

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

N-VACNT@MnO₂ NANOKOMPOZİT YAPININ SÜPERKAPASİTÖR
ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK ARAŞTIRILMASI

Ahmed Jalal Salih SALIH

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

FİZİK
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2022
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-VACNT@MnO₂ NANOKOMPOZİT YAPININ SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK ARAŞTIRILMASI

Ahmed Jalal Salih SALIH

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

Bu tez çalışmasında ilk olarak FCCVD yöntemi ile karbon kumaş üzerine azot katkılı düşey doğrultuda karbon nanotüpler sentezlenmiş ve ikinci olarak da üzerlerine hidrotermal yöntem ile MnO₂ nanoyaprakçıklar büyütülmüş olup CC@N-VACNT@MnO₂ nanokompozit yapısı elde edilmiştir. Bu nanokompozit elektrot malzemesinin süperkapasitör uygulaması için spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve döngü kararlılığı gibi parametreleri araştırılmıştır. Üç elektrotlu test hücresinde 1 M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilen GCD ölçümlerinde 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda N-VACNT'lerin spesifik kapasitansı 53,7 F g⁻¹ olarak hesaplanırken N-VACNT@MnO₂ elektrot yapısının spesifik kapasitansı da 497 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte N-VACNT elektrotu 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda alınan 10.000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %99'una sahipken N-VACNT@MnO₂ elektrot yapısı 10.000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %76'sına sahip olarak mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir. Buna ek olarak asimetrik yapıdaki süperkapasitör için 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda spesifik kapasitans 59,4 F g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu süperkapasitörün 1,7 V potansiyel aralığında 10.000 döngü sonunda spesifik kapasitansının %84'ünü koruduğu gözlemlenmiştir. Enerji yoğunluğu 24,7 Wh kg⁻¹ iken güç yoğunluğu ise 15,7 kW kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

2022, 68 Sayfa

Anahtar Kelimeler: FCCVD, Karbon kumaş (CC), MnO₂, N-VACNT, Süperkapasitör

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF N-VACNT@MnO₂ NANOCOMPOSITE STRUCTURE AS SUPERCAPACITOR ELECTRODE MATERIAL

Ahmed Jalal Salih SALIH

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

In this thesis firstly, nitrogen-doped vertically aligned carbon nanotubes on carbon fabric were synthesized by FCCVD method, and secondly, MnO₂ nanosheets were grown on them by hydrothermal method, and CC@N-VACNT@MnO₂ composite structure was obtained. Parameters such as specific capacitance, energy density, and cycle stability of this composite electrode material were investigated for supercapacitor application. In the GCD measurements performed separately in a three-electrode test cell using 1 M Na₂SO₄ electrolyte, the specific capacitance of N-VACNTs at a current density of 0.5 A g⁻¹ was calculated as 53.7 F g⁻¹, while the specific capacitance of the N-VACNT@MnO₂ electrode structure was calculated as 497 F g⁻¹. However, while the N-VACNT electrode has 99% of its initial specific capacitance after 10.000 charge/discharge cycles taken at a current density of 10 A g⁻¹, the N-VACNT@MnO₂ electrode structure exhibited excellent cycle stability with 76% of its initial specific capacitance after 10 charge/discharge cycles. In addition, for the asymmetrical supercapacitor, the specific capacitance was obtained as 59.4 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹. In addition, it has been observed that this supercapacitor maintains 84% of its specific capacitance at the end of 10,000 cycles in the 1.7 V potential range. While the energy density was 24.7 Wh kg⁻¹, the power density was found to be 15.7 kW kg⁻¹.

2022, 68 Pages

Keywords: Carbon cloth (CC), FCCVD, MnO₂, N-VACNT, Supercapacitor

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tamamlanmasında sağladığı imkânlar, gösterdiği yoğun ilgi ve fedakârlığı ile hiçbir zaman yardımını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a,

Yüksek lisansım süresince desteğini, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ'a,

Deneylerim esnasında bana yardımcı olan Doktora öğrencisi Ahmad HÜSEYİN'e,

Analizlerimizde göstermiş oldukları nezaketten ötürü Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'nden Uzman Ahmet Emre KASAPOĞLU'na, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi (EÜTAM)'nden Teknisyen Abdulaziz GÜNEŞ ve Teknisyen Harun ASLANER'e,

Çalışmalarım boyunca bana vermiş oldukları yoğun destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmed Jalal Salih SALIH

Ocak, 2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	10
3.1. Süperkapasitörler	10
3.2. Çalışma Prensibi	11
3.2.1. Elektrik çift tabaka kapasitör (EDLC)	14
3.2.2. Psödokapasitör	15
3.2.3. Hibrit kapasitör	16
3.3. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri	17
3.3.1. Metal oksitler	17
3.3.2. Polimerler.....	18
3.3.3. Karbon temelli elektrot malzemeleri	19
3.4. Karbon Nanotüplerin Sentezlenme yöntemleri.....	21
3.4.1. Ark-deşarj yöntemi	21
3.4.2. Lazer ablasyon yöntemi	22
3.4.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	22
3.5. Karbon Nanotüplerin Büyüme Mekanizması	25
3.6. Dikey Olarak Hizalanmış Karbon Nanotüpler.....	30
3.7. Azot Katkılı Karbon Nanotüpler (N-CNT).....	31
3.8. Karbon Nanotüpler Üzerine Geçiş Metali Oksitleri	33
3.9. Elektrokimyasal Ölçümler	34
3.9.1. Elektrokimyasal hücre tasarımı.....	34
3.9.2. Döngüsel voltmetri (CV).....	34
3.9.3. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD)	35

3.9.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	36
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
4.1. N-VACNT'lerin FCCVD Yöntemi ile Büyütülmesi	37
4.2. N-CNT'lerin Üzerine MnO ₂ Nanoyaprakların Büyütülmesi	38
4.3. Yapısal ve Morfolojik Analizler	38
4.4. Elektrokimyasal Analizler	39
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	41
5.1. N-VACNT@MnO ₂ Kompozitin Yapısal ve Morfolojik Analizleri	41
5.2. Elektrokimyasal Ölçümler	49
5.2.1. Üç elektrotlu ölçüm sonuçları	49
5.2.2. Asimetrik iki elektrotlu ölçüm sonuçları	53
6. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	68
7. Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Batarya, kapasitör, süperkapasitör ve yakıt hücresi için enerji-güç yoğunlukları (Rolison vd., 2009).....	2
Şekil 3.1. Maxwell teknoloji firmasının farklı özelliklere sahip süperkapasitör modülleri (URL-2).....	10
Şekil 3.2. Çin'in Şanghay kentinde sadece SC'ler ile çalışan bir elektrikli otobüsün fotoğrafı (Yu vd., 2013).	11
Şekil 3.3. Elektrik Çift Tabaka Kapasitörün iç yapısı (Pottathara, 2017).	14
Şekil 3.4. Hibrit bir süperkapasitörün iç yapısının gösterimi (Zuo vd., 2017).	17
Şekil 3.5. Tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin gösterimi (Rafique vd., 2016).	20
Şekil 3.6. CNT'lerin geometrik şekilleri (Sisto vd., 2016).	20
Şekil 3.7. Ark-deşarj yöntemi ile CNT sentezinin şematik gösterimi (Journet & Bernier, 1998).	21
Şekil 3.8. Lazer ablasyon yöntemiyle yapılan CNT sentezi deney sisteminin şematik gösterimi (Choudhary vd., 2013).	22
Şekil 3.9. CVD sisteminin şematik gösterimi (Jagadeesan vd., 2020).	23
Şekil 3.10. FCCVD sisteminin şematik gösterimi (Shukrullah vd., 2017).....	24
Şekil 3.11. CNT'ler için yaygın olarak kabul edilen büyüme mekanizmaları: (a) uç tipi büyüme modeli, (b) taban tipi büyüme modeli (Kumar, 2011).	26
Şekil 3.12. Bir Fe katalizör üzerinde SWCNT büyümesinin temel adımlarının şematik gösterimi, (i) Katalizörün yüzeyinde tek C atomlarının (kırmızı küreler) difüzyonu, (ii) Kenar atomlarının metale kovalent olarak bağlı olduğu katalizör yüzeyinde bulunan bir sp^2 grafen tabakasının oluşumu, (iii) Yayılan tek C atomlarının sınır atomlarına dahil edilmesi (Kumar, 2010).	27
Şekil 3.13. VLS mekanizmasında yer alan üç adım: (a) katalizör parçacığının yüzeyinde karbon içeren öncünün ayrışması; (b) karbon atomlarının katı bir çözelti halinde parçacığa difüzyonu ve (c) metal destek ara yüzeyinde karbonun çökmesi ve bir nanofiber veya bir nanotüp oluşumu, (d-e) Alternatif bir mekanizmada, karbon türleri yalnızca katalizör parçacığının yüzeyinde yayılmaktadır (Tessonier ve Su, 2011).	29
Şekil 3.14. Azot katkılı grafenin (üç tip; grafitik, pirolitik ve pridinik) şematik gösterimi (Wei vd., 2009).....	32
Şekil 3.15. İdeal süperkapasitör için tipik (a) döngüsel voltametri (CV) ve (c) galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrisi; (b) Faradayik reaksiyonlardan kaynaklanan CV ve (d) GCD eğrisi (Azman vd., 2018).....	35
Şekil 4.1. Deneyleri gerçekleştirdiğimiz FCCVD sistemi.	37
Şekil 4.2. Gamry Referans 1010E Potansiyostat cihazı ve üç elektrotlu test hücresi.....	39

Şekil 4.3. İki elektrotlu test hücresi.	40
Şekil 5.1. CC@N-VACNT@MnO ₂ sentezinin deney basamakları.....	41
Şekil 5.2. (a, b) Karbon kumaş üzerinde bulunun Al ₂ O ₃ tabakasının FESEM görüntüleri ve (c, d) EDS analizi.	42
Şekil 5.3. (a-d) N-VACNT yapısının FESEM görüntüleri, (e, f) EDS analizi.....	43
Şekil 5.4. (a-d) N-VACNT@MnO ₂ kompozit yapının FESEM görüntüleri, (e, f) EDS analizi.	44
Şekil 5.5. CC, CC@N-VACNT ve CC@N-VACNT@MnO ₂ yapılarının XRD analizi.	45
Şekil 5.6. N-VACNT ve N-VACNT@MnO ₂ yapılarının Raman analizleri.	46
Şekil 5.7. (a) N-VACNT yapının XPS tam spektrumu, yüksek çözünürlüklü (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s spektrumları.....	47
Şekil 5.8. (a) N-VACNT@MnO ₂ kompozit yapının XPS tam spektrumu, yüksek çözünürlüklü (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s (e) Mn 2p spektrumları.	48
Şekil 5.9. (a) Elektrotun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (b) 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri ve (c) spesifik kapasitansları (d) 10 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi. .	50
Şekil 5.10. (a) CC, CC@N-VACNT ve CC@N-VACNT@MnO ₂ elektrotların 20 mV s ⁻¹ 'deki CV eğrileri, (b) CC@N-VACNT@MnO ₂ elektrotunun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (c) 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (d) spesifik kapasitansları (e) 10 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi (f) EIS ölçümü.	51
Şekil 5.11. (a) Negatif ve pozitif elektrotun 10 mV s ⁻¹ 'deki CV eğrileri, (b) 50 mV s ⁻¹ 'de tarama hızında alınan farklı potansiyel aralıklarındaki CV eğrileri (c) 0-1,7 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (d) 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarında alınan GCD eğrileri.	54
Şekil 5.12. (a) 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitanslar (b) 10 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi, (c) EIS ölçümü.	55
Şekil 5.13. İki adet seri bağlı süperkapasitör ile üç adet paralel bağlı Led lambanın yakılması (a) t=0 s, (b) t=180 s.	56
Şekil 5.14. Asimetrik süperkapasitör yapısının enerji ve güç yoğunluğu (Ragone grafiği)	56

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Kapasitör, batarya ve süperkapasitör için karakteristik özellikler (Zhang vd., 2009).....	13
Tablo 6.1. Bazı elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans, döngü kararlılığı ve enerji yoğunluğu gibi değerleri.	58



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

A	Alan
A	Amper
Å	Angstrom
C	Coulomb
C	Kapasitans
°C	Derece Santigrat
cm	Santimetre
d	İki elektrot arasındaki mesafe
dk	Dakika
E	Enerji
eV	Elektron Volt
ϵ_r	Bağıl dielektrik sabiti
ϵ_o	Havanın (boşluğun) elektriksel geçirgenliği
F	Farad
g	Gram
Hz	Hertz
I	Sabit deşarj akımı
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
kW	Kilowatt
m	Metre
M	Molar
mAh	Mili amper hour
mg	Miligram
mHz	Milihertz
μm	Mikrometre
μW	Mikrowatt
mmol	Milimol
mTorr	Militor
mV	Milivolt
nm	Nanometre
Q	Yük
S	Siemens
s	Saniye
sa	Saat
t	Zaman
Δt	Deşarj süresi

V	Volt
ΔV	Voltajdaki değişim-Potansiyel aralığı
v	Tarama hızı
W	Watt
Wh	Watt hour
Z	Empedans
Z'	Gerçek (Reel) empedans
Z''	Sanal (Imaginary) empedans
Z _{CPE}	Sabit faz elemanı
Ω	Ohm

Kısaltmalar

Ag	Silver (Gümüş)
AgCl	Silver Chloride (Gümüş Klorür)
Al	Aluminum (Alüminyum)
Al ₂ O ₃	Aluminum Oxide (Alüminyum Oksit)
APCVD	Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition (Atmosferik Basıncılı Kimyasal Buhar Biriktirme)
Ar	Argon
ASC	Asymmetric Supercapacitor (Asimetrik Süperkapasitör)
B	Boron (Bor)
BSH	Battery Supercapacitor Hybrid (Batarya Süperkapasitör Hibrit)
C	Carbon (Karbon)
CC	Carbon Cloth (Karbon Kumaş)
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition (Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme)
C ₂ H ₂	Acetylene (Asetilen)
CNT	Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
CNF	Carbon Nanofiber (Karbon Nanofiber)
Co	Cobalt (Kobalt)
Co ₃ O ₄	Cobalt (II,III) Oxide (Kobalt Oksit)
Co ₃ Se ₄	Cobalt Selenide
CPE	Constant Phase Element (Sabit Faz Elemanı)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
D _{EF}	Fermi Seviyesi Durum Yoğunluğu

DWCNT	Double-Walled Carbon Nanotube (Çift Duvarlı Karbon Nanotüp)
EC	Electrical Capacitor (Elektriksel Kapasitör)
EDLC	Electric Double Layer Capacitor (Elektrik Çift Tabaka Kapasitör)
EDS	Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (Enerji Ayırmımlı X-ışını Spektroskopisi)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
EMIMBF ₄	EMIM tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
ESR	Equivalent Series Resistance
FCCVD	Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition
Fe	Demir
Fe ₃ C	Cementite, Iron Carbide (Sementit, Demir Karbür)
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu)
f-MWCNT	Fonksiyonelleştirilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
GCD	Galvanostatic Charge Discharge (Galvanostatik Şarj Deşarj)
G	Graphene (Grafen)
GE	General Electric
GO	Graphene Oxide (Grafen Oksit)
H ₂	Hydrogen (Hidrojen)
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HPNCNT	Hiyerarşik Gözenekli Azot Katkılı Karbon Nanotüp
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi)
KBrO ₃	Potassium Bromate (Potasyum Bromat)
KMnO ₄	Potassium Permanganate (Potasyum Permanganat)
KOH	Potassium Hydroxide (Potasyum Hidroksit)
Li	Lithium (Lityum)
Li ₂ SO ₄	Lithium Sulfate (Lityum Sülfat)
LiCl	Lithium Chloride (Lityum Klorür)
MFC	Mass Flow Controller (Kütle Akış Kontrolörü)
Mn	Manganese (Mangan)
MnO ₂	Manganese Dioxide (Mangan Dioksit)

