
- Süperkapasitör cihazın gerçek uygulamalardaki performansı farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

Althubaiti, N., Mussa, Y., Bongu, C. S., Bayhan, Z., Arsalan, M., Soliman, A., & Alsharaeh, E. (2022). Reduced graphene oxide/hexagonal boron nitride-based composite as a positive electrode in asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science, 57*(30), 14371-14385.

Andrienko, D. (2008). Cyclic voltammetry. New York: John Wiely & Sons.

Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science, 7*(5), 1597-1614.

Avasthi, P., & Balakrishnan, V. (2019). Tuning the Wettability of Vertically Aligned CNT–TiO2 Hybrid Electrodes for Enhanced Supercapacitor Performance. *Advanced Materials Interfaces, 6*(6), 1801842.

Banerjee, S., De, B., Sinha, P., Cherusseri, J., & Kar, K. K. (2020). Applications of Supercapacitors. In K. K. Kar (Ed.), *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics,* 341-350. Cham: Springer International Publishing.

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons

Bhojane, P. (2022). Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *Journal of Energy Storage, 45*, 103654.

Bograchev, D. A., Volfkovich, Y. M., & Martemianov, S. (2023). Diagnostics of supercapacitors using cyclic voltammetry: Modeling and experimental applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry, 935*, 117322.

Brousse, T., Bélanger, D., & Long, J. W. (2015). To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society, 162*(5), A5185.

Burheim, O. S., Aslan, M., Atchison, J. S., & Presser, V. (2014). Thermal conductivity and temperature profiles in carbon electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources, 246*, 160-166.

Burke, A. F., & Zhao, J. (2021). Past, present and future of electrochemical capacitors: Technologies, performance and applications. *Journal of Energy Storage, 35*, 102310.

Cardoso, M. V., Amaral, S. T., & Martini, E. M. A. (2008). Temperature effect in the corrosion resistance of Ni–Fe–Cr alloy in chloride medium. *Corrosion Science, 50*(9), 2429-2436.

Chaney, L. E., Hyun, W. J., Khalaj, M., Hui, J., & Hersam, M. C. (2023). Fully Printed, High-Temperature Micro-Supercapacitor Arrays Enabled by a Hexagonal Boron Nitride Ionogel Electrolyte. *Advanced Materials*, 2305161.

Chodankar, N., Padwal, C., Pham, H. D., Ostrikov, K., Jadhav, S., Mahale, K., . . . Dubal, D. (2021). Piezo-supercapacitors: A new paradigm of self-powered wellbeing and biomedical devices. *Nano Energy, 90*, 106607.

Chodankar, N. R., Patil, S. J., Hwang, S. K., Karekar, S. V., Jayaramulu, K., Zhang, W., . . . Han, Y.-K. (2021). Supercapacitors operated at extremely low environmental temperatures. *Journal of Materials Chemistry A, 9*(47), 26603-26627.

Christ, M. (2021). 6.5.10 Expanded Graphite and Graphite Foils*. *Industrial Carbon and Graphite Materials, 1*, 364-371.

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

Curtin, J., McInerney, C., Ó Gallachóir, B., Hickey, C., Deane, P., & Deeney, P. (2019). Quantifying stranding risk for fossil fuel assets and implications for renewable energy investment: A review of the literature. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 116*, 109402.

De, P., Halder, J., Gowda, C. C., Kansal, S., Priya, S., Anshu, S., . . . Chandra, A. (2023). Role of porosity and diffusion coefficient in porous electrode used in supercapacitors – Correlating theoretical and experimental studies. *Electrochemical Science Advances, 3*(1), e2100159.

Dourado, A. H. B. (2022). Electric Double Layer: The Good, the Bad, and the Beauty. *Electrochem, 3*(4), 789-808.

Dubal, D. P., Wu, Y. P., & Holze, R. (2016). Supercapacitors: from the Leyden jar to electric busses. *ChemTexts, 2*(3), 13.

Dujearic-Stephane, K., Gupta, M., Kumar, A., Sharma, V., Pandit, S., Bocchetta, P., & Kumar, Y. (2021). The Effect of Modifications of Activated Carbon Materials on the Capacitive Performance: Surface, Microstructure, and Wettability. *Journal of Composites Science, 5*(3), 66.

Dummer, G. W. A. (1983). Chapter 11 - A Concise Description of Each Invention in Date Order. In G. W. A. Dummer (Ed.), *Electronic Inventions and Discoveries (Third Edition),* 48-217.

Dutta, A., Mitra, S., Basak, M., & Banerjee, T. (2023). A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception. *Energy Storage, 5*(1), 339.

Eliaz, N., & Gileadi, E. (2019). *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications* (2. ed.): Wiley VCH.

Entwistle, J., Ge, R., Pardikar, K., Smith, R., & Cumming, D. (2022). Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 166*, 112624.

Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D.-e., Presser, V., & Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chemical Reviews, 120*(14), 6738-6782.

Focke, W. W., Badenhorst, H., Ramjee, S., Kruger, H. J., Van Schalkwyk, R., & Rand, B. (2014). Graphite foam from pitch and expandable graphite. *Carbon, 73*, 41-50.

Geim, A. K., & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature, 499*(7459), 419-425.

Ghimire, P. P., Dassanayake, A. C., Wickramaratne, N. P., & Jaroniec, M. (2019). Polyvinyl pyrrolidone-assisted synthesis of size-tunable polymer spheres at elevated temperature and their conversion to nitrogen-containing carbon spheres. *Journal of Colloid and Interface Science, 549*, 162-170.

González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58*, 1189-1206.

Ho, J., Jow, T. R., & Boggs, S. (2010). Historical introduction to capacitor technology. *IEEE Electrical Insulation Magazine, 26*(1), 20-25.

Hu, X., Tseng, K. J., & Srinivasan, M. (2011). *Optimization of battery energy storage system with super-capacitor for renewable energy applications.* Paper presented at the 8th International Conference on Power Electronics - ECCE Asia.

Hunter, J. D. (2007). Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering, 9*(3), 90-95.

Iqbal, M. Z., Zakar, S., Tayyab, M., Haider, S. S., Alzaid, M., Afzal, A. M., & Aftab, S. (2020). Scrutinizing the charge storage mechanism in SrO based composites for asymmetric supercapacitors by diffusion-controlled process. *Applied Nanoscience, 10*(11), 3999-4011.

Jang, Y., Jo, J., Choi, Y.-M., Kim, I., Lee, S.-H., Kim, D., & Yoon, S. M. (2013). Activated carbon nanocomposite electrodes for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta, 102*, 240-245.

Jiang, X., Zhang, H., Qu, Y., Wang, Z., Xie, Y., Zhang, W., . . . He, Z. (2024). Engineering electrolyte strong-weak coupling effect toward wide-temperature supercapacitor. *Energy Storage Materials, 68*, 103374.

Jiang, Y., & Liu, J. (2019). Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy & Environmental Materials, 2*(1), 30-37.

Jibrael, R. I., & Mohammed, M. K. A. (2016). Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. *Optik, 127*(16), 6384-6389.

Jin, L., Jiang, Y., Zhang, M., Li, H., Xiao, L., Li, M., & Ao, Y. (2018). Oriented Polyaniline Nanowire Arrays Grown on Dendrimer (PAMAM) Functionalized Multiwalled

Carbon Nanotubes as Supercapacitor Electrode Materials. *Scientific Reports, 8*(1), 6268.

Khan, N., Li, J., & Edgar, J. H. (2022). The thermal oxidation of hexagonal boron nitride single crystals: Dry and ambient air compared. *MRS Communications, 12*(1), 74-82.

Kiamahalleh, M. V., Zein, S. H. S., Najafpour, G., Sata, S. A., & Buniran, S. (2012). Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: A review of electrode materials. *Nano, 7*(02), 1230002.