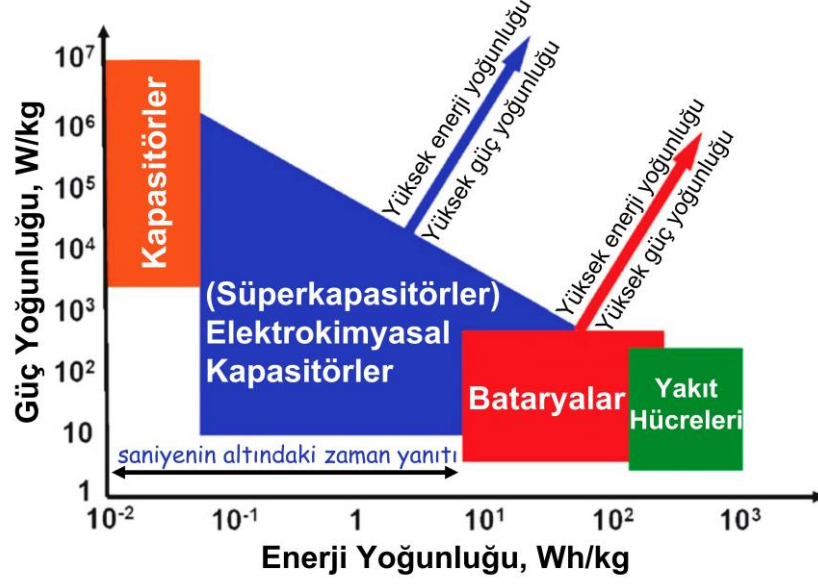
MnSO ₄	Manganese Sulfate (Mangan (II) Sülfat)
MoS ₂	Molybdenum Disulfide (Molibden Disülfür)
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
N	Nitrogen (Azot)
Na ⁺	Sodium Ion (Sodyum İyonu)
Na ₂ SO ₄	Sodium Sulfate (Sodyum Sülfat)
N-CNT	Azot Katkılı Karbon Nanotüpler
NDWCNT	Azot Katkılı Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
NG	Atot Katkılı Grafen
NGA	Azot Katkılı Grafen Aerojel
NH ₃	Amonyak
NHE	Normal Hydrogen Electrode (Normal Hidrojen Elektrotu)
NH ₄ HCO ₃	Ammonium bicarbonate (Amonyum bikarbonat)
Ni	Nickel (Nikel)
NiCo ₂ O ₄	Nickel Cobaltite
NiO	Nickel Oxide (Nikel Oksit)
N-MWCNT	Azot Katkılı Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
N-RGO	Azot Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit
NT	Nanotube (Nanotüp)
N-VACNT	Azot Katkılı Düşey Doğrultuda Büyüyen Karbon Nanotüp
N-VAMWCNT	Azot Katkılı Düşey Doğrultuda Büyüyen Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
O ₂	Oksijen
OH ⁻	Hidroksil
P	Phosphor (Fosfor)
PANI	Polyaniline (Polianilin)
PET	Polyethylene terephthalate (Polietilen tereftalat)
PEDOT	Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
PLD	Pulsed Laser Deposition
PNT	Polypyrrole Nanotube (Polipirol Nanotüp)
PS	Polystyrene (Polistiren)
PPy	Polypyrrole (Polipirol)
Pt	Platinum (Platin)
PU-NCNT	Gözenekli ve çok kusurlu kısmen sıkıştırılmamış azot katkılı karbon nanotüp

R_s	Seri direnç
R_{ct}	Yük transfer direnci
rGO	Reduced Graphene Oxide (İndirgenmiş Grafen Oksit)
RuO_2	Ruthenium (IV) Oxide (Rutenyum Oksit)
SC	Supercapacitor (Süperkapasitör)
sccm	Standard Cubic Centimeter Per Minute (Dakikada Standart Kübik Santimetre)
SCE	Saturated Calomel Electrode (Doymuş Kalomel Elektrot)
SnO_2	Tin (IV) Oxide, Stannic Oxide (Kalay Oksit)
SSC	Symmetric Supercapacitor (Simetrik Süperkapasitör)
SS	Stainless Steel (Paslanmaz Çelik)
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
TEM	Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TEMABF ₄	Triethylmethylammonium Tetrafluoroborate
VA	Vertical Alligned (Dikey Hizalanmış)
VA-CNTs	Vertically Aligned Carbon Nanotubes (Dikey Olarak Hizalanmış Karbon Nanotüpler)
VAMWCNT	Vertically Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube (Dikey Olarak Hizalanmış Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
VLS	Vapor-Liquid-Solid (Buhar-Sıvı-Katı)
VSS	Buhar-Katı-Katı (Vapor-Solid-Solid)
W	Warburg empedansı
1D	Bir Boyutlu (One Dimensional)
2D	İki Boyutlu (Two Dimensional)
3D	Üç Boyutlu (Three Dimensional)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	X-Ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)

1. GİRİŞ

Petrol, günümüzde dünyada kullanılan en büyük enerji kaynağıdır. Uzmanlar, tüketiminin şu anki hızıyla devam etmesi halinde elli yıl sonra tükeneceğini öngörmektedir (Khaligh ve Li, 2010). Bu nedenle yüksek oranda karbondioksit salınımı ve çevreye verdiği zarar nedeniyle başka enerji kaynakları aramak zorunlu hale gelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları bu enerji kaynaklarına gelecekte bir alternatif olabilme potansiyeline sahiptir. Yenilenebilir enerjiye olan ilgi son yıllarda artmakta ve karşılaşılan sorunların çözümü için büyük çabalar sarf edilmektedir. Bu sorunlardan en önemlisi yenilenebilir enerji üretiminin sürekli olmamasıdır. Örneğin güneş enerjisinden sadece gündüz faydalanılmaktadır. Rüzgâr ise bazen yüksek hızlarda bazen de yavaş hızlarda esmektedir. Bu sebeplerden ötürü elektrik enerjisini depolamak çok önemli hale bir gelmektedir. Çünkü depo edilebilen elektrik enerjisi, sürekli ve güvenilir bir şekilde kullanılabilir (Luo vd., 2015). Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında yer alan batarya, yakıt hücresi ve süperkapasitör gibi aygıtlar elektrik enerjisinin depolanmasında önemli bir yere sahiptir. Bu sistemler, iki elektrot malzemesi ve elektrolitten oluşmaları ve reaksiyonların elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmesi bakımından benzerdirler (Frackowiak, 2013). Ancak çalışma mekanizmalarında farklılık göstermektedirler. Bataryalarda enerji, elektrot malzemelerinde gerçekleşen yükseltgenme ve indirgeme süreçleri ile depolanmaktadır. Yakıt hücrelerinde enerji depolama işlemi ise yükseltgenme ve indirgeme işlemleriyle meydana gelir ancak reaksiyonların oluşması için gerekli kaynak malzemeler (H_2 ve O_2) hücreye sürekli olarak dışarıdan verilmektedir (Winter ve Brodd, 2004). Süperkapasitörlerde ise enerji depolama mekanizması süperkapasitörün türüne bağlıdır. Örneğin EDLC (Elektrik Çift Tabaka Kapasitör) yapıdaki kapasitörde enerji depolama işlemi elektrot/elektrolit arasında elektrostatik olarak meydana gelirken psödokapasitör yapıda enerji, redoks reaksiyonları aracılığıyla depolanmaktadır (Yu vd., 2013). Şekil 1.1'deki ragon eğrisine baktığımızda, yakıt hücresi ve bataryanın enerji yoğunluğu yüksek olmasına rağmen güç yoğunluğu düşüktür. Geleneksel kapasitörlerde ise enerji yoğunluğu düşük olmasına rağmen güç yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle, süperkapasitör elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasındaki boşluğu doldurabilme potansiyeline sahiptir. Böylece süperkapasitörler, geleneksel bir kapasitörden daha yüksek bir enerji yoğunluğu

sağlayabilmenin yanı sıra batarya ve yakıt hücrelerinden daha büyük bir güç yoğunluğu sağlayabilmektedir (Yu vd., 2013).



Şekil 1.1. Batarya, kapasitör, süperkapasitör ve yakıt hücresi için enerji-güç yoğunlukları (Rolison vd., 2009).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda karbon temelli malzemelere B, P ve N gibi katkılama yapılarak süperkapasitör özellikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Li ve arkadaşları amonyak atmosferi altında indirgenmiş grafen oksit yapısına azot (N-RGO) katkılanmıştır. N'nin grafen tabakalarına katkılандığını ve yapının iletkenliğini iyileştirdiğini ortaya koymuşlardır. Bu N-RGO elektrot yapısından 1 M H₂SO₄ sulu elektrolit çözeltisi içerisinde 5 mV s⁻¹'lik tarama hızında 280 F g⁻¹'lik yüksek bir spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir. Ayrıca bu yapı 40.000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında bile %99,4 kapasitansa sahip olup uzun bir döngü kararlılığı göstermiştir (Li vd., 2014).

Sui ve arkadaşları karbon ve azot kaynağı olarak sırasıyla grafen oksit (GO) ve amonyak çözeltisi kullanarak hidrotermal yöntem vasıtasıyla yüksek gözenekli yapıya sahip azot katkılı grafen aerogel (NGA) hazırlamışlardır. Sentezlenen NGA, 830 m² g⁻¹ değerinde geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olmanın yanı sıra %8,4'lük yüksek azot içeriği ile mükemmel elektriksel iletkenlik ve ıslanabilirlik göstermiştir. Bu özellikler neticesinde NGA, 1 M H₂SO₄ elektrolitte 0,2 A g⁻¹'lik akım yoğunluğunda 223 F g⁻¹ yüksek spesifik kapasitans ve 2.000 şarj/deşarj işleminden sonra %92'lik spesifik kapasitans değeri sergilemiştir (Sui vd., 2015).

Jin ve arkadaşları gözenekli yapıda azot katkılı grafen (NG) filmi, hidrojel yöntemiyle hazırlamışlardır. NG filmi, 0,5 M'lık H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 455,4 F g⁻¹'lik spesifik kapasitans değeri göstermiş ve 5.000 döngüden sonra bile kapasitansında azalma görülmemiştir. Ayrıca bu NG film, asimetrik bir süperkapasitörde negatif elektrot olarak kullanılırken ve grafen/polipirrol kompozit film ise pozitif elektrot olarak kullanılmış olup enerji ve güç yoğunluğu değerleri de sırasıyla 34,51 Wh kg⁻¹ ve 849,77 W kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Jin vd., 2019).

Cao ve arkadaşları çalışmalarında hidrotermal yöntemle %10'dan daha yüksek bir N içeriğine sahip katkılı grafen oksit yapısı elde etmişlerdir. Grafen oksit ve NH₄HCO₃ bir otoklava konulup 150 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Vakum filtreleme ve kurutma işlemlerinden sonra elde edilen yapının elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Buna ek olarak, 5 M'lık KOH çözeltisinde 0,5 A g⁻¹'lik akım yoğunluğunda 170 F g⁻¹'lik bir

spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca bu yapı, 10 A g⁻¹'lık akım yoğunluğunda 10.000 şarj/deşarj döngüsünden sonra bile başlangıç değerinin %96,4'üne sahip olup iyi bir kapasitans değeri ortaya koymuştur (Cao vd., 2013).

Liu ve arkadaşları da grafit oksit (GO) tozundan hekzametilentetramin alevinde N katkılı grafen (NG) sentezlemişlerdir. Hekzametilentetramin yalnızca alev kaynağı olarak değil, aynı zamanda azot kaynağı ve indirgeme maddesi olarak da davranmıştır. Elde edilen bu yapının, 595 m² g⁻¹'lık geniş bir yüzey alanına ve %2,95'lik bir azot içeriğine sahip olduğu görülmüştür. 6 M KOH sulu elektrolitte 205,3 F g⁻¹'lık yüksek bir spesifik kapasitans vermiştir. NG yapısı, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak araştırılmış olup düşük iç direnç ve iyi bir kararlılık sergilemiştir (Liu vd., 2016).

Nonomura ve arkadaşları azot katkılı düşey doğrultuda büyüyen çok duvarlı karbon nanotüpleri (N-VAMWCNT) sentezlerken asetileni karbon kaynağı, amonyak gazını ise azot kaynağı olarak kullanmışlardır. Bu şekilde MWCNT'lere, %5,26 oranında azot atomları ile katkılama sağlamışlardır. Propilen karbonat içerisinde 1,96 M triethylmethyllammonium tetrafluoroborate (TEMABF₄) elektrolitte saf VA-MWCNT ve N500-VAMWCNT elektrot yapılarından sırasıyla 6,5 F g⁻¹ ve 12,0 F g⁻¹'lık spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir (Nonomura vd., 2018).

Thirumal ve arkadaşları saf karbon nanotüp (CNT) ve azot katkılı çift duvarlı karbon nanotüpleri (N-DWCNT) paslanmaz çelik alttaş üzerine CVD sisteminde sentezlemişlerdir. Karbon kaynağı olarak C₂H₂ (60 sccm) gazını, azot kaynağı olarak da NH₃ (10 sccm) gazını 20 dk süresince 700 C°'deki deney sistemine göndermişlerdir. XPS analizinde yapı içerisinde azot içeriğini %0,86 olarak belirlemişlerdir. 0,5 M'lık H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,125 A g⁻¹ akım yoğunluğunda saf CNT ve N-DWCNT'lerin spesifik kapasitans değerlerini ise sırasıyla 23,40 F g⁻¹ ve 51,29 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir (Thirumal vd., 2016).

Qiu ve arkadaşları çalışmalarında elektro-eğirme yöntemiyle karbon nanofiberler büyütmüş ve daha sonra bu karbon nanofiberler üzerine CVD sisteminde düşey doğrultuda karbon nanotüpler (VACNTs/CNFs) büyütürken hibrit yapı oluşturmuşlardır. İyonik (EMIMBF₄) sıvı elektrolit içerisinde 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 30 C° 'de 70,7 Wh kg⁻¹'lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde ederlerken 1,0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda

60 C°'de 98,8 Wh kg⁻¹'lık bir enerji yoğunluğu elde etmişlerdir. Bu elektrot yapısı 20.000 şarj/deşarj döngüsünden sonra bile ilk kapasitansın %97,0'sini korumuştur (Qiu vd., 2015).

Ujjain ve arkadaşları da mürekkep püskürtmeli yöntem ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'leri (f-MWCNT) polyethylene-terephthalate (PET) alttaş üzerine biriktirerek esnek bir elektrot yapısı oluşturmuşlardır. Bu elektrot yapısı jel polimer elektrolitte 3 V'luk geniş çalışma potansiyeli aralığında 5 mV s⁻¹'de 235 F g⁻¹'lık yüksek spesifik kapasitans göstermiştir. Ayrıca 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda enerji yoğunluğu 16,2 Wh kg⁻¹ olarak elde edilirken güç yoğunluğu ise 45 kW kg⁻¹ olarak elde edilmiştir. 5.000 şarj/deşarj döngüsünden sonra kapasitansının %90'una sahip olmanın yanı sıra yüksek esneklik ve mükemmel döngü kararlılığı göstermiştir (Ujjain vd., 2016).

Fan ve arkadaşları ise esnek 3D gözenekli azot katkılı grafen-CNT (p-N-GC) hibrit kağıdı, polystyrene (PS) koloidal parçacıklar kullanarak üretmişlerdir. Daha sonra, makro gözenekler oluşturmak için grafen oksidi (GO) grafene indirgemek, tek adımda N-katkılamak ve PS'yi çıkarmak için kalsinasyon işlemi yapmışlardır. Kâğıt formunda hazırlanan bu elektrot yapısı yüksek gözenekliliğe, iletkenliğe ve esnekliğe sahip olmasının yanı sıra, 6 M KOH elektrolit çözeltisi içinde 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 294 F g⁻¹ yüksek spesifik kapasitans değeri göstermiştir (Fan vd., 2015).