Krause, B., Konidakis, I., Arjmand, M., Sundararaj, U., Fuge, R., Liebscher, M., . . . Pötschke, P. (2020). Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Polypropylene Composites with Negative Seebeck Coefficient. *Journal of Composites Science, 4*(1), 14.

Kumaravel, V., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2021). Solid Electrolytes for High-Temperature Stable Batteries and Supercapacitors. *Advanced Energy Materials, 11*(3), 2002869.

Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy─A Tutorial. *ACS Measurement Science Au, 3*(3), 162-193.

Lazar, P., Mach, R., & Otyepka, M. (2019). Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C, 123*(16), 10695-10702.

Lee, H., Jung, G., Keum, K., Kim, J. W., Jeong, H., Lee, Y. H., . . . Ha, J. S. (2021). A Textile-Based Temperature-Tolerant Stretchable Supercapacitor for Wearable Electronics. *Advanced Functional Materials, 31*(50), 2106491.

Li, T., Jiao, X., You, T., Dai, F., Zhang, P., Yu, F., . . . Wu, Y. (2019). Hexagonal boron nitride nanosheet/carbon nanocomposite as a high-performance cathode material towards aqueous asymmetric supercapacitors. *Ceramics International, 45*(4), 4283-4289.

Li, W., Liu, Q., Chen, S., Fang, Z., Liang, X., Wei, G., . . . Mai, L. (2018). Single-crystalline integrated 4H-SiC nanochannel array electrode: toward high-performance capacitive energy storage for robust wide-temperature operation. *Materials Horizons, 5*(5), 883-889.

Liang, Z., Tu, H., Shi, D., Chen, F., Jiang, H., Shao, Y., . . . Hao, X. (2021). In Situ Growing BCN Nanotubes on Carbon Fibers for Novel High-Temperature Supercapacitor with Excellent Cycling Performance. *Small, 17*(51), 2102899.

Licht, F., Davis, M. A., & Andreas, H. A. (2020). Charge redistribution and electrode history impact galvanostatic charging/discharging and associated figures of merit. *Journal of Power Sources, 446*, 227354.

Lin, X., Salari, M., Arava, L. M. R., Ajayan, P. M., & Grinstaff, M. W. (2016). High temperature electrical energy storage: advances, challenges, and frontiers. *Chemical Society Reviews, 45*(21), 5848-5887.

Liu, H., Liu, X., Wang, S., Liu, H.-K., & Li, L. (2020). Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Materials, 28*, 122-145.

Liu, J., Zhou, Q., Lin, Y., Zhao, X., Zhou, G., & Li, X. (2024). Recent development in electrode design for wide-temperature supercapacitors. *Science China Chemistry*, 64.

Liu, M., Yang, T., Chen, J., Su, L., Chou, K.-C., & Hou, X. (2017). TiN @NiCo2O4 coaxial nanowires as supercapacitor electrode materials with improved electrochemical and wide-temperature performance. *Journal of Alloys and Compounds, 692*, 605-613.

Liu, T., Wang, K., Chen, Y., Zhao, S., & Han, Y. (2019). Dominant role of wettability in improving the specific capacitance. *Green Energy & Environment, 4*(2), 171-179.

Loría-Bastarrachea, M. I., Herrera-Kao, W., Cauich-Rodríguez, J. V., Cervantes-Uc, J. M., Vázquez-Torres, H., & Ávila-Ortega, A. (2011). A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 104*(2), 737-742.

Lou, F., & Chen, D. (2015). Aligned carbon nanostructures based 3D electrodes for energy storage. *Journal of Energy Chemistry, 24*(5), 559-586.

Lu, Z., Liu, X., Wang, T., Huang, X., Dou, J., Wu, D., . . . Chen, X. (2023). S/N-codoped carbon nanotubes and reduced graphene oxide aerogel based supercapacitors working in a wide temperature range. *Journal of Colloid and Interface Science, 638*, 709-718.

Ma, T., Yang, H., & Lu, L. (2015). Development of hybrid battery–supercapacitor energy storage for remote area renewable energy systems. *Applied Energy, 153*, 56-62.

Matanovic, I., Artyushkova, K., Strand, M. B., Dzara, M. J., Pylypenko, S., & Atanassov, P. (2016). Core Level Shifts of Hydrogenated Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen in the Nitrogen-Containing Graphene-Based Electrocatalysts: In-Plane vs Edge Defects. *The Journal of Physical Chemistry C, 120*(51), 29225-29232.

Medagedara, A. D. T., Dahanayake, P., Pitawala, H. M. T. G. A., Karunarathne, B., De Silva, K. K. H., Yoshimura, M., . . . Kumara, G. R. A. (2023). Sustainable mining of natural vein graphite via acid-extraction from waste attached to rock pieces of vein banks. *Scientific Reports, 13*(1), 14737.

Meher, B. S., Saha, R., & Chaira, D. (2021). Fabrication of MWCNTs reinforced iron metal matrix composite by powder metallurgy: Effects of wet and dry milling. *Journal of Alloys and Compounds, 872*, 159688.

Miah, M., Bhattacharya, S., Dinda, D., & Saha, S. K. (2018). Temperature dependent supercapacitive performance in La2O3 nano sheet decorated reduce graphene oxide. *Electrochimica Acta, 260*, 449-458.

Mohtar, S. S., Aziz, F., Ismail, A. F., Sambudi, N. S., Abdullah, H., Rosli, A. N., & Ohtani, B. (2021). Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review. *Catalysts, 11*(10), 1160.

Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *Journal of Applied Crystallography, 41*, 653-658.

Murugan, P., Nagarajan, R. D., Shetty, B. H., Govindasamy, M., & Sundramoorthy, A. K. (2021). Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors – a review. *Nanoscale Advances, 3*(22), 6294-6309.

Mussa, Y., Ahmed, F., Arsalan, M., & Alsharaeh, E. (2020). Two dimensional (2D) reduced graphene oxide (RGO)/hexagonal boron nitride (h-BN) based nanocomposites as anodes for high temperature rechargeable lithium-ion batteries. *Scientific Reports, 10*(1), 1882.

Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., & Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 101*, 123-145.

Nyamukamba, P., Tichagwa, L., & Greyling, C. (2012). The Influence of Carbon Doping on TiO2 Nanoparticle Size, Surface Area, Anatase to Rutile Phase Transformation and Photocatalytic Activity. *Materials Science Forum, 712*, 49-63.

Olabi, A. G., & Abdelkareem, M. A. (2022). Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 158*, 112111.

Paek, E., Pak, A. J., Kweon, K. E., & Hwang, G. S. (2013). On the Origin of the Enhanced Supercapacitor Performance of Nitrogen-Doped Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C, 117*(11), 5610-5616.

Pei, L., Zhang, X., Zhang, L., Zhang, Y., & Xu, Y. (2016). Solvent influence on the morphology and supercapacitor performance of the nickel oxide. *Materials Letters, 162*, 238-241.

Peleg, M., Normand, M. D., & Corradini, M. G. (2012). The Arrhenius Equation Revisited. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 52*(9), 830-851.

Privat-Deschanel, A. (2011). *Electricity and Magnetism*: Nabu Press.

Qi, Y., & McAlpine, M. C. (2010). Nanotechnology-enabled flexible and biocompatible energy harvesting. *Energy & Environmental Science, 3*(9), 1275-1285.

Qiu, C., Jiang, L., Gao, Y., & Sheng, L. (2023). Effects of oxygen-containing functional groups on carbon materials in supercapacitors: A review. *Materials & Design, 230*, 111952.