Li ve arkadaşları polimer destekli geçiş metali katalizörü kullanarak çekirdek (CNT), grafen kabuk (CNT@G) nanokompozitini sentezlemişlerdir. Sentezlenen elektrot malzemesi (CNT@G kompozit) akım toplayıcı olan süngerimsi nikel üzerinde hazırlanarak preslenmiştir. CNT@G/Ni elektrotu, KOH/CMC jel elektrolitte 1 m V s⁻¹ 'lik tarama hızında 373,7 F g⁻¹ (1121 mF cm⁻²) 'lık yüksek bir spesifik kapasitans değeri göstermiştir. 1,8 V çalışma voltajı aralığında gerçekleştirdikleri iki elektrotlu ölçümde CNT@G/Ni tabanlı esnek simetrik süperkapasitör (SSC)'den, 25110 µW cm⁻² güç yoğunluğu ve 76,3 µWh cm⁻² enerji yoğunluğu elde etmişlerdir. Ayrıca bu elektrot yapısı, 10.000 döngüden sonra %120,4'lük uzun döngü kararlılığı göstermiştir (Li vd., 2019).

Wang ve arkadaşları oksitleyici olarak ozon kullandıkları darbeli lazer biriktirme sisteminde (PLD) NiO nanoparçacıkları yüksek iletkenliğe sahip üç boyutlu süngerimsi grafen (3D-GF) üzerinde büyütmüşlerdir. Elde ettikleri NiO/GF elektrot, 2 A g⁻¹ akım

yoğunluğunda 1225 F g^{-1} 'lık bir yüksek spesifik kapasitans değeri göstermiştir. Buna ek olarak, sulu KOH çözeltisi içerisinde pozitif elektrot olarak NiO/GF ve negatif elektrot olarak da hiyerarşik gözenekli azot katkılı karbon nanotüpler (HPNCNT)'ler kullanarak bir asimetrik süperkapasitör yapısı oluşturmuşlardır. Bu asimetrik süperkapasitör mükemmel bir enerji depolama performansı göstermiş olup 0 ile 1,4 V voltaj aralığında, 700 W kg^{-1} güç yoğunluğunda 32 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğu elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra, NiO/GF//HPNCNT asimetrik süperkapasitör, 2.000 döngü sonrasında %94 spesifik kapasitans değeri ile mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir (Wang vd., 2014).

Cheng ve arkadaşları ise kimyasal buhar biriktirme (CVD) sistemi ve hidrotermal yöntemle azot katkılı süngerimsi grafen/CNT/MnO₂ üçlü kompozit elektrot yapısını üretmişlerdir. Kompozit elektrot, 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 2 mV s^{-1} 'lik tarama hızında 284 F g^{-1} 'lık bir spesifik kapasitans göstermiştir. NGF/CNT/MnO₂ kompozit elektrotun kapasitansı 15.000 döngüden sonra %51,6 'lık bir artış göstermiştir. Spesifik kapasitanstaki kademeli artışın, elektrotların elektrokimyasal döngüleri sırasında MnO₂ nanoyapılarında daha fazla gözeneklilik ve yüzey alanının oluşumu ile açıklanan kusurlu bölgelerin oluşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Cheng vd., 2017).

Naderi ve arkadaşları MnSO₄ ve KBrO₃ kullanarak azotla katkılanmış grafen NRGO tabakaları üzerine sonokimyasal yöntemle MnO₂ parçacıkları (MnO₂/NRGO) düzgün bir şekilde dağıtmışlardır. MnO₂/NRGO nanokompoziti, 0,5 M Na₂SO₄ elektrolitte, 2 mV s^{-1} 'de 522 F g^{-1} 'lık spesifik kapasitans değeri vermiştir. Ayrıca bu çalışmada MnO₂/RGO ve MnO₂/NRGO elektrot yapıları için 4.000 döngüden sonra kapasitans değerlerinin sırasıyla %93 ve %96,3 olarak korunduğu gösterilmiştir (Naderi vd., 2016).

Li ve arkadaşları N katkılı karbon nanotüpleri (N-CNT), gözenekli ve çok kusurlu kısmen sıkıştırılmamış N katkılı karbon nanotüpler (PU-NCNT) elde etmek için kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak kolayca açmışlardır. Daha sonra üzerine mikrodalga yöntemiyle ince MnO₂ nanoyapraklar büyütmüşlerdir. Oluşturdıkları asimetrik süperkapasitör yapısında katot olarak PU-NCNT/MnO₂ elektrotu, anot olarak ise PU-NCNT elektrotunu kullanmışlardır. 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda $32,8 \text{ F g}^{-1}$ 'lık spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir. Ayrıca bu yapı 0-1,8 V'luk potansiyel aralığında kararlı olarak çalışabilmekte ve $14,76 \text{ Wh kg}^{-1}$ maksimum enerji yoğunluğu ile 7211 W kg^{-1} maksimum güç yoğunluğu sergilemektedir. Bununla

birlikte 1.000 döngü sonrasında spesifik kapasitansın %80,5'ine sahip olmaktadır (Li vd., 2017).

Ou ve arkadaşları polypyrrole nanotüplerden (PNT) elde edilen N-CNT'ler üzerine MnO_2 nanoyaparaklar sentezleyerek N-CNTs@ MnO_2 nanokompozit yapısını oluşturarak N-CNT'ler (yüksek iletkenlik ve N katkı seviyesi) ve MnO_2 nanoyaparaklar (yüksek teorik kapasitans) arasındaki sinerjistik etkilerden yararlanmışlardır. Hazırlanan N-CNTs@ MnO_2 -800 nanokompozitler $1,0 \text{ A g}^{-1}$ 'lik bir akım yoğunluğunda 219 F g^{-1} 'lik bir spesifik kapasitans değeri göstermiştir. $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde saf MnO_2 nanoyapısından 128 F g^{-1} elde edilirken PNT'lerden 42 F g^{-1} elde edilmiştir. Ayrıca 10 A g^{-1} akım yoğunluğunda 1.000 döngüden sonra %86,8'lik kapasitansa sahip olma özelliği ile mükemmel bir elektrokimyasal performans göstermiştir (Ou vd., 2018).

Zhu ve arkadaşları ise azot kaynağı olarak polypyrrole (PPy) kullanarak sentezledikleri N-CNT'ler üzerine KMnO_4 aracılığıyla MnO_2 büyüterek N-CNTs/ MnO_2 kompozit yapısını elde etmişlerdir. N-CNTs/ MnO_2 elektrotlar $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$ elektrolitte 25 A g^{-1} 'lik akım yoğunluğunda $245,5 \text{ F g}^{-1}$, $0,5 \text{ A g}^{-1}$ 'lik akım yoğunluğunda ise $366,5 \text{ F g}^{-1}$ 'lik kapasitans göstermiştir. Pozitif ve negatif elektrotlar olarak sırasıyla N-CNTs/ MnO_2 ve N-CNT'ler kullanılarak oluşturulan asimetrik süperkapasitör yapısı $20,9 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu gösterirken 5.000 döngüden sonra ilk kapasitansın %91,6'sını koruyarak mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir (Zhu vd., 2018).

Shi ve arkadaşları çalışmalarında 316 L paslanmaz çelik (SS) alttaşı üzerine C_2H_2 gazı kullanarak farklı sıcaklıklarda CNT'ler büyütmüşler ve daha sonra bu CNT'ler üzerine MnO_2 nanoyapılar büyüterek kompozit bir yapı elde etmişlerdir. MnO_2 -800/O-CNTs kompozit yapının 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 531 F g^{-1} 'lık yüksek kapasitans değeri sergilemesinin yanı sıra 1.000 döngüden sonra kapasitansının %95,7'sini koruduğu görülmüştür. Aynı yapının enerji yoğunluğu da $47,4 \text{ Wh kg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Shi vd., 2018).

Sun ve arkadaşları MnO_2 @CNTs/Ni elektrot yapısını iki aşamada sentezlemişlerdir. CNT'leri, bir nikel alttaşı üzerine CVD ile sentezlemişlerdir. Bu kompozit elektrot yapısından 1072 F g^{-1} 'lik yüksek bir spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Bu elektrotlardan oluşturulan simetrik süperkapasitör yapısı ise $94,4 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'lık yüksek enerji yoğunluğu

ve 30,2 kW kg⁻¹ 'lık güç yoğunluğu sergilemiştir. Ayrıca 1.000 döngü sonrasında kapasitansının %83,4'ünü koruduğunu belirlemişlerdir (Sun vd., 2017).

Chen ve arkadaşları da polypyrrole yapısından N katkılı CNT'ler sentezlemiş ve daha sonra bu CNT'lerin hem iç hem de dış yüzeylerinde MnO₂ nanoyapraklar büyütmüşlerdir. N katkılı CNT'ler ve MnO₂ nanoyapraklar arasındaki sinerjistik etki nedeniyle MnO₂@NCNTs@MnO₂ elektrotu yüksek elektrokimyasal performans göstermiştir. 1 M Na₂SO₄ elektrolitte 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 253,1 F g⁻¹'lık spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca bu elektrot yapısında 2.000 döngüden sonra kapasitansın %96,43'ü korumuştur (Chen vd., 2017).

Li ve arkadaşları çalışmalarında elektrokimyasal olarak aktif MnO₂ nanoyaprak/SWCNT hibrit fiberleri, basit ıslak eğirme işlemi ile hazırlamışlardır. MnO₂ nanoyapraklar, fiberler içinde eşit olarak dağıtılmıştır. MnO₂ nanoyapraklar ile SWCNT'ler arasındaki yakın temas iyi elektrik iletkenliği sağlayarak birbirine bağlı gözenek yapısında iyon taşınmasını kolaylaştırmıştır. Sonuç olarak, hibrit fiberlerden oluşturulan süperkapasitör, 1 M LiCl elektrolitte 74,8 F cm⁻³'lük çok yüksek bir hacimsel kapasitans, 5000 döngüden sonra kapasitansının %94 'ünü koruyarak iyi bir döngü kararlılığı ve sırasıyla 10,4 mWh cm⁻³ ve 5000 mW cm⁻³'lük yüksek enerji ve güç yoğunlukları ortaya koymuştur. Mükemmel esnekliğe sahip bu tamamen katı hal fiber süperkapasitörler, giyilebilir elektronikleri aydınlatma yeteneğini gösteren bir tekstile dokunmuştur (Li vd., 2018).

Bose ve arkadaşları, azot ile katkılı karbon nanotüpler (N-CNT) üzerine Co₃Se₄ nanoyapraklar büyütmüşlerdir. Kompozit Co₃Se₄/N-CNT elektrot yapısı 2 mV s⁻¹ tarama hızında 114 F g⁻¹ kapasitans sergilemesinin yanı sıra 5.000 döngüden sonra ilk kapasitansının %96'sı kadar mükemmel bir kapasitansa sahip olmuştur (Bose vd., 2018).

Wu ve arkadaşları süngerimsi nikel alttaş üzerinde N-CNT'ler sentezlemişlerdir. Daha sonra 1 mA cm⁻² sabit katot akımında üç elektrot sisteminde bu N-CNT'ler üzerine elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak NiCo₂O₄ yapısını büyütmüşlerdir. 2 M KOH elektrolitte 1 A g⁻¹'de spesifik kapasitansı 1472 F g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Ayrıca bu yapının 3.000 döngüden sonra kapasitansında sadece %1'lik bir değişim gösterdiğini ifade etmişlerdir (Wu vd., 2015).

Ramesh ve arkadaşları süperkapasitörler için N katkılı çok duvarlı karbon nanotüpler (N-MWCNT) üzerine $\text{SnO}_2@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ yapısını büyüterek hibrit kompozit oluşturmuşlardır. $\text{SnO}_2@\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$, 6M KOH elektrolitinde 4 A g^{-1} 'de 728 F g^{-1} 'lik yüksek spesifik kapasitans değeri göstermiştir. Bu hibrit kompozit 5.000 döngüden sonra kapasitansının %92'sini korumuştur (Ramesh vd., 2019).

Wang ve arkadaşları çalışmalarında esnek süperkapasitör için 3D yapıda $\text{MoS}_2@\text{CNT}$ ve indirgenmiş grafen oksiti (RGO) bir araya getirerek $\text{MoS}_2@\text{CNT}/\text{RGO}$ kompozit elektrotunu elde etmişlerdir. Bu elektrot, 1 mA cm^{-2} 'de 129 mF cm^{-2} 'lik bir spesifik kapasitans değeri göstermiştir. Elde edilen kompozit ile oluşturulan simetrik süperkapasitör $29,7 \text{ mF cm}^{-2}$ 'lik spesifik kapasitansa sahip olup 10.000 döngüden sonra kapasitansının %94,7 'sini korumuştur (Wang vd., 2017).

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Süperkapasitörler

Enerjinin depolanmasına yönelik kapasitörlere ilişkin ilk örnekler 18. yüzyılda bulunan Leyden jarına kadar uzanmaktadır. Leyden jarı, dielektrik malzeme olarak işlev gören bir cam kavanozun hem içinde hem de dışında kaplanmış gümüş bir folyodan (elektrotlar olarak) oluşmaktaydı. İç gümüş folyo, dış folyonun topraklanmasıyla izin verilen ve o zamanlar basit cihazlar için elektrik deşarjı sağlayabilen bir elektrostatik jeneratör ile şarj edilebilmekteydi (Frackowiak., 2013; Yu vd., 2013). İlk olarak 1957'de patenti alınan süperkapasitörler (SC)'ler olarak da bilinen elektrokimyasal kapasitörler (EC)'ler, neredeyse 60 yıldır bilinmektedir. SC'ler, yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemesinin kullanıldığı bir kapasitördür (Kötz ve Carlen, 2000). EC'ler, hızlı deşarj oranları, uzun döngü ömrü ve yüksek güç yoğunlukları nedeniyle potansiyel enerji depolama cihazları olarak çok daha fazla ilgi görmektedir. Bu özellikleri içeren EC'ler, Li-iyon pillerin yavaş güç yoğunluğuna sahip olduğu düşünüldüğünde oldukça dikkat çekicidir (Simon vd., 2014). Teknolojideki modern gelişmelerle birlikte, enerji depolama sistemlerinin artan güç taleplerini karşılamak için SC'lerin pillerin yerine kullanıldığı alanlar vardır. Böyle bir ticarileştirme örneği Maxwell Teknoloji şirketinden gelmiştir.



Şekil 3.1. Maxwell teknoloji firmasının farklı özelliklere sahip süperkapasitör modülleri (URL-2).

Süperkapasitörler, General Motors, Lamborghini, Continental AG ve PSA firmaları tarafından start-stop sistemlerinde güç talebine yardımcı olarak ve otomobil sensörlerine güç sağlamak için kısa süreli yedeklemede kullanılmaktadır. Ayrıca, güneş ve rüzgâr

enerjisi sistemlerinden elde edilen fazla enerjiyi depolamada ve yüksek talep olduğunda depolanan fazla enerjinin kullanıldığı enerji şebeke sistemlerinde Maxwell Teknolojinin süperkapasitör modülleri kullanılmıştır (Bkz. Şekil 3.1). Bir başka örnek de Airbus A380'in kapılarında, yüksek güç çıkışı sağlamak için süperkapasitörler kullanılmakta ve acil bir durumda uçağın ağır kapılarının bağımsız olarak çalışmasına izin vermektedir (URL-1).

Sadece SC'lerle çalışan otobüsler de bulunmaktadır. Örneğin 2009 yılında Volvo ile çalışan Çinli bir şirket Şangay'da şehir içi otobüsleri güçlendirmek için SC'leri kullanmıştır (Bkz. Şekil 3.2). Bu SC'ler, lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunun yalnızca %5'ine sahip olan aktif karbondan yapılmıştır. Her 3 ile 5 mil'de bir şarj edilmeleri gerekirken, ömür boyu yakıt tasarrufunun da en az 200.000 \$'a ulaşabileceği bildirilmiştir (Dubal vd., 2016).



Şekil 3.2. Çin'in Şanghay kentinde sadece SC'ler ile çalışan bir elektrikli otobüsün fotoğrafı (Yu vd., 2013).