Rana, H. H., Park, J. H., Gund, G. S., & Park, H. S. (2020). Highly conducting, extremely durable, phosphorylated cellulose-based ionogels for renewable flexible supercapacitors. *Energy Storage Materials, 25*, 70-75.

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

Reddygunta, K. K. R., Šiller, L., & Ivaturi, A. (2024). Corn Husk Derived Activated Carbon/Siloxene Composite Electrodes based Symmetric Supercapacitor with High Energy Density and Wide Temperature Tolerance. *ChemElectroChem, 11*(19), 202400230.

Ren, G., Pan, X., Bayne, S., & Fan, Z. (2014). Kilohertz ultrafast electrochemical supercapacitors based on perpendicularly-oriented graphene grown inside of nickel foam. *Carbon, 71*, 94-101.

Rezaei Niya, S. M., & Hoorfar, M. (2016). On a possible physical origin of the constant phase element. *Electrochimica Acta, 188*, 98-102.

Roy, S., Zhang, X., Puthirath, A. B., Meiyazhagan, A., Bhattacharyya, S., Rahman, M. M., . . . Ajayan, P. M. (2021). Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride. *Advanced Materials, 33*(44), 2101589.

Sato, T., Masuda, G., & Takagi, K. (2004). Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta, 49*(21), 3603-3611.

Schmickler, W. (2014). Electrochemical Theory: Double Layer. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*: Elsevier.

Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020a). Chapter 1 - Supercapacitor: an introduction. In M. A. Scibioh & B. Viswanathan (Eds.), *Materials for Supercapacitor Applications,* 1-13: Elsevier.

Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020b). Chapter 2 - Fundamentals and energy storage mechanisms—overview. In M. A. Scibioh & B. Viswanathan (Eds.), *Materials for Supercapacitor Applications,* 15-33: Elsevier.

Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020c). Chapter 5 - Characterization methods for supercapacitors. In M. A. Scibioh & B. Viswanathan (Eds.), *Materials for Supercapacitor Applications,* 315-372: Elsevier.

Sharma, C., Vanishree, P., Rani, B., Lohia, N., Swati, G., Srivastava, R., & Sharma, S. N. (2023). Electrochemical properties of two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets prepared by hydrothermal method. *Electrochimica Acta, 463*, 142848.

Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry, 5*, 100885.

Sheng, K., Sun, Y., Li, C., Yuan, W., & Shi, G. (2012). Ultrahigh-rate supercapacitors based on eletrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering. *Scientific Reports, 2*(1), 247.

Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials, 7*(11), 845-854.

Sinha, P., & Kar, K. K. (2020). Introduction to Supercapacitors. In K. K. Kar (Ed.), *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II: Performance,* 1-28. Cham: Springer International Publishing.

Sudeep, P. M., Vinod, S., Ozden, S., Sruthi, R., Kukovecz, A., Konya, Z., . . . Narayanan, T. N. (2015). Functionalized boron nitride porous solids. *RSC Advances, 5*(114), 93964-93968.

Sun, Q., He, T., & Li, Y. (2020). A novel all solid-state asymmetric supercapacitor with superior electrochemical performance in a wide temperature range using a hydroquinone modified graphene xerogel as the cathode and N-doped Ti3C2Tx as the anode. *Journal of Materials Chemistry A, 8*(4), 1687-1696.

Şahin, M. E., Blaabjerg, F., & Sangwongwanich, A. (2022). A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies, 15*(3), 674.

Taberna, P. L., Simon, P., & Fauvarque, J. F. (2003). Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society, 150*(3), A292.

Tian, Y., Zhang, N., Liu, Y., Chen, W., Lv, R., & Ma, H. (2020). Adsorption performance of expanded graphite and its binary composite microbeads toward oil and dyes. *Desalination and Water Treatment, 178*, 283-295.

Tsunekawa, Y., Ozdemir, I., & Okumiya, M. (2006). Plasma sprayed cast iron coatings containing solid lubricant graphite and h-BN structure. *Journal of Thermal Spray Technology, 15*(2), 239-245.

Tuan Nguyen, H. D., Nguyen, H. T., Nguyen, T. T., Le Thi, A. K., Nguyen, T. D., Phuong Bui, Q. T., & Bach, L. G. (2019). The Preparation and Characterization of MnFe2O4-Decorated Expanded Graphite for Removal of Heavy Oils from Water. *Materials, 12*(12), 1913.

Tummala, R., Guduru, R. K., & Mohanty, P. S. (2012). Nanostructured Co3O4 electrodes for supercapacitor applications from plasma spray technique. *Journal of Power Sources, 209*, 44-51.

Tyagi, A., & Gupta, R. (2015). Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications. Boca Raton: CRC Press.

URL-1. (2024, Nisan 29). İklim Değişikliğiyle Mücadele: https://www.mfa.gov.tr/sub.tr.mfa?6f41190c-6742-405a-9e5a-784385301607 adresinden alınmıştır.

URL-2. Levin, K., Fransen, T., Schumer, C., Davis, C., & Boehm, S. (2024, Eylül 26). What does “net-zero emissions” mean? 8 common questions, answered. World Resources Institute.: https://www.wri.org/insights/net-zero-ghg-emissions-questions-answered adresinden alınmıştır.

URL-3. (2024, Eylül 26) 2053 Net-Sıfır Hedefi ve Türkiye’nin Uzun Dönemli İklim Değişikliği Stratejisi: https://netsifirturkiye.org/2053-net-sifir-hedefi-ve-turki-yeninuzun-donemli-iklim-degisikligi-stratejisi adresinden alınmıştır.

URL-4. (2024, Nisan 30). Lamborghini SIÁN FKP 37: https://www.lamborghini.com/en-en/models/limited-series/sian-fkp-37 adresinden alınmıştır.

URL-5. (2024, Mayıs 10). Pitch Control- Ultracapacitors provide reliability with Lowest TCO: https://www.skeletontech.com/skeleton-blog/wind-turbine-pitch-control-ultracapacitors-solving-unreliability-unpredictability adresinden alınmıştır.

Vadhva, P., Hu, J., Johnson, M. J., Stocker, R., Braglia, M., Brett, D. J. L., & Rettie, A. J. E. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. *ChemElectroChem, 8*(11), 1930-1947.

Vellacheri, R., Al-Haddad, A., Zhao, H., Wang, W., Wang, C., & Lei, Y. (2014). High performance supercapacitor for efficient energy storage under extreme environmental temperatures. *Nano Energy, 8*, 231-237.

Volfkovich, Y. M. (2024). Supercapacitors for Extreme Temperatures: A Review. *Russian Journal of Electrochemistry, 60*(2), 93-115.

Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., . . . Huang, W. (2017). Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews, 46*(22), 6816-6854.

Wang, J., Ma, F., Liang, W., & Sun, M. (2017). Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Materials Today Physics, 2*, 6-34.

Wang, J., Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO2 (Anatase) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C, 111*(40), 14925-14931.

Wang, P., Sun, S., Zhao, S., Cao, X., & Sun, S. (2023). Synthesis of hierarchical porous carbon using cellulose nanocrystals as templates for supercapacitor application. *Industrial Crops and Products, 191*, 115952.

Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers, 1*(1), 41.

Wang, W., Guo, S., Lee, I., Ahmed, K., Zhong, J., Favors, Z., . . . Ozkan, C. S. (2014). Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors. *Scientific Reports, 4*(1), 4452.

Warsi, M. F., Shakir, I., Shahid, M., Sarfraz, M., Nadeem, M., & Gilani, Z. A. (2014). Conformal Coating of Cobalt-Nickel Layered Double Hydroxides Nanoflakes on Carbon Fibers for High-performance Electrochemical Energy Storage Supercapacitor Devices. *Electrochimica Acta, 135*, 513-518.

Xiong, G., Kundu, A., & Fisher, T. S. (2015). Influence of Temperature on Supercapacitor Performance. In G. Xiong, A. Kundu, & T. S. Fisher (Eds.), *Thermal Effects in Supercapacitors,* 71-114. Cham: Springer International Publishing.

Xu, J., Gu, X., Cao, J., Wang, W., & Chen, Z. (2012). Nickel oxide/expanded graphite nanocomposite electrodes for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry, 16*(8), 2667-2674.

Xu, J., Yuan, N., Razal, J. M., Zheng, Y., Zhou, X., Ding, J., . . . Baughman, R. H. (2019). Temperature-independent capacitance of carbon-based supercapacitor from −100 to 60 °C. *Energy Storage Materials, 22*, 323-329.

Xu, S.-W., Zhang, M.-C., Zhang, G.-Q., Liu, J.-H., Liu, X.-Z., Zhang, X., . . . Zhao, Y.-Q. (2019). Temperature-dependent performance of carbon-based supercapacitors with water-in-salt electrolyte. *Journal of Power Sources, 441*, 227220.

Yakovlev, A. V., Finaenov, A. I., Zabud'kov, S. L., & Yakovleva, E. V. (2006). Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry, 79*(11), 1741-1751.

Yankowitz, M., Ma, Q., Jarillo-Herrero, P., & LeRoy, B. J. (2019). van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. *Nature Reviews Physics, 1*(2), 112-125.

Yin, S., Zhou, L., Du, X., & Yang, Y. (2019). Influence of temperature on performance of all vanadium redox flow battery: analysis of ionic mass transfer. *Ionics, 25*(2), 593-606.

Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2013). *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*: Taylor & Francis.

Zhan, C., Zhang, Y., Cummings, P. T., & Jiang, D.-e. (2016). Enhancing graphene capacitance by nitrogen: effects of doping configuration and concentration. *Physical Chemistry Chemical Physics, 18*(6), 4668-4674.

Zhang, H.-x., Shin, B.-G., Lee, D.-E., & Yoon, K.-B. (2020). Preparation of PP/2D-Nanosheet Composites Using MoS2/MgCl2- and BN/MgCl2-Bisupported Ziegler–Natta Catalysts. *Catalysts, 10*(6), 596.

Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews, 38*(9), 2520-2531.

Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials, 5*(6), 1401401.

Zhao, J., Zhang, T., Ren, J., Zhao, Z., Su, X., Chen, W., & Chen, L. (2023). A tribenzocoronene-based 2D conductive metal–organic framework for efficient energy storage. *Chemical Communications, 59*(20), 2978-2981.

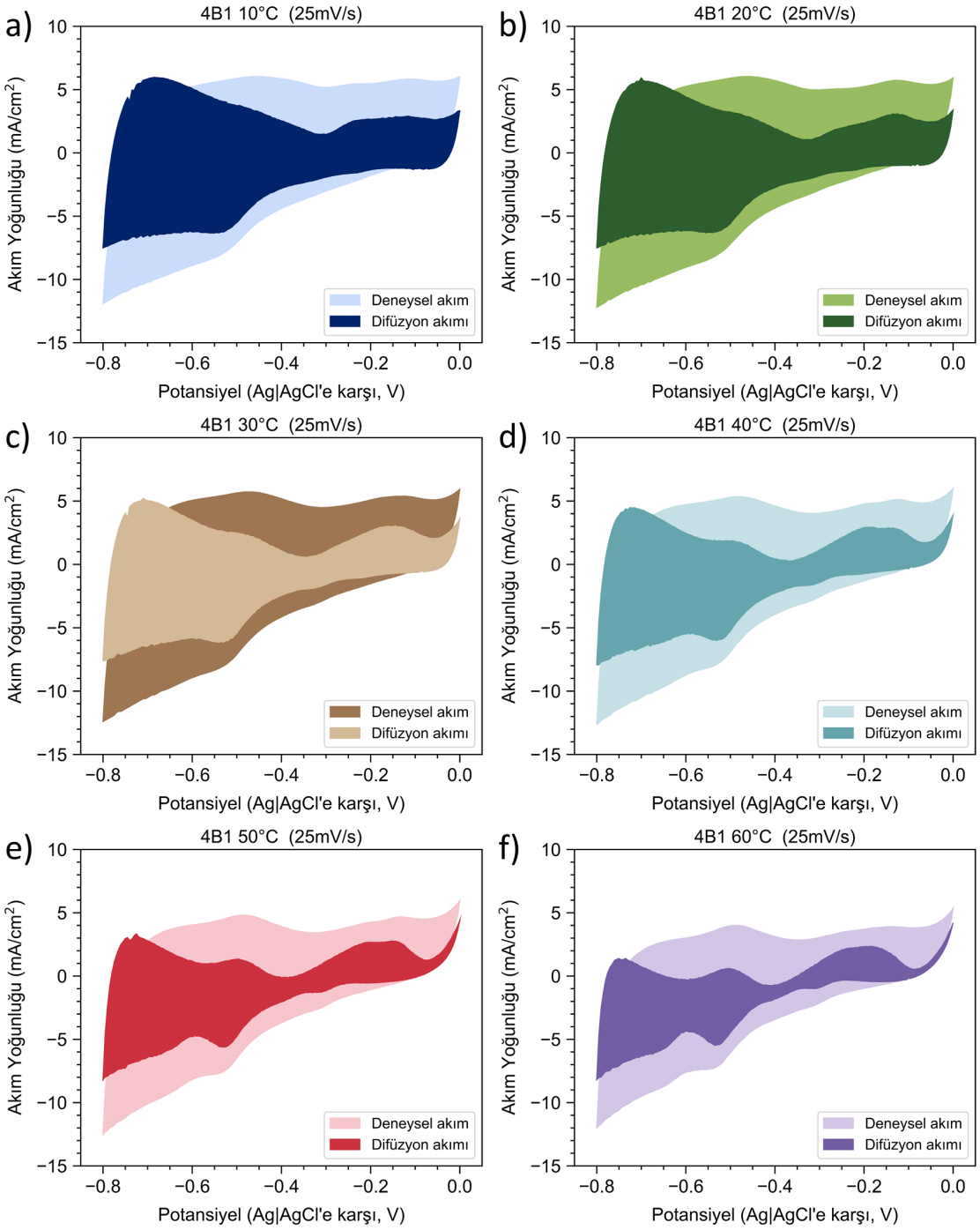
Zhou, J., Zhu, Z., Shi, W., Shi, X., Zheng, Z., & Xiong, Y. (2024). Design strategies and recent advancements of solid-state supercapacitor operating in wide temperature range. *Carbon Energy, 6*.

Zhou, M., Gallegos, A., Liu, K., Dai, S., & Wu, J. (2020). Insights from machine learning of carbon electrodes for electric double layer capacitors. *Carbon, 157*, 147-152.