3.2. Çalışma Prensibi

Geleneksel kapasitör, bir yalıtkanla ayrılmış iki iletken metal plakadan oluşmaktadır. Yalıtım malzemeleri genellikle hava, kâğıt, mika, cam, porselen veya titanyumdur. İki plakaya dışardan bir voltaj uygulandığında, pozitif yükler kademeli olarak bir plakada (pozitif elektrot) birikirken negatif yükler diğer plakada (negatif elektrot) birikmektedir. Bu olaya şarj işlemi denir ve bu elektrotlar iletken bir tele bağlanırsa pozitif ve negatif

yüklerin tel vasıtasıyla şarj işleminden önce bulunduğu yerlere geri döndürülmesi ile deşarj işlemi gerçekleşmektedir (Yu vd., 2013). Kapasitörün kapasitansı, iki plakanın yüzey alanına, aralarındaki mesafeye ve iki elektrot arasındaki malzeme türüne bağlıdır. Eş. 3.1 ve Eş. 3.2 kullanılarak kapasitans, Eş. 3.3 kullanılarak enerji ve Eş. 3.4 kullanılarak da güç ve direnç hesaplanabilmektedir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.1)$$

Kapasitans (C), depolanan pozitif yük miktarının (Q), uygulanan gerilime (V) oranıdır. İki plakalı bir kapasitörde, kapasitans Eş. 3.2 kullanılarak da hesaplanabilir

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3.2)$$

Kapasitans, her bir elektrotun yüzey alanı A ile doğru, elektrotlar arasındaki mesafe olan d ile ters orantılıdır. Burada ϵ_0 , boşluğun dielektrik sabiti ve ϵ_r de bağıl dielektrik sabitidir. Bir kapasitörde depolanan enerji (E), kapasitans ile doğru orantılıdır

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3.3)$$

Kapasitörün gücü (P) ise Eş. 3.4'te verilmektedir.

$$P = \frac{V}{4ESR} \quad (3.4)$$

Burada ESR; elektrot ve elektrolitin öz dirençleri ile elektrolit iyonlarının elektrot gözeneklerine difüzyon direnci gibi kapasitör bileşenlerinin *eşdeğer seri direnci* 'dir (Yu vd., 2013). SC'ler, geleneksel kapasitörlerdeki denklemlere uyarlar, ancak daha büyük kapasitans elde etmek için daha yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar ve daha ince ayırıcı (seperatör) malzemeler kullanılmaktadır (Raza vd., 2018). SC, bir elektrolite batırılmış iki elektrottan oluşur ve elektrik temasını önlemek için aralarına bir ayırıcı yerleştirilmektedir. İyi bir performans elde etmek için ayırıcı malzemenin yüksek elektrik direncine, yüksek iyonik iletkenliğe ve düşük kalınlığa sahip olması gerekmektedir (González vd., 2016). Elektrolitler sulu, organik veya sıvı tuzlar olarak sınıflandırılabilirler (Béguin vd., 2014). SC'ler bataryalara göre yüzlerce, binlerce kat daha fazla kapasitans sağlasa da bataryaların depoladıkları enerjiden normalde 3 ile 30 kat daha az enerji depolamaktadır. Bu durum SC'leri, yüksek enerjinin depolanmasını

gerektiren uygulamalar yerine yüksek enerji ihtiyaçlarının anlık gerektiği uygulamalar için uygun hale getirmektedir. SC'lerin güç çıkışı, geleneksel kapasitörlerden daha düşük olmasına rağmen 10 kWh kg⁻¹'ye ulaşabilmektedir. Öte yandan kapasitansı geleneksel kapasitörlerden birkaç kat daha yüksektir. Bu aygıtlar, çift katmanlı yük depolama mekanizmasına sahip olduklarından kimyasal reaksiyonlar içermeyen veya psödokapasitif yük depolama durumunda yüzey kimyasal reaksiyonları içeren yük depolama mekanizması sayesinde oldukça uzun döngüye ulaşabilmektedirler (Gonzalez vd., 2016). SC'ler, lityum iyon bataryadan daha kısa şarj süresine sahiptir. Örneğin Li-iyon piller 1-5 saat aralığında şarj olurken SC'ler 0,3-10 s aralığında şarj olmaktadır. Bataryaların döngü ömrü 500-2000 olurken SC'lerin ise 100.000'leri bulabilmektedir (Bkz. Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Kapasitör, batarya ve süperkapasitör için karakteristik özellikler (Zhang vd., 2009)

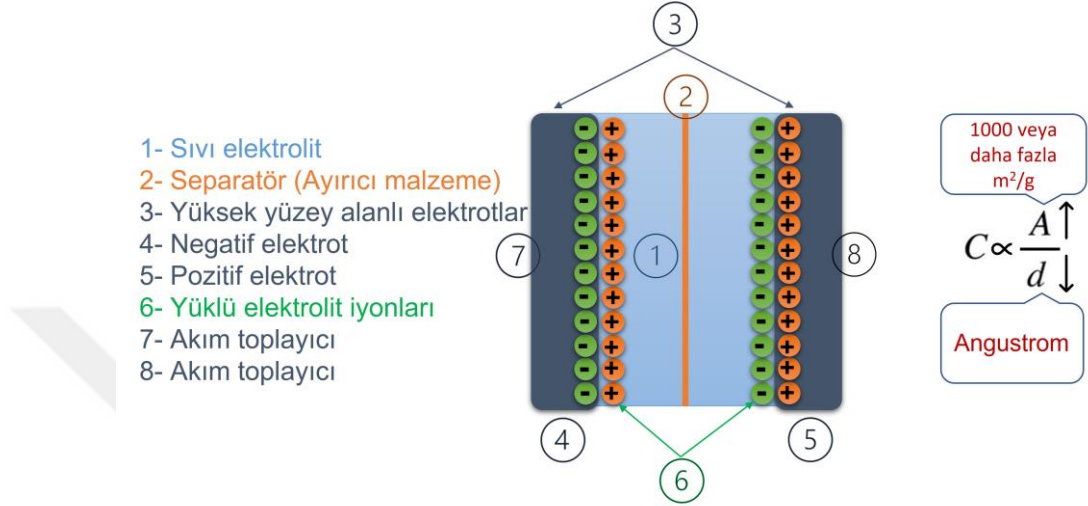
Özellikler	Batarya	Kapasitör	Süperkapasitör
Deşarj süresi	0,3-3 sa	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,3-30 s
Şarj süresi	1-5 sa	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,3-30 s
Enerji yoğunluğu (Wh kg ⁻¹)	10-100	<0,1	1-10
Güç yoğunluğu (W kg ⁻¹)	50-200	>10.000	~1000
Şarj/Deşarj verimi	0,7-0,85	~1	0,85-0,98
Döngü ömrü	500-2000	>500.000	>100.000

Süperkapasitörün performansı, elektrot malzemesinin elektrokimyasal özellikleri, elektrolit seçimi ve elektrotların potansiyel aralığı gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu nedenle araştırmacılar, elektron taşınımının verimli olduğu ve iyonik difüzyonu kolaylaştıran uygun yapılara sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesine yönelmişlerdir (Raza vd., 2018).

SC'ler; uzun ömürlü olmasının yanı sıra yüzbinlerce şarj döngüsü sonunda çok az bozulmaya sahip olmakla birlikte düşük maliyetli, yüksek şarj/deşarj oranlı ve son derece düşük iç dirence (ESR) sahiptir. Bunun yanı sıra yüksek döngü verimliliği (%95 veya daha fazla) ve yüksek spesifik güç yoğunluğu sergilemekle birlikte çevre dostu, son derece düşük sıcaklıklarda (-40 °C) iyi çalışabilen, küçük boyutlu ve hafif bir tasarıma sahip enerji depolama aygıtlarıdır (Yu vd., 2013).

3.2.1. Elektrik çift tabaka kapasitör (EDLC)

SC'ler yük depolama mekanizmalarına göre elektrik çift tabaka kapasitör (EDLC) ve psödokapasitör olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Goel ve Kumar, 2020) (Bkz. Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Elektrik Çift Tabaka Kapasitörün iç yapısı (Pottathara, 2017).

EDLC'de iki elektrot CNT, grafen, aktif karbon ve karbon aerogel gibi karbon malzemelerinden oluşmaktadır. İki elektrot arasındaki teması ve kısa devreyi önlemek ve elektrolit iyonlarının geçişini sağlayan gözenekli ve elektriksel olarak yalıtılmış bir malzemeden oluşan ayrıcı (separatör) malzemesi bulunmaktadır. Elektrot ve ayrıcı bir elektrolit çözeltisi içerisinde yer almaktadır. Pozitif elektrotta biriken pozitif yükler, elektrolit tarafındaki elektrot etrafında eşit sayıda negatif yükü çeker ve elektrik çift tabaka meydana gelir. Negatif elektrotta biriken negatif yükler, elektrolit tarafındaki elektrot etrafında eşit sayıda pozitif yükü çeker ve elektrik çift tabaka oluşur. Bu nedenle elektrik çift tabaka kapasitör, biri anot/elektrolit ara yüzeyinde ve diğeri katot/elektrolit ara yüzeyinde olmak üzere iki çift tabakaya sahiptir. Bu çift tabakalar, EDLC'nin 'çekirdeğini' ve performansını oluşturmaktadır (Yu vd., 2013). Geleneksel kapasitörler gibi, EDLC'ler enerjiyi elektrostatik olarak depolar ve elektrot/elektrolit arasında herhangi bir yük aktarımı yoktur, bu nedenle kimyasal değişiklikler olmaz ve çok sayıda şarj/deşarj işlemi için kararlı performans elde edilmesini sağlar (Halper ve Ellenbogen, 2006). Daha detaylı bir şekilde Helmholtz modeline göre çift tabaka, elektrot ara yüzeyinde atomik bir mesafe ile ayrılmış iki zıt yük tabakasının birikmesinden

oluşmaktadır. Elektrolit içindeki iyonların sürekli dağılımını hesaba kattıktan sonra Gouy-Chapman modeli ortaya çıkmaktadır. Termal dalgalanmalardan kaynaklanan iyonların çift tabakada sabit kalmayacağı, bunun yerine karşı elektrotta daha yüksek bir konsantrasyonda ve diğer elektrolit bölgelerinde daha düşük bir konsantrasyonda yayılacağı düşünülmektedir. Bu iyonlar ve elektrot yüzeyindeki yükler, difüzyon katman adı verilen bir katman oluştururlar. Daha sonra Stern, Helmholtz modelini Gouy-Chapman modeliyle birleştirmiştir. Bu şekilde elektrolitte iki iyon dağılımı bölgesi vardır, iç katmana kompakt katman veya Stern katmanı denir ve dış katmana da dağınık katman denilmektedir. Kapasitans, bu iki bölgenin kapasitansının bir kombinasyonudur (Yu vd., 2013). İletkenlik, gözenek morfolojisine, elektrolitin özelliklerine ve gözeneklerin boyutlarına bağlıdır. Ayrıca yük depolama işlemi tüm elektrot malzemesinde değil, sadece elektrotun yüzeyinde meydana geldiğinden elektrot malzemesinin yüzey alanı kapasitansı belirlemek için çok önemli bir faktördür. Bu nedenle karbon malzemeler doğadaki bollukları ve yüksek iletkenlikleri nedeniyle çift tabakalı süperkapasitör elektrotlarında kullanılan en önemli malzemelerdir (Yu vd., 2013).

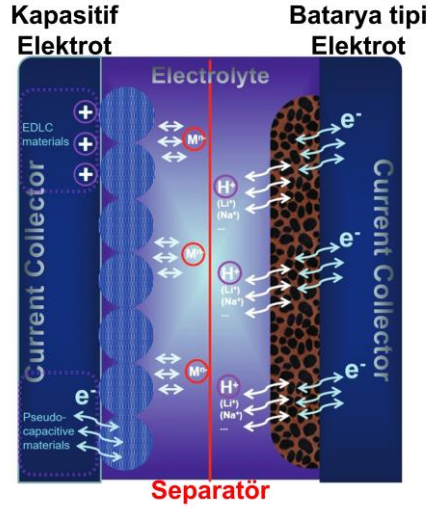
3.2.2. Psödokapasitör

Elektrik çift tabaka kapasitörün elektrotları yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemelerden yapılmış ve yapısının gözenekli olmasına rağmen kapasitans değerleri nispeten düşük olmaktadır. Çünkü yüklerin depolanması sadece elektrot yüzeyinde oluşmakta ve elektrolit iyonları elektrot yüzeyinde olmayan moleküllere ulaşamamaktadır. Bu nedenle elektrotta kullanılmak üzere, elektrik çift tabaka kapasitörden daha büyük bir kapasitans sağlayabilen elektrokimyasal olarak aktif malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerin yük depolama mekanizması, elektrik çift tabaka kapasitörün yük depolama mekanizmasından farklıdır. Psödokapasitörde yük depolama işlemi, redoks reaksiyonları veya Faradayik reaksiyonlar olarak da bilinen elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla gerçekleşmektedir. Bu yük depolama işlemi, elektrolitin voltaj penceresi sınırları içerisinde bir voltaj uygulandığında gerçekleşmeli ve bu reaksiyon şarj/deşarj olma durumunda elektrokimyasal tersinirliğe sahip olmalıdır. Yük depolama sürecine yalnızca yüzey moleküllerinin katıldığı çift tabaka kapasitörün aksine, elektrottaki her aktif molekül bu sürece katkıda bulunmaktadır. Elektrot malzemeleri yalnızca psödokapasitansa sahip malzemelerden oluşuyorsa, elektrot bir

batarya gibi davranacaktır. Elektrot hem psödokapasitansa sahip malzemeler ve hem de karbonlu malzemeler içeriyorsa, yük depolama her iki mekanizma (çift tabaka ve redoks reaksiyonları) yoluyla da gerçekleşmektedir. Redoks reaksiyonları, şarj/deşarj döngüsünün bozulmasına neden olan elektrot malzemesine veya elektrolit çözeltisine zarar veren ve ayırıcı malzemeyi etkileyebilen yan reaksiyonlara da sahiptir ve bu durum aygıtın ömrünü kısaltmaktadır. Bu sorunları önlemek veya azaltmak için doğru malzemeleri seçmek çok önemlidir (Yu vd., 2013). Redoks reaksiyonlarında ortaya çıkan bu durumun iyileştirilebilmesiyle psödokapasitörler, EDLC aygıtlarda olduğu gibi daha fazla döngü ömrüne sahip olabilecektir. Bununla birlikte birçok elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarında 100.000 döngünün yeterli olabilmesi ancak uygun bir elektrot tasarlanarak sağlanabilmektedir (Burke, 2007).

3.2.3. Hibrit kapasitör

Kapasitör türleri, yük depolanma mekanizmalarına göre sınıflandırılabilir (Beguin vd., 2014). Yük depolama işlemi, yük ve iyon biriktirerek oluşuyor ise kapasitör tipi elektrik çift tabakalı kapasitör, yük depolama işlemi Faradayik reaksiyonlar ile oluşuyor ise kapasitör tipi psödokapasitör, her iki yük depolama mekanizmasını bir arada bulunduruyorsa kapasitör tipi hibrit süperkapasitör olarak adlandırılmaktadır (Yan vd., 2014). Hibrit SC'lerin amacı sinerjistik bir etki oluşturarak spesifik kapasitans, döngü kararlılığı ve enerji yoğunluğu gibi değerlerin iyileştirilmesidir. Yukarıdaki EDLC'de gösterildiği gibi, karbon temelli SC'ler geniş yüzey alanına, düşük direnç ve büyük mekanik mukavemete sahiptir. Bununla birlikte, karbon malzemeler pillerden daha küçük bir enerji yoğunluğu göstermektedir. Aynı zamanda metal oksitler RuO_2 hariç, düşük elektrik iletkenliğine ve düşük yüzey alanına sahip olmanın yanı sıra stres altında zayıf yapısal kararlılığa sahiptir. Ancak metal oksitler yüksek yük depolama kapasitesi sergilediğinden enerji yoğunluğu büyük olabilmektedir. Hibrit SC, yapısında karbonun yüksek iletkenliğe katkıda bulunacağı ve metal oksitin yüksek kapasitans ve dolayısıyla yüksek enerji yoğunluğu sağlamak için redoks reaksiyonları yoluyla yük depolayacağı her iki malzeme türünü birleştirmektedir (Zhi vd., 2013). Hibrit SC yapısı, bir SC ve bir batarya elektrotundan oluşmaktadır (Bkz. Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Hibrit bir süperkapasitörün iç yapısının gösterimi (Zuo vd., 2017).

Farklı elektrokimyasal özelliklere ve davranışlarına sahip olmalarına rağmen, bataryalar ve SC'ler benzer konfigürasyonları paylaşırlar. Her ikisi de anot, katot, elektrolit, ayırıcı ve akım toplayıcı içermekte ve bu sebepten hibridizasyonu mümkün olabilmektedir (Zuo vd., 2017). Hibrit SC'ler, oluşturulma konfigürasyonuna bağlı olarak simetrik veya asimetrik yapıda olabilirler (Muzaffar vd., 2019).

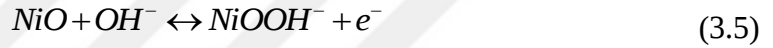
3.3. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

3.3.1. Metal oksitler

Karbon bazlı malzemeler iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olsa da metal oksitler daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Çünkü karbon bazlı malzemelerde yük depolama işlemi sadece elektrostattır, metal oksitlerde ise bu yük depolama işlemi elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki faradayik reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. RuO_2 , teorik olarak 1450 F g^{-1} gibi çok yüksek kapasitansa sahip olan ve 1,2 Volt'a ulaşabilen geniş potansiyel aralığa, iyi kimyasal ve termal kararlılığa, yüksek oranda tersinebilmeye, protonun yüksek iletkenliğine ve iyi bir döngü ömrüne sahip olması nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemesi olarak öne çıkan en iyi metal oksitlerden biridir (Wang vd., 2012). Ancak nadir bir mineral olmasından dolayı pahalı olup yüksek toksiteye sahiptir ve bu nedenle pazar gereksinimlerini karşılayamamaktadır.

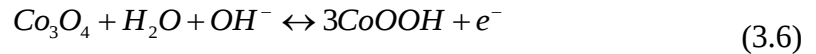
MnO₂'in teorik spesifik kapasitansı yaklaşık 1300 F g⁻¹'dir. Düşük toksiteye sahip olması, doğada bulunabiliyor olması, maliyetinin düşük olması ve iyi döngü kararlılığına sahip olmasından dolayı RuO₂'e alternatif bir elektrot malzemesi olabilmektedir. MnO₂'in elektrik iletkenliği düşük olmasına rağmen (10⁻³ S cm⁻¹ aralığında), gümüş ve CNT'ler gibi iletken malzemelerle bir araya getirildiğinde iyi performans gösterebilmektedir (Yu vd., 2013).

NiO, 2600 F g⁻¹'a ulaşan yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip olması nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanım açısından büyük ilgi görmüştür (Lee vd., 2014). Düşük maliyeti nedeniyle RuO₂ 'in yerine kullanılabilir. Enerji depolama işlemi, KOH elektrolitlerde redoks reaksiyonları yoluyla Eş. 3.5'teki gibi gerçekleşmektedir:



Elektrot malzemesi olarak NiO'in kullanıldığı SC'ler, düşük döngü performansının yanı sıra yüksek dirence sahiptir. Bu sorunlar yüksek kapasitansın elde edilmesini engelleyebilmektedir (Wang vd., 2012). Bu nedenle NiO malzemesi ile CNT'ler bir araya getirilerek elektrokimyasal performans iyileştirilebilmektedir (Yu vd., 2016).

Co₃O₄, yüksek yüzey alanına, ~ 700 veya 800 F g⁻¹ 'lık yüksek kapasitansa, iyi iletkenliğe ve uzun döngü ömrüne sahiptir. Kapasitans, Eş. 3.6'daki gibi faradayik bir reaksiyon ile oluşmaktadır.



Farklı yöntemlerle sentezlenebilen Co₃O₄, nanotel, nanoyaprak gibi farklı morfolojilerde üretilmektedir (Gao vd., 2010).

3.3.2. Polimerler

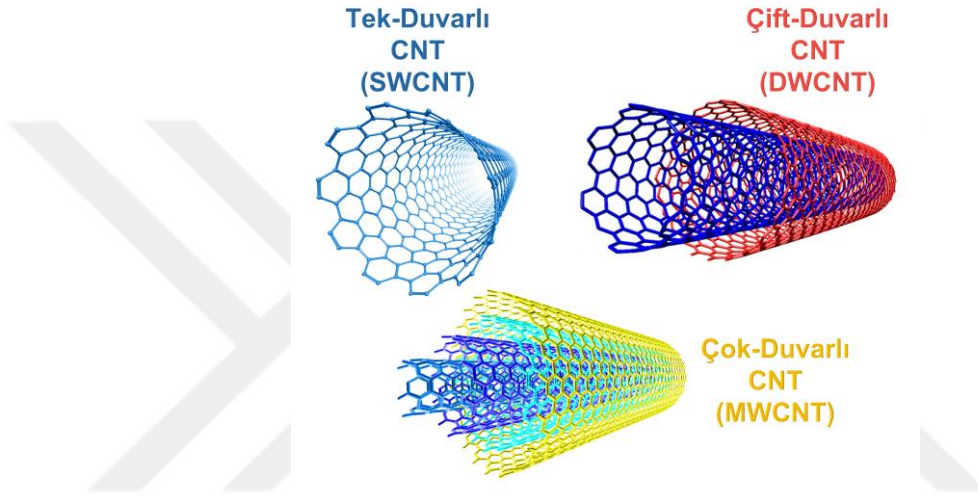
Polipirrol (Polypyrrole-PPy), Polianilin (PANI), ve Poli (3,4-etilendioksitiyofen (PEDOT)) gibi iletken polimerler, düşük maliyetli ve kolay sentezlenebilme gibi özelliklere sahip oldukları için umut verici psödokapasitif elektrot malzemeleridir. Polimerlerin zamanla çatlama ve şişmeye yatkın olması bir dezavantajdır. Bu durum

yüzlerce döngüde büyük miktarda geri dönüşü olmayan azalmaya yol açabilmektedir (Zhang vd., 2010). Bu nedenle araştırmacılar katot elektrot malzemesinde kullanılmak üzere iletken polimerler ile ilgilenmektedir. Örneğin PANI ve grafen bileşiği, sulu bir elektrolit içerisinde 1000 F g^{-1} lık kapasitans ortaya koymuştur. CNT'ler ile birleştirildiğinde yapıya mekanik güç katmış ve böylece elektrot 1000 döngüden sonra orijinal kapasitansının %94'ünü korumuştur. CNT'lerin kullanılmadığı durumda ise kapasitansının sadece %50'sini korumuştur (Yu vd., 2013). Ayrıca $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$ kompozit yapısına sahip olan elektrot tasarımında polimer, mekanik kararlılık göstermiştir (Liu vd., 2008).

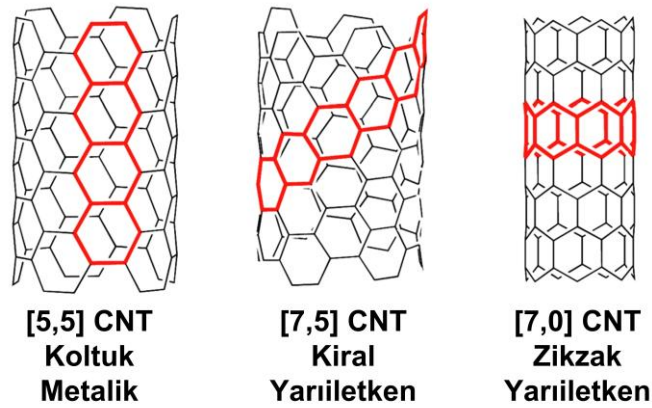
3.3.3. Karbon temelli elektrot malzemeleri

Süperkapasitör elektrotlarında karbon temelli malzemeler fiziksel ve kimyasal özellikleri, düşük maliyetleri, farklı morfolojileri (tozlar, fiberler, aerogeller, kompozitler, plakalar, tüpler, vb.), işleme kolaylıkları, nispeten inert elektrokimya ve kontrol edilebilir gözeneklilikleri nedeniyle en yaygın kullanılan malzemelerdir. En önemli karbon malzemeler; aktif karbon, gözenekli karbon, CNT, grafen ve karbon aerogeldir (Zhang ve Zhao, 2009). Karbon, Dünya'nın kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir, bu nedenle süperkapasitörlerde kullanım açısından uygun maliyetlidir. Karbon malzemelerin çoğu yüksek iletkenliğe sahip olmanın yanı sıra çevre dostu olup tasarımları kolaydır. Buna ek olarak, karbon atomları tüm organik bileşiklerdeki temel atomlardır. Bu nedenle, organik malzemeler elektrokimyada karbon malzemelerinin öncüleri olarak veya heteroatomların karbona dahil edilmesi için bir kaynak olarak da bulunabilmektedir. Karbon malzemeler, kabul edilebilir korozyon direnci, düşük ısı genleşme katsayısı, düşük yoğunluk ve düşük maliyete sahip olmanın yanında yüksek saflıkta kolaylıkla elde edilebilen elektronik olarak iletken katı malzemelerdir. Karbonu, yüzey alanı birkaç yüz ile 2000 metrekare arasında değişen özelliklerde oluşturmak mümkündür. Bu gözenek boyutları, toplam hacmin %30-80'lik kısmını kaplayabilmektedir. Gözeneklilik, süperkapasitörlerde yüksek kapasitans ile sonuçlanan geniş yüzey alanına sahip malzemeler üretmek için önemlidir. Ayrıca, şarj/deşarj işlemleri sırasında iyonların difüzyon hızını belirlemek için de önemlidir (Borenstein vd., 2017). En önemli karbon malzemelerinden biri CNT'lerdir. CNT'ler, nm aralığında boyut dağılımına, geniş yüzey alanına, düşük dirence ve yüksek kararlılığa sahiptir. Bu özellikler CNT'nin elektrotlar için uygun malzemeler olduğunu

göstermektedir (Pan ve Feng, 2010). CNT, grafen tabakası kendi üzerine sarılarak oluşturulan tek boyutlu (1D) bir yapıdır (Kocabas, 2013). Üstün termal, elektriksel, mekanik, kimyasal ve yapısal özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik araştırmaların ilgi odağıdır (Yesilbag vd., 2021). CNT'ler, karbon atomlarının sp^2 hibridizasyonundan oluşan bir yapıdır. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi silindirik, tek boyutlu, sarılmış grafit tabakalardan, petekler gibi altıgen yapılarda düzenlenmiş karbon atomlarından oluşur ve bu içi boş silindirler açık uçlu veya kapalı olabilir.



Şekil 3.5. Tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin gösterimi (Rafique vd., 2016).



Şekil 3.6. CNT'lerin geometrik şekilleri (Sisto vd., 2016).

CNT'ler, tek duvarlı (SWCNT), eşmerkezli olacak şekilde çift duvarlı (DWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) olabilirler. CNT'nin çapı 0,5 nm ile birkaç yüz nm arasında değişmektedir. Yeni geliştirilen teknolojiler sayesinde nanotüpler cm uzunluğa kadar

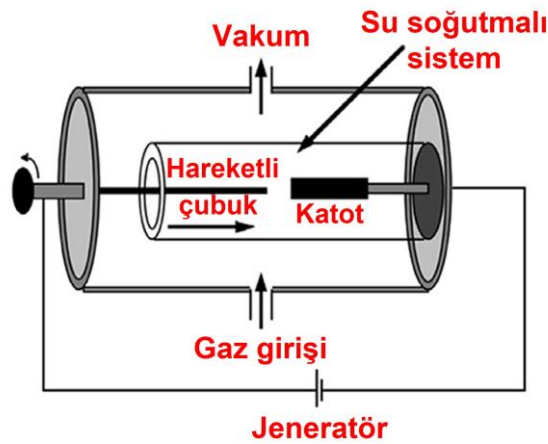
ulaşabilmektedir (Kocabas, 2013). CNT'ler, dönme yönlerine (kiralite) göre metalik veya yarıiletken olabilmektedir. Koltuk (armchair) olduğunda iletken, kiral (chiral) veya zikzak (zig-zag) olduğunda yarıiletkendir (Bkz. Şekil 3.6).

3.4. Karbon Nanotüplerin Sentezlenme yöntemleri

CNT'leri sentezlemek için kullanılan üç ana yöntem vardır. Bunlar ark-deşarj, lazer ablasyon ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleridir (Yu vd., 2013).

3.4.1. Ark-deşarj yöntemi

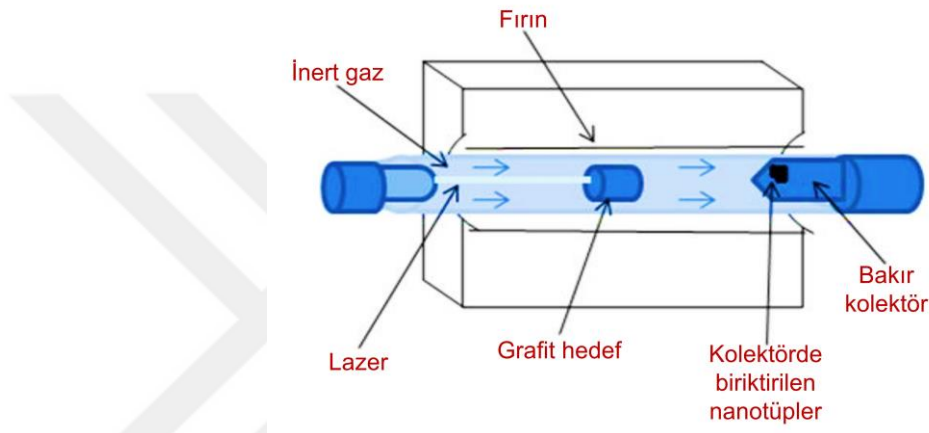
Ark-deşarj yönteminde inert gaz veya H_2 'nin bulunduğu vakum odasında, grafiten yapılmış birbirine çok yakın iki tane elektrot (biri katot diğeri anot) yer almaktadır. Grafit elektrotlara DC voltaj uygulanır ve güçlü bir elektrik arkı oluşur (Bkz. Şekil 3.7). Ark-deşarj sırasında anottaki grafit çubuk ark ile oluşan yüksek sıcaklıkta sürekli olarak buharlaşır ve ardından katot üzerinde CNT'leri de içeren ürün birikir. Yüksek verimlilikte üretim sağlamak için elektrotlar arasındaki sabit bir mesafenin korunmasını ve reaksiyon işlemi sırasında sabit bir akım yoğunluğunu ve anot tüketim oranını garanti etmek gerekir. CNT'lerin ark-deşarj yöntemiyle üretimi; katalizör, elektrot boyutu, elektrot aralığı ve hammadde türleri gibi hazırlama koşullarının ayarlanmasıyla daha iyi hale gelebilir. Ancak bu yöntemle üretilen CNT'lerin verimi ark kontrolündeki zorluklar ve yüksek üretim maliyeti nedeniyle nispeten düşüktür (Lu vd., 2019).



Şekil 3.7. Ark-deşarj yöntemi ile CNT sentezinin şematik gösterimi (Journet & Bernier, 1998).

3.4.2. Lazer ablasyon yöntemi

Yüksek güçlü lazer ışınlarıyla grafit çubuklardan CNT sentezleme yöntemidir. Verim %70 civarındadır. Yüksek kaliteli, yüksek saflıkta SWNT'ler, ilk olarak 1995 yılında Smalley ve arkadaşları tarafından bu yöntemle sentezlenmiştir (Curl, 2005). Tüp çapı reaksiyon sıcaklıkları değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Yüksek maliyetli bir yöntemdir. Grafit hedef üzerine yönlendirilen ve odaklanan lazer ışınlarıyla oluşan nanotüpler bakır kollektörde toplanmaktadır (Choudhary vd., 2013)(Bkz. Şekil 3.8).