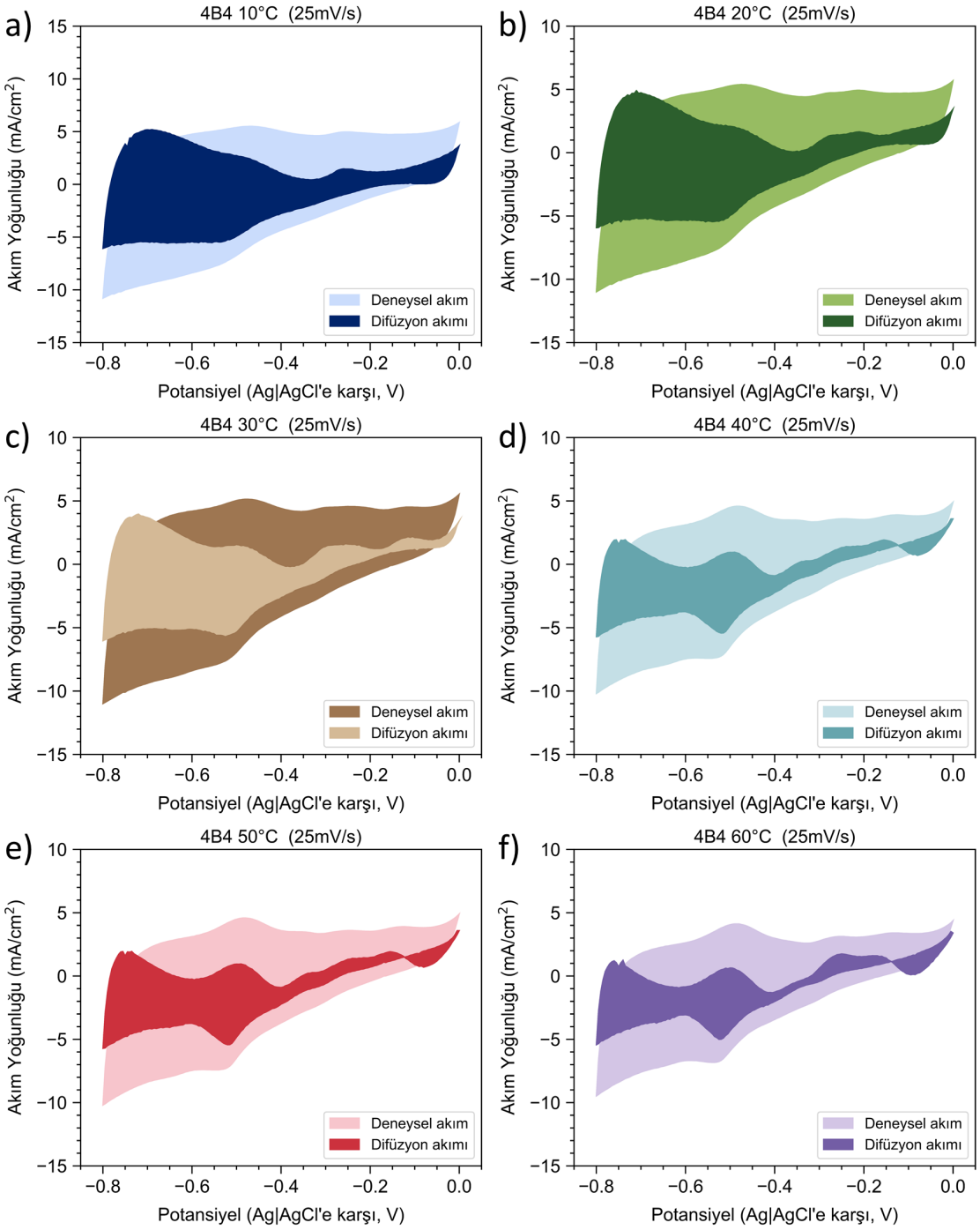
Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., . . . Ruoff, R. S. (2011). Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science, 332*(6037), 1537-1541.

Zolotoyabko, E. (2014). *Basic Concepts of X-Ray Diffraction*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.