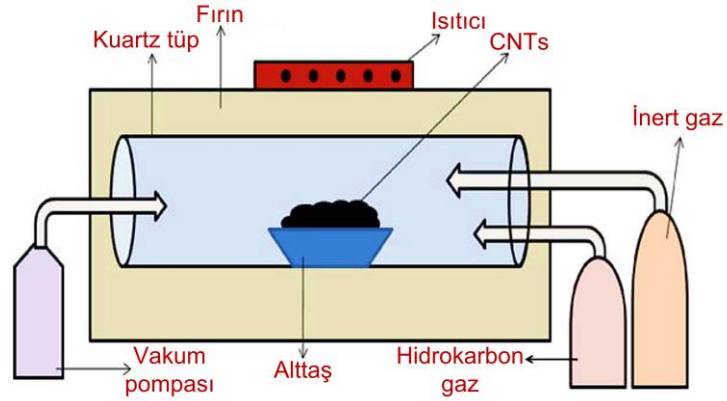


Şekil 3.8. Lazer ablasyon yöntemiyle yapılan CNT sentezi deney sisteminin şematik gösterimi (Choudhary vd., 2013).

Lazer ablasyon yöntemi ark-deşarj yöntemiyle karşılaştırıldığında en büyük avantajı, CNT'de nispeten düşük metalik safsızlıklar oluşmasıdır. Ancak lazer ablasyon yönteminin en büyük dezavantajı ise elde edilen CNT'nin düzgün bir şekilde büyümemesi, bunun yerine bir miktar dallanma içermesidir. Lazer ablasyon yöntemi ekonomik olarak avantajlı değildir. Çünkü bu yöntemde yüksek saflıkta grafit çubukların kullanımının yanı sıra büyük güçlü lazer gereksinimine de ihtiyaç vardır. Ayrıca bir günde sentezlenebilen CNT miktarı ark-deşarj tekniği kadar yüksek değildir (Das vd., 2016).

3.4.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

CVD yöntemi; hidrokarbonu ayrıştırmak için 600-1200°C gibi yüksek sıcaklıkta bir katalizör malzemesinin bulunduğu tüp şeklindeki bir reaktörden bu hidrokarbon buharının geçirilmesi (15-60 dk) temeline dayanmaktadır (Kumar, 2011) (Bkz. Şekil 3.9).



Şekil 3.9. CVD sisteminin şematik gösterimi (Jagadeesan vd., 2020).

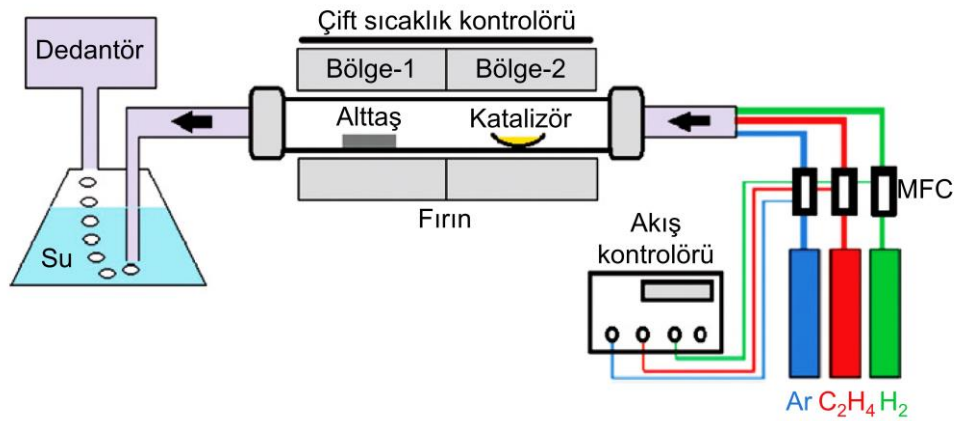
CNT'ler katalizör üzerinde büyür, ardından sistem oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra toplanır. Hidrokarbon sıvı (benzen, alkol vb.) olduğu durumunda, sıvı bir şişe içinde ısıtılır ve içerisinden bir inert gaz geçirilir, bu gaz hidrokarbon buharını reaksiyon bölgesine taşır. CNT sentezinde karbon kaynağı olarak katı bir hidrokarbon kullanılırsa bu hidrokarbon doğrudan reaksiyon tüpünün düşük sıcaklık bölgesinde tutulabilir. Uçucu maddeler (kafur, naftalin, ferrosen vb.) doğrudan katı fazdan buhar faza dönüşür ve yüksek sıcaklık bölgesinde bulunan katalizörün üzerinden geçerken büyüme gerçekleşir. CNT öncü malzemeleri gibi katalizör öncü malzemeleri de uygun şekilde reaktörün içerisine yerleştirilebilen veya dışarıdan beslenebilen herhangi bir katı, sıvı veya gaz halinde kullanılabilir.

Katalizörün uygun bir sıcaklıkta piroliziyle metal nanoparçacıklar serbest kalır. Alternatif olarak, katalizör kaplı alttaşların üzerine CNT büyütülmesinde numune fırının sıcak bölgesine yerleştirilir. CNT sentezi; hidrokarbon, katalizör, sıcaklık, basınç, gaz akış oranı, büyütme süresi, reaktör geometrisi gibi birçok parametreyi içerir (Kumar, 2011).

Ark-deşarj ve lazer ablasyon yöntemlerinin en büyük dezavantajları, büyük miktarda enerji tüketimi, kontrolsüz süreç parametreleri, sınırlı numune hacmi ve nihai ürünlerin çoğunlukla amorf karbondan oluşmasıdır. Bu nedenle ark-deşarj ve lazer ablasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında CVD yöntemi daha düşük maliyetli ve kolayca ölçeklenebilir. CVD yöntemi şu anda, yüksek verim ve safsızlık açısından en iyi bilinen yöntemdir. Ayrıca bu yöntemde CNT'lerin boyutu, büyütme oranı, şekli, çapları,

uzunlukları ve hizalanması kontrol edilebilmektedir. Normal şartlar altında ve düşük maliyetle nispeten büyük miktarlarda CNT'ler bu yöntem ile üretilmektedir (Yu vd., 2013).

CVD yönteminde büyütme iki farklı şekilde olabilmektedir. Birincisi katalizörün alttaş üzerine çökmesini içeren alttaş bazlı CVD, ikincisi ise buhar fazından nanotüplerin sentezlendiği FCCVD yöntemidir (Yaglioglu vd., 2012). Alttaş bazlı CVD yönteminde, destek tabakası üzerine ince bir geçiş metali tabakası da büyütülerek her iki tabaka da alttaş üzerinde biriktirilmiş olur. Hidrokarbon kaynağı ve inert gaz karışımı reaksiyon ortamına taşınır. FCCVD tekniğinde ise karbon kaynağı ile gaz fazındaki katalizör (ferrosen) büyütme ortamına enjekte edilmektedir (Chen vd., 2019). Bu yöntem, CNT'lerin sürekli büyütme teknolojisi için uygulanabilir ve maliyet tasarrufuna katkıda bulunabilir. Bununla birlikte tek adımlı FCCVD yönteminde, metal katalizör öncüsü olarak metalosen'in, karbon kaynağı olarak da organik çözücü karışımının eşzamanlı olarak akışından dolayı belirli orandaki metalik safsızlık partikülleri CNT'lerin yapısında kalmaktadır (Ionescu vd., 2011). Bu nedenle, CNT'lerin **oksidasyon** işlemleriyle saflaştırılması gerekmektedir. Bu çoklu adımlar, CNT üretim sürecini karmaşıktırarak birlikte endüstriyel uygulamalarda CNT'lerin pratik kullanımını sınırlandırmaktadır (Kinoshita vd., 2019).



Şekil 3.10. FCCVD sisteminin şematik gösterimi (Shukrullah vd., 2017).

Metalik safsızlığı azaltmak için katalizör parçacık oluşumu ve CNT büyütme süreçleri iki aşamalı FCCVD yöntemi ile incelenmiştir (Yang vd., 2012). İlk adımda, ferrosen bir ön ısıtma bölgesinde süblime edilir ve taşıyıcı gaz ile büyütme bölgesine taşınır. Daha sonra

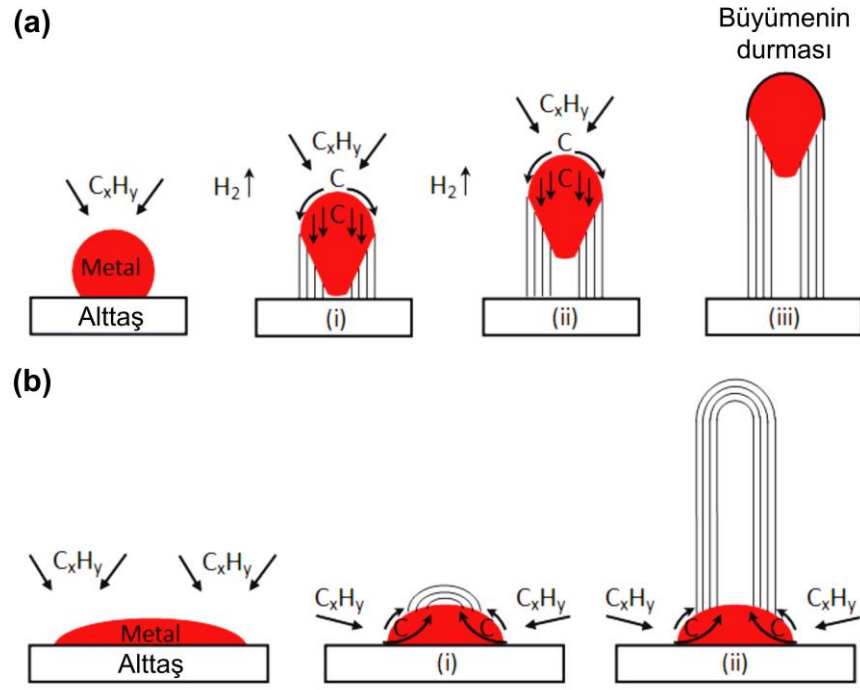
CNT'leri oluşturmak için hidrokarbon gaz haline dönüştürülür. Metalik katalizör parçacıklar sadece alttaş üzerinde oluşur ve CNT yapılarındaki safsızlık seviyesi daha da azalır. Bununla birlikte ferrosen miktarı katalizör oluşumunu kontrol eden tek parametre olduğu için katalizör parçacık boyutunun kontrolü sınırlıdır (Kinoshita vd., 2019). Tek aşamalı FCCVD yönteminde ise taşıyıcı gaz akış hızı da katalizör parçacıkların boyutunu etkilemektedir (Conroy vd., 2010) (Bkz. Şekil 3.10).

3.5. Karbon Nanotüplerin Büyüme Mekanizması

CNT'lerin büyütülmesinde birkaç farklı potansiyel mekanizma vardır. Daha genel ve yaygın olarak kabul edilen mekanizma ise şu şekilde tanımlanmaktadır; Metalik nanoparçacıklar sıcak ortama girdiğinde hidrokarbon buharı, karbon ve hidrojene bozunmaktadır. Hidrojen gaz fazında uzaklaşırken karbon ise metalde (katalizörde) çözünmeye başlamaktadır. Bu sıcaklıkta karbon metal içerisinde çözünürlük sınırına ulaştıktan sonra çözünmüş karbon dışarıya doğru çökelmekte ve son derece kararlı silindirik bir kafes halinde kristalleşmektedir. Hidrokarbonun ayrışması (ekzotermik işlem) metale maruz kalan alana bir miktar ısı verirken, karbon kristalizasyonu (endotermik işlem) metal biriktirme bölgesinden ısının bir kısmını soğurmaktadır. Büyütme sürecini devam ettiren de bu olaydır.

CNT'lerin büyütülmesinde iki genel mekanizma vardır. Şekil 3.11 (a) 'da gösterildiği gibi katalizörün alttaşla etkileşimi zayıf olduğunda (metalin alttaşla temas açısı diktir) hidrokarbon metalin üst yüzeyinde ayrılmakta ve karbon metalin içerisinden aşağı doğru yayılmakta ve metalin altına sızmaktadır. Büyümeye başlayan CNT'ler ise tüm metal parçacığı alttaştan uzaklaştırmaktadır. Metalin tepesi hidrokarbon ayrışmasına açıktır ve konsantrasyon gradyanı metalden karbon difüzyonuna izin vermekle birlikte CNT boyca daha da uzun bir şekilde büyümeye devam etmektedir. Metal, fazla karbonla tamamen kaplandığında katalitik aktivitesi durduğu için CNT'lerin büyümesi de durmaktadır. Bu büyüme modeli "*uç tipi büyüme modeli*" olarak bilinmektedir.

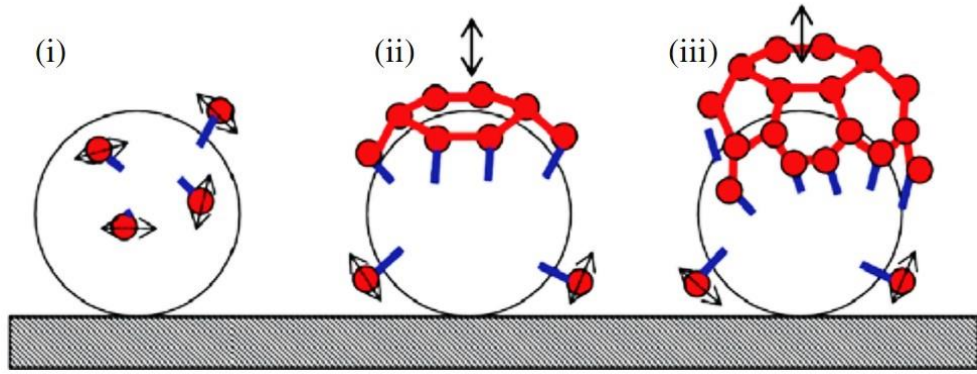
Şekil 3.11 (b)'deki büyüme modelinde alttaş ve katalizör reaksiyonu kuvvetli olduğu için (metal ile alttaş arasındaki temas açısı geniştir) ilk hidrokarbon ayrışması ve karbon difüzyonu meydana gelmektedir.



Şekil 3.11. CNT'ler için yaygın olarak kabul edilen büyüme mekanizmaları: **(a)** uç tipi büyüme modeli, **(b)** taban tipi büyüme modeli (Kumar, 2011).

Ancak CNT oluşumu metal parçacıkları itmede başarısız olmaktadır. Böylece kristal karbon, metalin tepesinden dışarı çıkmaya zorlanmaktadır. Başlangıçta karbon kubbe şeklinde kristalleşmekte ve ardından grafit silindir şeklinde uzamaktadır. Sonraki hidrokarbon ayrışması, katalizörün alt çevresel yüzeyinde meydana gelmekte ve çözünmüş karbon yukarı doğru yayılmaktadır. Böylece CNT, tabanında bulunan metal parçacık aracılığıyla büyümektedir. Bu nedenle, bu büyüme modeli "*taban tipi büyüme modeli*" olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, yukarıda bahsedilen genel CNT büyüme mekanizmalarında bazı bilinmeyen noktalar vardır. CNT'lerin büyümesi sırasında metalin katı veya sıvı halde olup olmadığı, metaldeki karbon difüzyonunun boyutun difüzyonu mu yoksa yüzeyin yayılması mı olduğu, CNT'lerin büyümesi için gerçek katalizörün saf metal mi yoksa metal karbür mü olduğu kesin değildir (Kumar, 2011).

Diğer bir görüş, karbon atomlarının yalnızca metal parçacığın yüzeyine yayıldığıdır. Başlangıçta, metalin üzerinde yüzen bir grafen yapısı (başlık-tip) oluşur ve başlığın sınır atomları metale bağlı kalır. Daha sonra, daha fazla C atomu sınır atomlarına katılarak yapıyı yukarı iter ve böylece Şekil 3.12'de gösterildiği gibi silindirik bir duvar oluşur (Kumar, 2010).



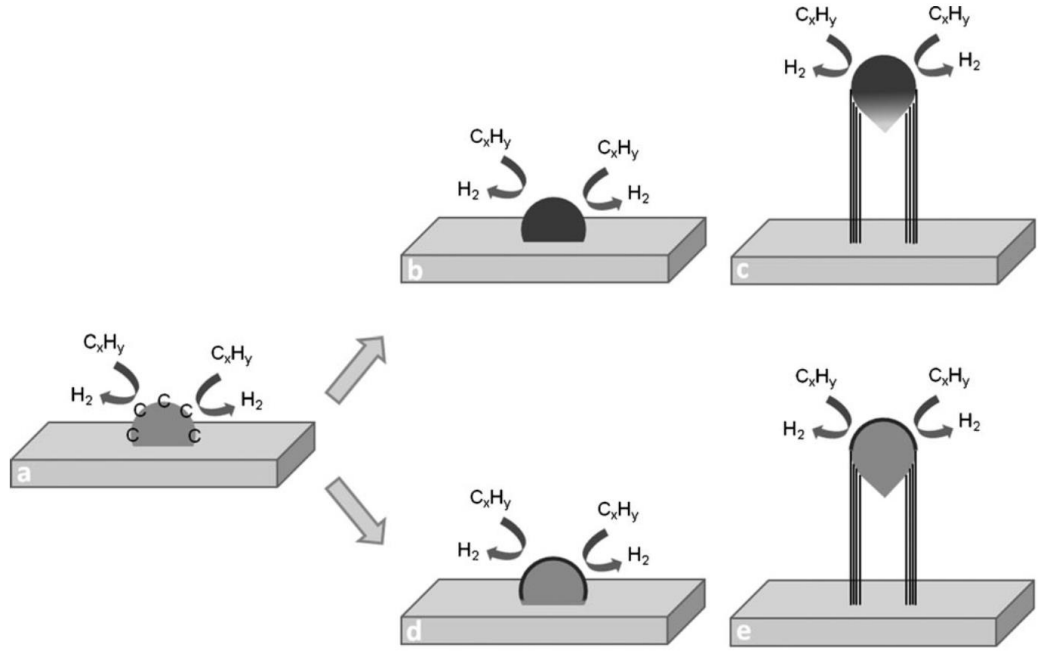
Şekil 3.12. Bir Fe katalizör üzerinde SWCNT büyümesinin temel adımlarının şematik gösterimi, (i) Katalizörün yüzeyinde tek C atomlarının (kırmızı küreler) difüzyonu, (ii) Kenar atomlarının metale kovalent olarak bağlı olduğu katalizör yüzeyinde bulunan bir sp^2 grafen tabakasının oluşumu, (iii) Yayılan tek C atomlarının sınır atomlarına dahil edilmesi (Kumar, 2010).

Kısaca CNT büyümesinde VLS ve VSS şeklinde iki mekanizma vardır. VLS mekanizması üç adımdan oluşmaktadır (Bkz. Şekil 3.13 a-c). İlk olarak, karbon içeren gaz halindeki öncü, birincil karbon atomlarını oluşturmak için katalizör parçacığının yüzeyinde emilmekte ve ayrıştırılmaktadır. İkincisi, karbon atomları kararlı bir sıvı karbür oluşturmak için nanoparçacıkların büyük bölümünde çözünmekte ve parçacık içerisinde yayılmaktadır. Son olarak katı karbon CNT'ler şeklinde büyümektedir (Baker vd., 1972). Ancak ikinci adımda büyük bir sorun vardır. Karbon atomlarını tüm parçacık boyunca dağılmaya iten itici kuvvet belirsizliğini korumaktadır. İtici kuvvetin katalizör nanoparçacıklarının içindeki sıcaklık gradyanı olduğu öne sürülür. Bununla birlikte bu hipotez, hidrokarbon ayrışması endotermik olduğunda (örneğin alkanlar durumunda) büyümeyi açıklayamamaktadır (Tessonnier ve Su., 2011). Bu nedenle kimyasal potansiyeldeki gradyanın, karbonun parçacık boyunca dağılmasına neden olduğu öne sürülmüştür (Tibbetts., 1984). Aslında bu hipotez, metalik bir parçacığın eridiği nadir durumlarda geçerli olabilir, ancak parçacıklar katı durumda iken büyümeyi açıklayamamaktadır (Tessonnier ve Su., 2011). VLS mekanizmasında, CNT büyümesi sırasında bir metal karbür oluşması beklenir. En sık büyümeden sonra demir karbür (Fe_3C) oluşumu TEM ve XRD ölçümleri ile gözlenir. Bununla birlikte, çoğu çalışma grubu Fe_3C 'nin CNT'lerin büyümesine uymadığını ortaya koymuştur. Büyüme sürecinin bitiminden sonra mikroskop kullanılarak bakıldığında sıcak elektron demetinin katalizörde kusurlar oluşturduğu göz ardı edilememektedir. Belki de karbür, deneyden sonra oluşabilmektedir (Tessonnier ve Su., 2011). Bu nedenle CNT'lerde neden oyuk

olduğunu açıklayan birkaç çalışma grubu, katalizör parçacığının kütlesi yerine yüzeyde karbon difüzyonunun gerçekleşmesi gerektiğini önermiştir (Şekil 3.13 d-e) (Oberlin vd., 1976). Karbon düzleminin yönelimi ile katalitik parçacığın kristalleri arasında güçlü bir ilişki olduğu gösterilmektedir. Grafen tabakalar ile katalitik bir metal parçacık arasındaki kristal ilişkiyi HRTEM vasıtasıyla doğrulayan birkaç çalışma bu hipotezi desteklemektedir. Karbon duvarları ile metal parçacık arasında kristal bir ilişki olduğu gerçeğini, yığın difüzyonundan ziyade yüzey difüzyon mekanizması destekler görünmektedir (Tessonnier ve Su., 2011). CNT büyümesi sırasında karbür oluşumu gözlemlenmiştir (Audier vd., 1981). Dahası, mikroskobik görüntüler "soğuk" katalizörü gösterdiğinden, hatta bazı durumlarda etkisiz hale getirildiğinden bir deneyden sonraki gözlemler yanlış olabilmektedir (Oberlin vd., 1976). Daha sonra deney boyunca nikel kenarlarını gözlemlemişler, böylece MWCNT'lerin karbonun yüzey difüzyon mekanizması yoluyla katı katalizör parçacıklarından büyüebileceğini göstermişlerdir. Bu durum VSS mekanizmasıdır. Deney sırasında XPS analizi ile Fe_3C tespit edilmiştir, ancak metal demire kıyasla çok küçük bir katkıyı temsil ettiği için yüzey altı karbür oluşumuna atfedilmektedir. Yani karbon, yüzeydeki demire bağlanmakta ve ilk atomik tabakalar arasında çözülmemektedir (Tessonnier ve Su., 2011).

CNT'leri sentezlemek için, hidrokarbonun kendiliğinden bozunma sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta bozunmasını sağlamak için nanometre boyutunda metal parçacıklar gereklidir. İki ana nedenden dolayı en yaygın olarak kullanılan metaller Fe, Co ve Ni'dir. (i) yüksek sıcaklıklarda bu metallerde yüksek karbon çözünürlüğü; ve (ii) bu metallerdeki karbon difüzyon hızının yüksek olması. Bunun yanı sıra, bu metallerin yüksek erime noktası ve düşük denge-buhar basıncı çok çeşitli karbon öncü malzemeleri için geniş bir sıcaklıkta CVD sisteminde büyütme imkanı sunmaktadır. Son zamanlardaki araştırmalar, Fe, Co ve Ni'nin (diğer geçiş metallerinden daha güçlü bir yapışmaya sahip olduğu) yüksek eğrilikli (düşük çaplı) dolayısıyla SWCNT'ler gibi CNT'lerin oluşturulmasında daha verimli olduklarını göstermektedir.

Katı organometalosenler (ferrosen, kobaltosen, nikelosen) CNT'lerin büyütülmesinde katalizör olarak yaygın şekilde kullanılırlar.



Şekil 3.13. VLS mekanizmasında yer alan üç adım: **(a)** katalizör parçacığının yüzeyinde karbon içeren öncünün ayrışması; **(b)** karbon atomlarının katı bir çözelti halinde parçacığa difüzyonu ve **(c)** metal destek ara yüzeyinde karbonun çökmesi ve bir nanofiber veya bir nanotüp oluşumu, **(d-e)** Alternatif bir mekanizmada, karbon türleri yalnızca katalizör parçacığının yüzeyinde yayılmaktadır (Tessonier ve Su, 2011).

Çünkü bu katalizörler, hidrokarbon ayrışmasını daha verimli bir şekilde katalizleyen metal nanoparçacıklar halinde ortamda bulunurlar ve katalizör parçacık boyutu CNT çapını belirler. Bu nedenle diğer güvenilir tekniklerle (Termal buharlaştırma, saçtırma, e-beam buharlaştırma) önceden oluşturulan belirli boyuttaki metal nanoparçacıklar sayesinde kontrollü çapta CNT'ler büyütülebilir. Çeşitli alttaşlar üzerine önceden büyütülmüş ince katalizör filmler aracılığıyla tek tip CNT yapılarını elde etmenin iyi olduğu kanıtlanmıştır (Kumar, 2011).

Aynı katalizör malzemesi, farklı destek malzemeleri üzerinde farklı şekilde çalışmaktadır. CVD'de yaygın olarak kullanılan alttaşlar ise kuvars, silikon, silisyum karbür, silika, alümina, alümina-silikat (zeolit), magnezyum oksit vb. 'dir. Etkili bir CNT büyümesi için, katalizör-alttaş etkileşimi azami dikkatle araştırılmalıdır. Metal-alttaş reaksiyonu (kimyasal bağ oluşumu) metalin katalitik davranışını durdurabilir. Alttaş malzemesi, yüzey morfolojisi ve kimyasal özellikleri elde edilen CNT'lerin verimini ve kalitesini büyük ölçüde etkiler (Kumar ve Ando, 2005). Alümina malzemelerinin yüksek metal dağılımına ve dolayısıyla yüksek yoğunluklu katalitik yerlerin oluşumuna izin

veren güçlü metal-destek etkileşimi nedeniyle iyi bir katalizör destek tabakası olduğu bildirilmektedir. Bu tür etkileşimler, metalin topaklaşmasını ve grafit parçacıklarına veya kusurlu CNT'lere yol açan istenmeyen büyük kümeler oluşturmalarını önlemektedir. Altaşlar üzerinde Fe katalizörden farklı karbon öncüleri ile CNT büyümesinde alümina destek tabakasının işlevselliği XPS analizi ve teorik varsayımlarla doğrulanmıştır. Son araştırmalar, temel olarak metal katalizör için fiziksel bir destek olarak kullanılan oksit tabakasının CNT büyümesinde önemli bir kimyasal görevi olabileceğini ortaya koymaktadır. Bu yüzden altaşın kimyasal durumu ve yapısı metal nanoparçacıktan daha önemlidir (Kumar, 2011).

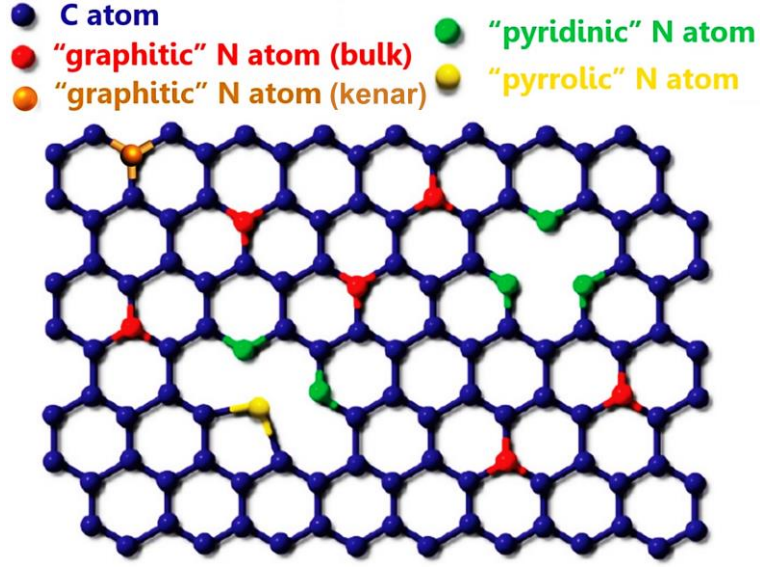
3.6. Dikey Olarak Hizalanmış Karbon Nanotüpler

Süperkapasitörler ve bataryalar da dahil olmak üzere enerji depolama aygıtlarının performansı enerji ve güç yoğunluğu ile ortaya koyulmaktadır. Bu nedenle yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama aygıtlarının geliştirilmesi oldukça önemlidir (Winter ve Brodd, 2004). Enerji yoğunluğu bataryalara kıyasla nispeten düşük olmasına rağmen süperkapasitörler yüksek hız performansı, uzun süreli kararlılık ve bileşen malzemelerinin hafif çevresel etkisi gibi üstün özellikleri nedeniyle en umut verici enerji depolama aygıtlarından biri olarak kabul edilmektedir (Conway, 2013; Kim vd., 2012). Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu, birim kütle veya hacim başına depolanan enerji miktarıdır ve elektrot malzemelerinin spesifik yüzey alanına ve çalışma voltajı aralığına bağlıdır. Güç yoğunluğu, birim kütle veya hacim başına enerji dönüşüm hızıdır ve güç yoğunluğu, iki elektrotun yüzeyi arasındaki elektrolit iyonlarının aktarım hızını kontrol eden malzeme yapısından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle, yüksek spesifik yüzey alanına ve iyi kontrol edilen yapıya sahip elektrot malzemelerinin kullanılması süperkapasitörlerin performansını artıracaktır (Niu vd., 2011). Gözenekli karbon malzemeler, geniş spesifik yüzey alanları, kararlı elektrokimyasal özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle ticari süperkapasitörlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Frackowiak ve Beguin, 2001). Buna rağmen karbonun küçük gözenek boyutu ve oldukça dolambaçlı gözenekli yapısı, elektrolit iyonlarının elektrotların iç bölgesine erişimini muhtemelen engellediğinden bu da düşük kapasitansa yol açmaktadır (Xu B vd., 2010). Bu dezavantajların üstesinden gelmek için birçok araştırmacı, yüksek kapasitif performans ve mükemmel kapasite kabiliyeti için

gözenekli elektrot yapısına sahip karbon malzemeleri üretmeye odaklanmıştır (Fernandez vd., 2008). Karmaşık CNT'lerle karşılaştırıldığında, dikey olarak hizalanmış karbon nanotüplerin (VACNT) daha büyük gözenek boyutuna, daha düzenli gözenek yapısına ve elektrolit iyonlarının hızlı taşınmasını destekleyen difüzyon yollarına sahip olduğu doğrulanmıştır (Zhang vd., 2009). Yapılan çalışmalara göre CNT'lerin düşey doğrultuda büyütülmesi için katalizör parçacıklarının alttaş üzerinde homojen dağılması gereklidir. Bu durum alttaş yüzeyinin ön işleme tabi tutulmasını gerektirir. Örneğin bu işlem bir Al_2O_3 tabakasının oluşturulmasıyla yapılabilmektedir (Colomer vd., 2011).

3.7. Azot Katkılı Karbon Nanotüpler (N-CNT)

CNT'lerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak daha fazla oranda kullanılabilmesi için yapının spesifik kapasitansının iyileştirilmesi önemlidir (John ve Arumugam, 2015). CNT'nin azot ve bor gibi heteroatomlarla katkılanması, CNT'nin spesifik kapasitansının iyileştirilmesinin etkili bir yoludur (Bkz. Şekil 3.14). CNT'nin yüzeyindeki heteroatomlar iletkenliğinin artmasına neden olabilir ve bu durum spesifik kapasitansını geliştirebilmektedir (Lu vd., 2013). Örneğin azot katkılı CNT'lerin spesifik kapasitansı, saf CNT'lerin spesifik kapasitansının yaklaşık iki katıdır (John ve Arumugam, 2015). CNT'lerin azotla katkılanması, karbon yapısında daha fazla kusur ve aktif bölge oluşturarak elektrokimyasal reaksiyonu ve yüzey absorpsiyon özelliklerini etkili bir şekilde artırabilmektedir (Yan vd., 2018). Katkılama, nanotüp duvarı boyunca alanların aktivasyonu için imkan sağlamaktadır. Bu durum tek duvarlı nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı nanotüplerin (MWCNT) dış tabakalarının yüzey reaktivitesini artırmaktadır (Ewels ve Glerup, 2005). Heteroatomların karbonun ıslanabilirliğini artırdığı düşünülmektedir. Teorik olarak, azotun varlığı grafen katmanlarındaki elektron yoğunluk dağılımını değiştirmektedir. Elektrotun kapasitansında belirgin bir artışa neden olan bu dağılımın ayrıca azotun redoks reaksiyonlarını da katalize edebileceği düşünülmektedir (Bulusheva vd., 2013). Süperkapasitör elektrotları için kullanılan N-CNT mükemmel iletkenlik, hızlı iyonik difüzyon ve yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır (John ve Arumugam, 2015). CNT'lerin katkılanması, doğrudan sentez esnasında veya önceden sentezlenmiş CNT'nin işlenmesi olmak üzere iki farklı şekilde elde edilebilmektedir (Ewels ve Glerup, 2005).