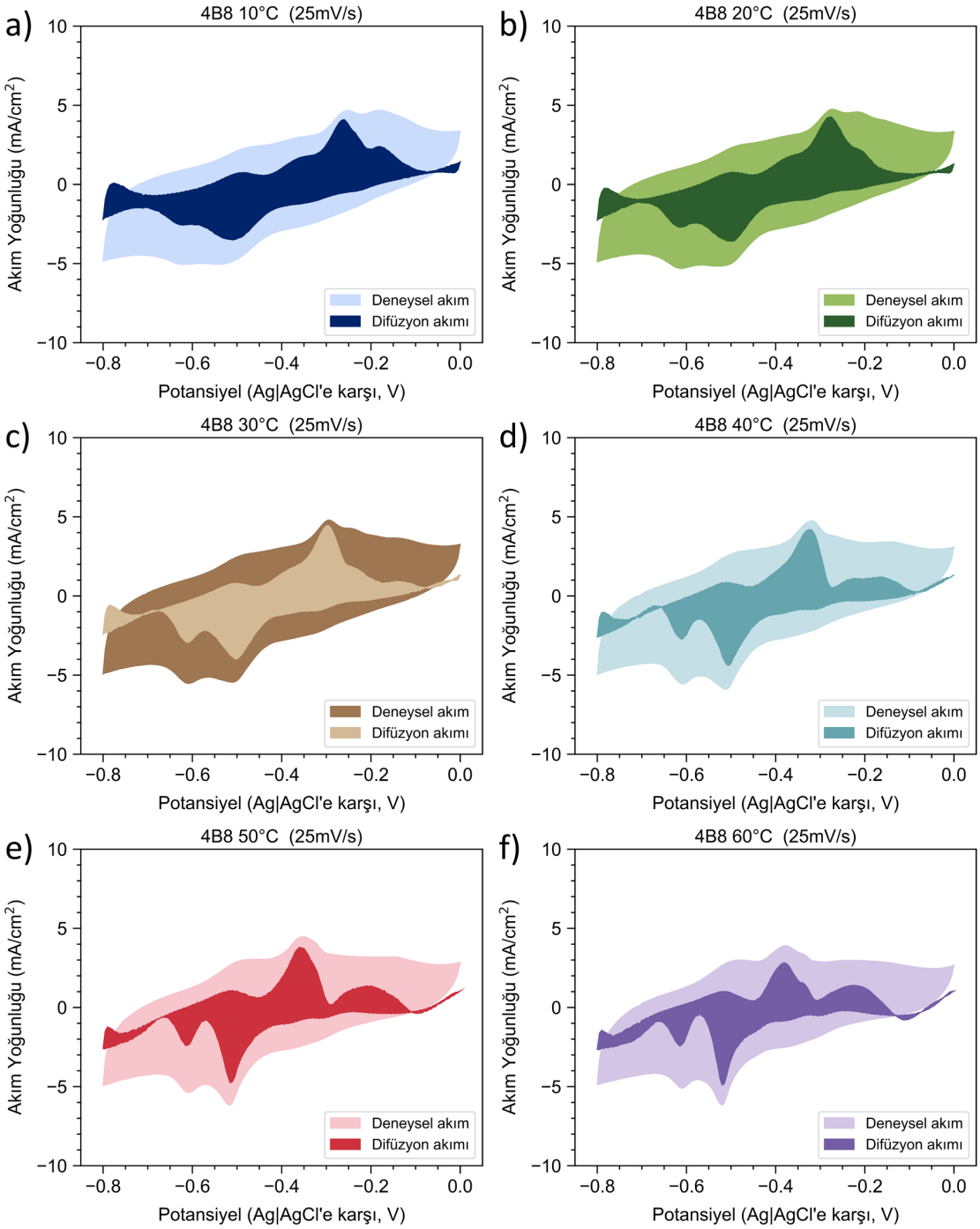
7. EKLER



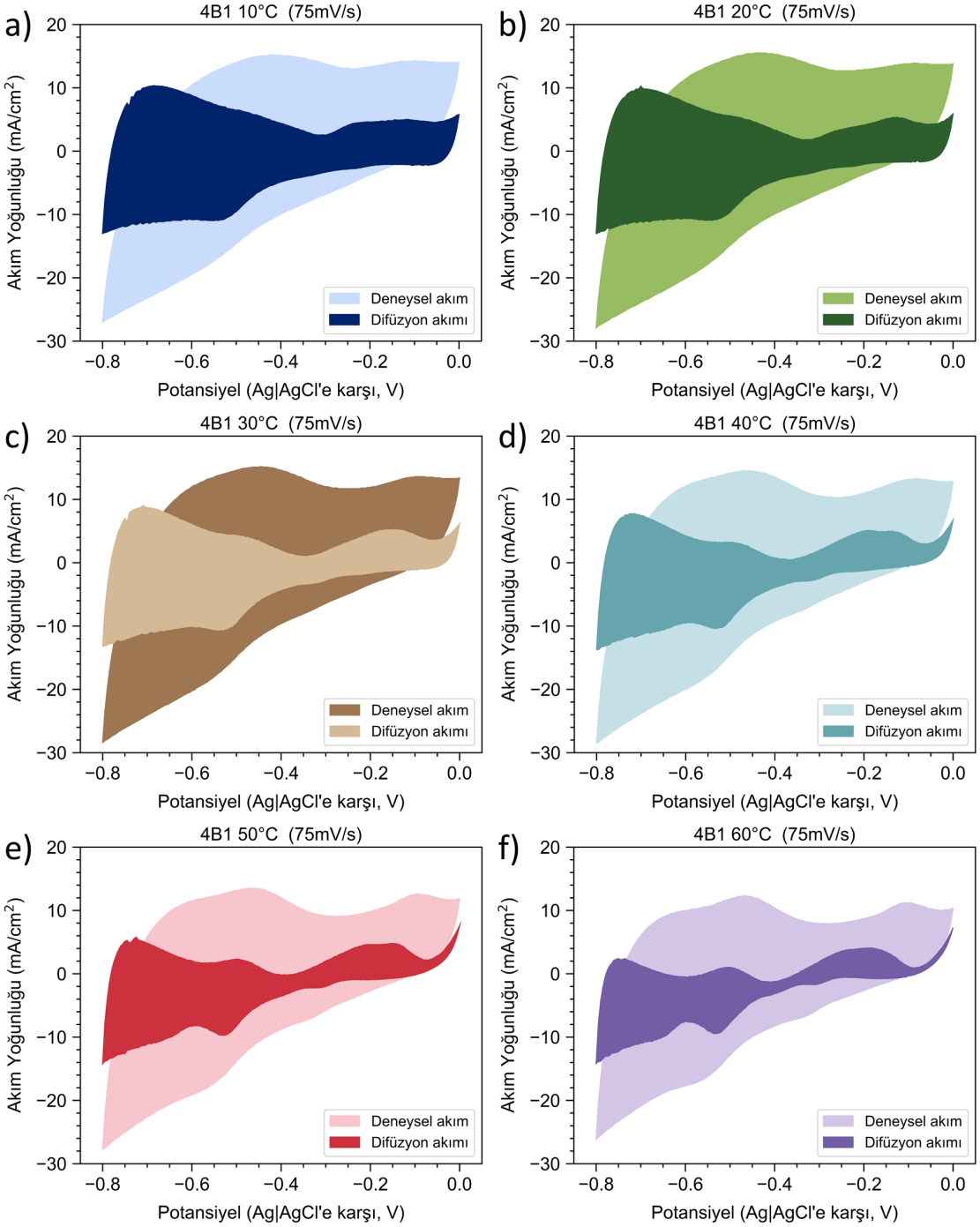
Ek Şekil 1. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 25 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



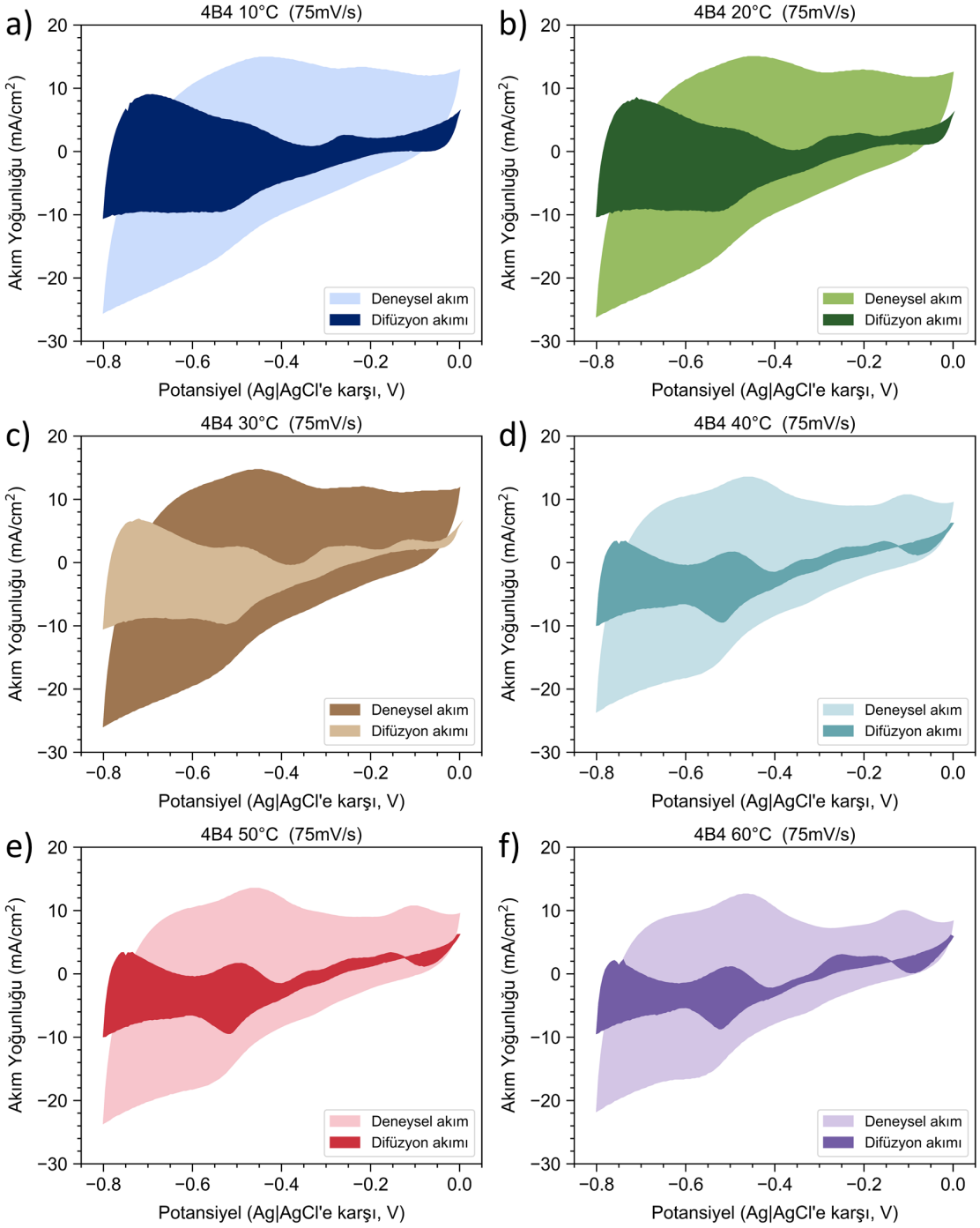
Ek Şekil 2. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 25 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



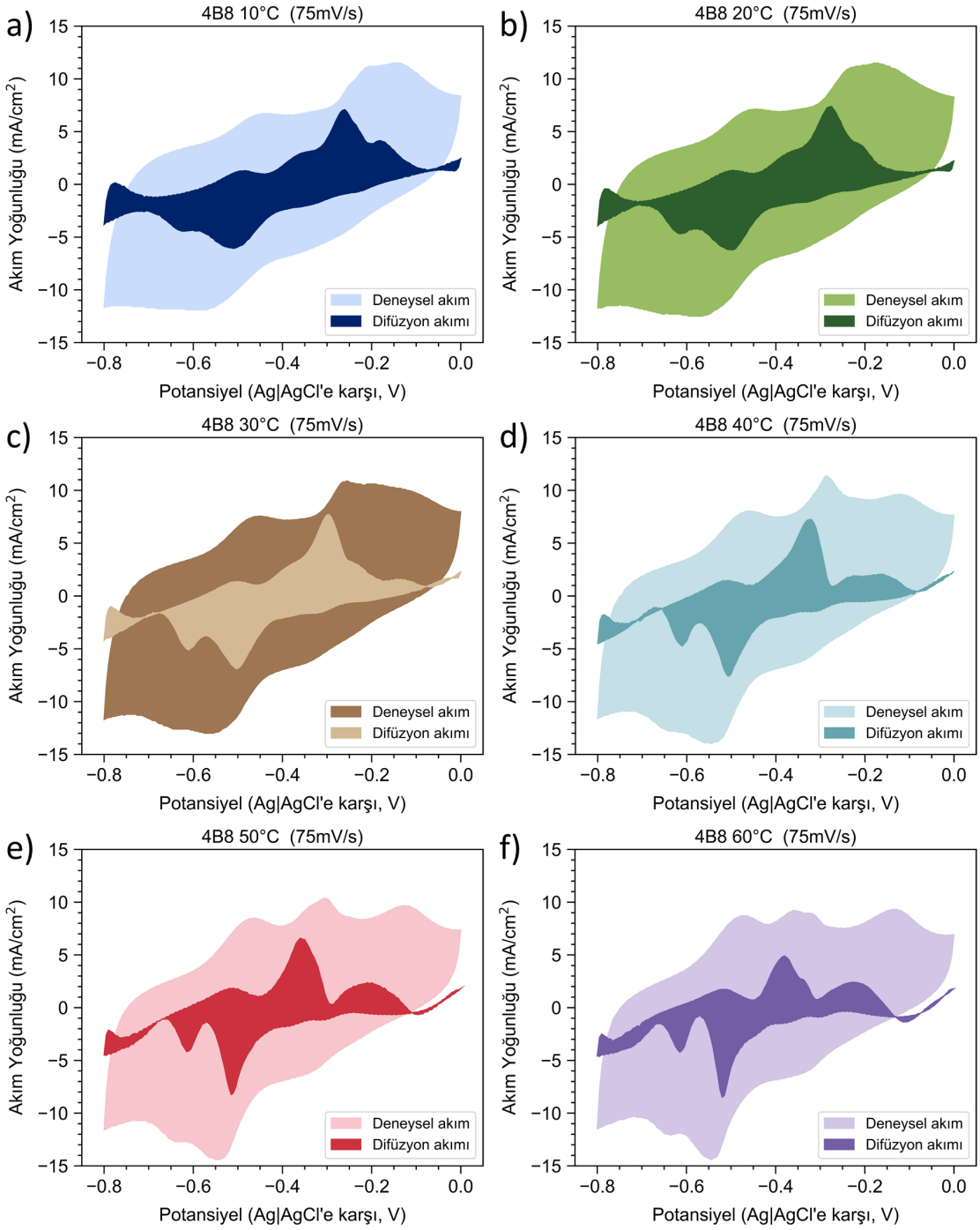
Ek Şekil 3. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 25 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



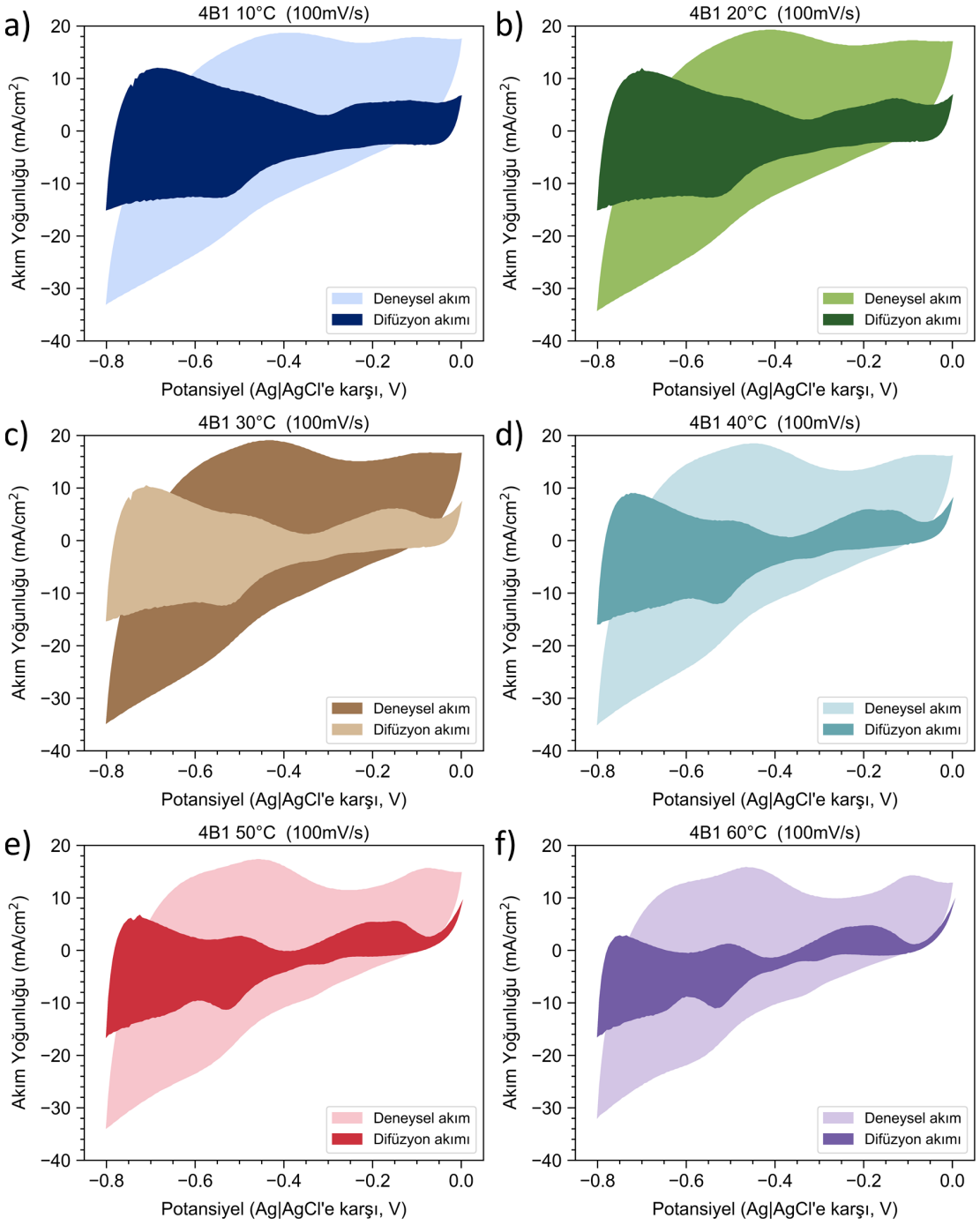
Ek Şekil 4. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 75 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



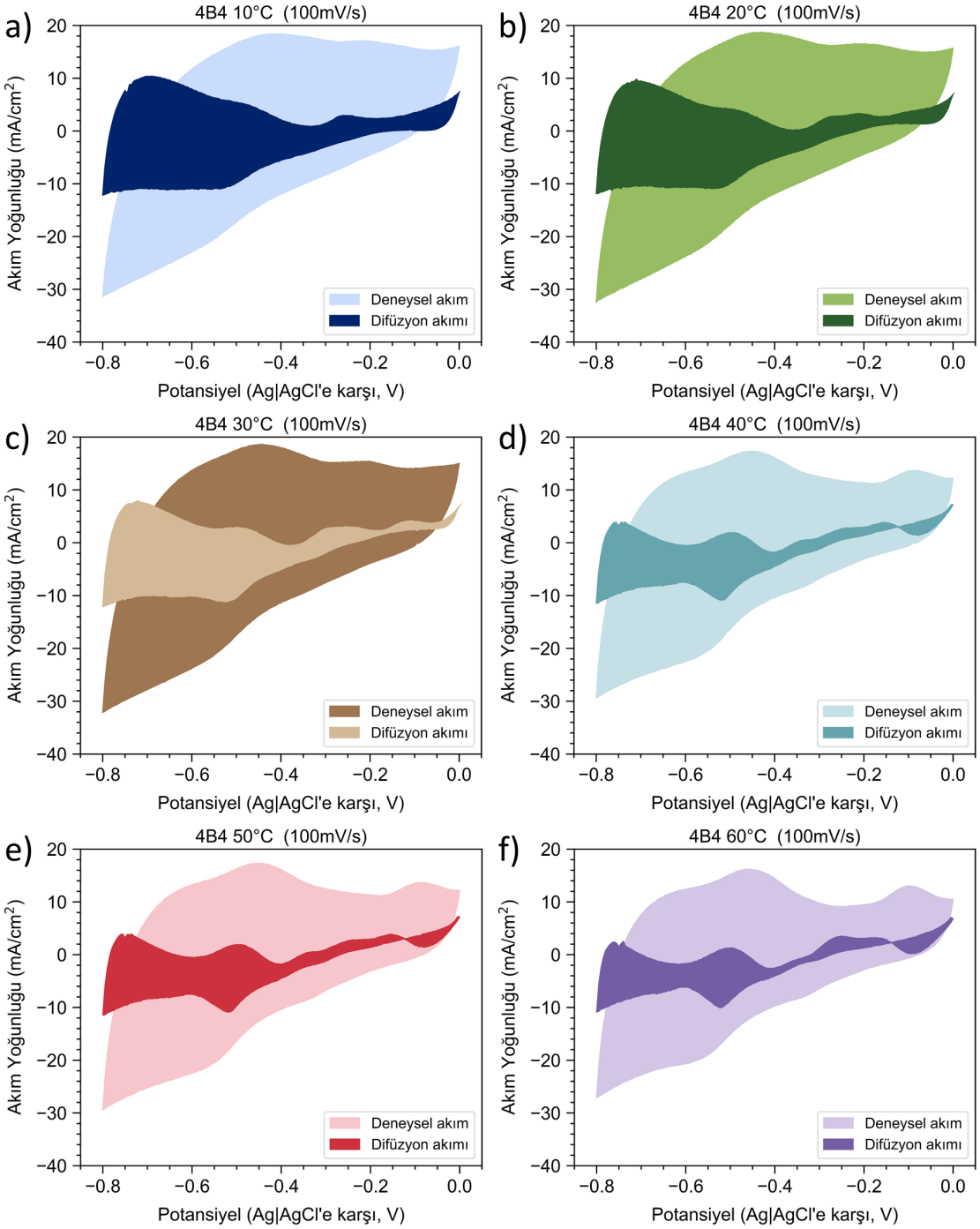
Ek Şekil 5. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 75 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



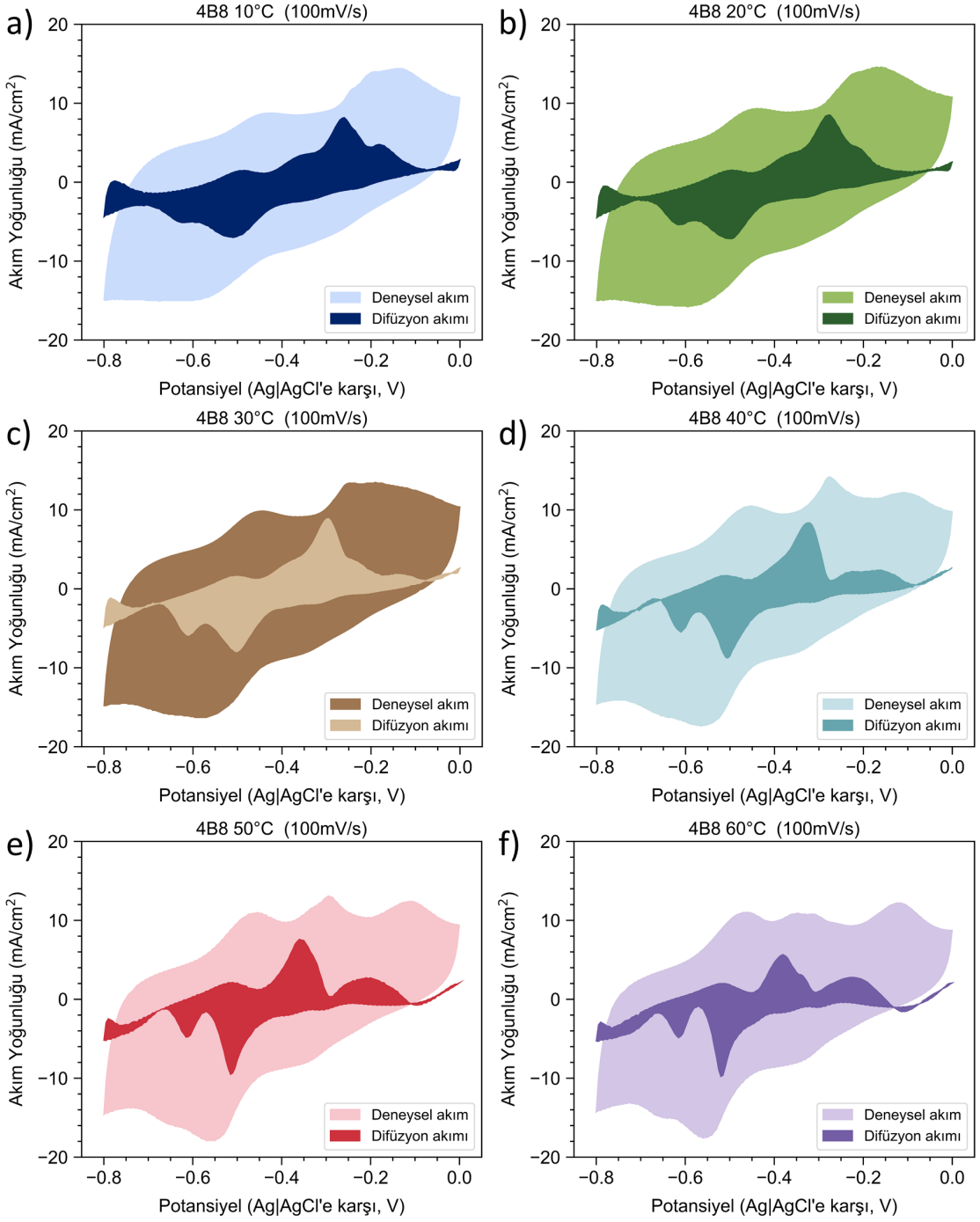
Ek Şekil 6. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 75 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



Ek Şekil 7. 4B1 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 100 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



Ek Şekil 8. 4B4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 100 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması



Ek Şekil 9. 4B8 kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda ve 100 mV/s tarama hızında Dunn yöntemiyle hesaplanmış difüzyon akımlarının deneysel CV eğrileri ile kıyaslanması

ÖZGEÇMİŞ

Hamit Ali Reis lise eğitimini 2012-2016 yılları arasında Akçaabat Fen Lisesinde tamamladı. Hemen ardından başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden 2021 yılında mezun oldu. Lisansüstü eğitimine Karadeniz Teknik Üniversitesinde devam etmektedir. İyi derecede İngilizce bilmektedir.