Şekil 3.14. Azot katkılı grafenin (üç tip; grafitik, pirolik ve pridinik) şematik gösterimi (Wei vd., 2009).

CNT'leri azot atomları ile katkılamanın en yaygın yöntemi katalitik kimyasal buhar biriktirme (CCVD) yöntemidir. Karbon ve azot içeren moleküller, katalizör yüzeyinde ayrışır ve bu atomlar katalizörün hacmi boyunca yayılır ve tüp duvarlarını oluşturur. Nanotüplerdeki azot içeriği esas olarak sentezin gerçekleştiği sıcaklıkta metal nanoparçacıklardaki azotun çözünürlüğüne bağlıdır ve reaksiyon karışımındaki azot içeren bileşiğin oranı azaltılarak bu çözünürlük azaltılabilmektedir. Nanotüp yapısı, azotun karbon atomlarına bağlanmasına göre üç farklı şekilde tanımlanmıştır. Birincisi grafitik azot (grafit ağında karbon atomunun yerine azot atomu bulunması) ikincisi piridinik azot (azot atomunun atomik boşluğun kenarında bulunması) ve gaz halinde N_2 'dir. Grafitik ve piridinik yapıda azot atomları doğrudan nanotüp duvarlarına dahil edildiğinden bu azot atomları, katkılama ile CNT'lerin yapısal kusurlarının artmasından sorumlu olabilmektedir (Bulusheva vd., 2008). Grafitik karbon yapısına heteroatomun katkılanmasının yapısal, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerle nasıl ilişkili olduğu konusunda hala temel bir anlayış eksikliği vardır. Ancak, elektronik iletkenlik ve elektron transfer hızının fermi seviyesindeki durumların yoğunluğu (D_{EF}) ile ilişkili olduğu bilinmektedir. D_{EF} 'nin azot katkısı ve artan türbülans ile arttırıldığı bilinmektedir. Grafit gibi yarı metalik sistemlerde ise D_{EF} , kristalleşme, düzensizlik miktarı, katkı konsantrasyonu ve hazırlama yöntemine bağlı olarak değişmektedir. N-CNT'deki azot konsantrasyonunun yapısal, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerle korelasyonu,

elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS, Raman, FESEM ve XPS) kullanılarak tanımlanabilmektedir (Wiggins-Camacho ve Stevenson, 2009).

3.8. Karbon Nanotüpler Üzerine Geçiş Metali Oksitleri

RuO_2 hariç çoğu metal oksitin iletkenliği çok düşüktür. Metal oksitlerdeki yüksek direnç, elektrotun yük transfer direncini artırır ve böylece enerji yoğunluğunu ve kapasitansını düşürür, bu da pratik uygulamayı engeller. Ayrıca, şarj sırasında saf metal oksitten yapılmış elektrotlar çatlayabilir ve bu da uzun vadeli zayıf döngü kararlılığına neden olur. Bu nedenle hem bir CNT hem de bir geçiş metali oksiti içeren ve böylece her iki bileşenin avantajlarını bir araya getirerek eksikliklerini azaltan bir kompozit elektrot geliştirmek önemlidir. Böyle bir elektrot yapısında, karbon nanoyapılar sadece metal oksitler için fiziksel bir destek görevi görmez aynı zamanda yük transferi için kanallar sağlar. Karbon nanoyapıların yüksek elektronik iletkenliği, şarj/deşarj oranını arttırmakta ve enerji yoğunluğunu yükseltmektedir. Metal oksitler ise yük ve enerji depolayan ana kaynaklardır. Metal oksitlerin elektrokimyasal aktiviteleri, karbon nanoyapı-metal oksit kompozit elektrotların yüksek spesifik kapasitansına ve yüksek enerji yoğunluğuna katkıda bulunmaktadır (Zhi vd., 2013). Karbon nanoyapı-metal oksit kompozitinin mikro yapısı ve fiziksel özellikleri süperkapasitör elektrotlarının performansını kontrol etmektedir. Elektrotun gözenekliliği, elektronik iletkenliği, gözenek boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı hücre performansını etkilemektedir. Karbon nanoyapı-metal oksit kompozit elektrotlar üzerine yapılan araştırmaların amacı, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğunun yanı sıra iyi kapasite kabiliyeti ve döngüsel kararlılığa sahip elektrotlar geliştirmektedir. CNT-metal oksit kompozitinin gözenekli yapısı ise elektrolit içindeki çözünmüş iyonların elektrot malzemesine transferini kolaylaştırabilmektedir. Ayrıca CNT-metal oksit kompozitler, uzun vadeli döngüsel kararlılığa fayda sağlayacak olan saf metal oksitlerden daha iyi mekanik kararlılığa sahiptir. Örneğin, elektrokimyasal depozisyon ve hidrotermal yöntem ile CNT'ler üzerine MnO_2 gibi geçiş metali oksitleri büyütülebilmektedir (Zhi vd., 2013).

3.9. Elektrokimyasal Ölçümler

3.9.1. Elektrokimyasal hücre tasarımı

Süperkapasitör performansını değerlendirmek için elektrokimyasal hücre iki farklı şekilde tasarlanmıştır. Birinci tip üç elektrotlu, ikinci tip ise iki elektrotlu test hücresinden oluşmaktadır. Hesaplamalar farklı hücre tasarımına bağlı olarak değişmektedir. Üç elektrotlu test hücresi çalışma elektrotu, referans elektrot (normal hidrojen elektrotu (NHE) veya doymuş kalomel elektrotu (SCE) gibi) ve karşıt elektrottan (altın, platin ve karbon gibi) oluşmaktadır. Üç elektrotlu test hücresinde yalnızca çalışma elektrotu hakkında elektrokimyasal bilgiler elde edilmektedir. Üç elektrotlu yapı, gerçek süperkapasitörde bulunabilecek ölçümleri vermese de elektrotun performansı hakkında bilgi verir ve gerçek hücrenin karmaşıklıkları olmadan hızlı inceleme olanağı sağlar (Yu vd., 2013). İki elektrotlu bir hücrenin tasarımı, aynı malzemeden yapılmış pozitif ve negatif elektrottan oluşuyorsa simetrik bir hücredir veya iki farklı malzemeden oluşuyorsa asimetrik bir hücredir. İki tasarım arasındaki en önemli fark, üç elektrotlu tasarımda elektrot malzemelerinin hızlı bir şekilde incelenmesi bize gerçek aygıt performansını vermemesidir. İki elektrotlu tasarım ise elektrot malzemelerinin gerçek çalışma koşulları altında incelenmesini sağlamaktadır. Ayrıca, üç elektrotlu tasarım kullanılırken elde edilen bilgiler yalnızca test edilecek elektrottan (çalışma elektrotu) gelmektedir. Bipolar tasarım kullanılırken elde edilen bilgiler her iki elektrottan gelen katkıların toplamıdır (Yu vd., 2013).

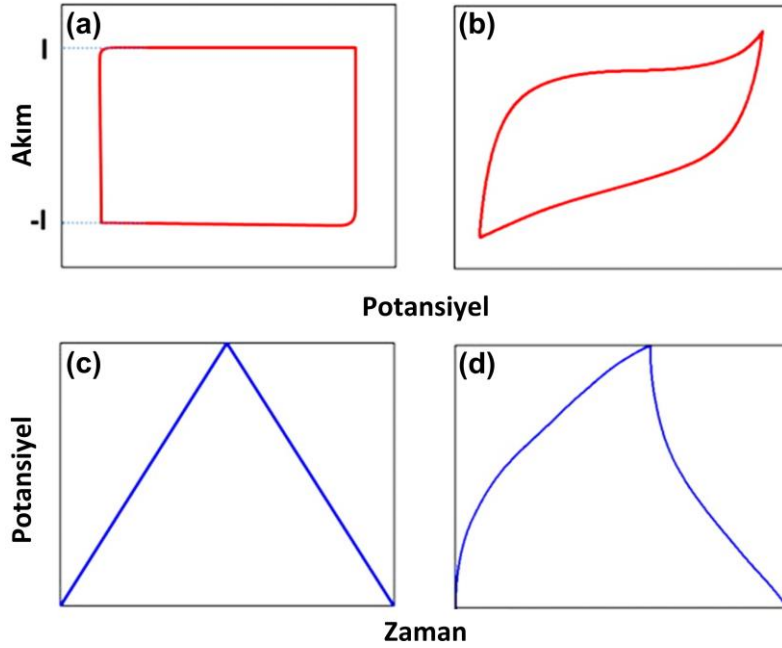
3.9.2. Döngüsel voltmetri (CV)

Çok çeşitli malzemelerin elektrokimyasal davranışını analiz eden ve malzemenin potansiyel aralığını (çalışma aralığı), bileşimini ve elektrokimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi belirleyebilen bir tekniktir. Bu teknikte, uygulanan potansiyel zamanla değiştirilirken devreden geçen akım izlenmektedir (Budak, 2020). Birkaç tarama işlemi ayrıca elektrot yüzeyindeki davranış ve etkileşim mekanizmaları hakkında fikir verir. Redoks reaksiyonları meydana geldikten sonra akım geçmeye başlar, farklı tarama hızlarında akıma karşı uygulanan voltajlar için redoks aktif malzemelerin bir döngüsel

voltmetre diyagramı çizilir (Bkz. Şekil 3.15). Bu teknik diğer yöntemlere göre kolay uygulanabilir, hızlı, yüksek duyarlı ve düşük maliyetlidir (Budak, 2020).

3.9.3. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj/deşarj tekniği genellikle batarya ve süperkapasitör gibi elektrot malzemelerinin veya aygıtın spesifik kapasitansını tahmin etmek için kullanılmaktadır (Stoller ve Ruoff, 2010). Buna ek olarak, yukarıda bahsedilen enerji depolama aygıtlarının döngü kararlılıkları bu teknikle binlerce kez şarj/deşarj döngüsü ile araştırılabilmektedir (Liu vd., 2019). Bu tekniğin çalışma mekanizması, maksimum potansiyele ulaşılan kadar sabit bir şarj akımı uygulanmasına dayanmaktadır.



Şekil 3.15. İdeal süperkapasitör için tipik (a) döngüsel voltametri (CV) ve (c) galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrisi; (b) Faradayik reaksiyonlardan kaynaklanan CV ve (d) GCD eğrisi (Azman vd., 2018).

Daha sonraki aşama, şarj akımına eşit olan birdeşarj akımının minimum potansiyelde kullanılmasıdır. Bu teknikte, döngüsel voltmetride olduğu gibi sabit bir potansiyelde tarama hızı yerine sabit bir akımda çalışılması nedeniyle zamana bağlı olarak voltajdaki değişimler izlenmektedir. Bu yöntem iki elektrotlu hücre tasarımında olduğu gibi üç

elektrotlu hücre tasarımında da kullanılabilir, ancak iki elektrotlu tasarımda özellikle döngü sayısı açısından daha doğru sonuçlar vermektedir.

3.9.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Bu teknik, korozyon ve partikülleri absorbe etme yeteneğinin test edilmesi gibi birçok alanda ve çeşitli amaçlarla kullanılmakta ve bu sayede direnç, gözeneklilik, elektron transfer hızı ve difüzyon katsayısı gibi performansı etkileyen fiziksel ve kimyasal özellikler incelenebilmektedir (Randviir ve Banks, 2013). Bu yöntem bataryaları, yakıt hücrelerini ve süperkapasitörleri karakterize etmek için kullanılır, böylece elektrotun karakteristik özelliklerini etkilemeden 0,001 ile 3.600.000 Hz 'lik frekans aralığında değişen bilgiler elde edilebilir. Bu nedenle EIS, tahribatsız bir karakterizasyon tekniği olarak da tanımlanmaktadır (Macdonald, 2006).

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. N-VACNT'lerin FCCVD Yöntemi ile Büyütülmesi

N-VACNT'ler Şekil 4.1'de şematize edilen FCCVD sisteminde sentezlenmiştir. Bu sistemde; ayrı ayrı kontrol edilebilen üç sıcaklık bölgesine sahip maksimum 1250 °C sıcaklığa çıkabilen yatay tüp fırın (Protherm Marka), 1500 mm uzunluklu kuvarz tüp, Ar ve H₂ gazlarının akışını kontrol eden MFC'ler (Alicat marka), asetonitril'in sisteme sıvı fazda gönderilmesini sağlayan şırınga pompası ve alttaş malzemelerini yerleştirdiğimiz alümina bot bulunmaktadır. Katalizör olarak kullandığımız ferrosen malzemesini buharlaştırmak için ısıtıcı kemer kullanılmıştır. Ayrıca kuvarzların uç kısımlarında su soğutmalı vakum flanşları mevcuttur.

Süperkapasitörler üzerine yapılan son araştırmalar özellikle yüksek enerji yoğunluğuna ve uzun döngü ömrüne sahip esnek/bükülebilir/giyilebilir enerji depolama aygıtlarının geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, düşük maliyet, mükemmel kimyasal ve termal kararlılık, iyi iletkenlik ve yüksek sıcaklıklara dayanım yeteneği gibi birçok özelliğe sahip olan esnek karbon kumaş (CC), üzerinde CNT'leri sentezlemek için iyi bir alttaş malzemesi görevi görmüştür (Liu vd., 2012; Guan vd., 2015).



Şekil 4.1. Deneyleri gerçekleştirdiğimiz FCCVD sistemi.

N-VACNT'ler atmosferik basınç altında CVD sisteminde (APCVD-Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) sentezlenmiştir. İlk olarak karbon kumaş (Carbon cloth-SLG firması) alttaş malzemesine saçtırma sisteminde yaklaşık ~30 nm Al_2O_3 tabakası büyütülmüştür. İkinci olarak, CC alttaş malzemesi, fırının ortasına denk gelecek şekilde tüpün içerisine bir alümina bot ile koyulmuştur. Katalizör malzemesinin erime noktası düşük olduğundan dolayı erken buharlaşmaması gerektiği için fırının dış bölgesine denk gelecek bir yere 0,15 g toz halinde yerleştirilmiş ve flanşlar kapatılmıştır. Ortamdan atmosferik gazları uzaklaştırmak için sisteme 60 sccm Ar gazı gönderilmiştir. Fırının üç sıcaklık bölgesi de 750 °C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 750 °C'ye ulaştığında, katalizör ısıtıcı kemer yardımıyla buharlaştırılmaya başlatılmış ve aynı zamanda Ar gazı 500 sccm ve H_2 gazı 300 sccm olarak sisteme gönderilmiştir. Azot kaynak çözeltisi, bir şırınga pompası kullanılarak 10 ml/saat enjeksiyon hızı ile taşıyıcı gaz eşliğinde büyütme ortama gönderilmiştir. 20 dakika sonra çözelti akışı durdurulmuş ve fırın Ar gazı eşliğinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

4.2. N-CNT'lerin Üzerine MnO_2 Nanoyaprakların Büyütülmesi

N-VACNT üzerine MnO_2 nanoyaprakların büyütülmesinde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. 0,01 M (0,08 g) $KMnO_4$ 50 ml deiyonize su içerisinde bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Numune 100 ml'lik teflon kaplı otoklav içerisine koyulup 6 saat boyunca 150° C'de etüvde tutulmuştur. Daha sonra otoklav fırından çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra numune su ve etanol ile yıkanmıştır. Son olarak 6 saat süresince de 60 °C 'de etüvde kurutulmuştur.

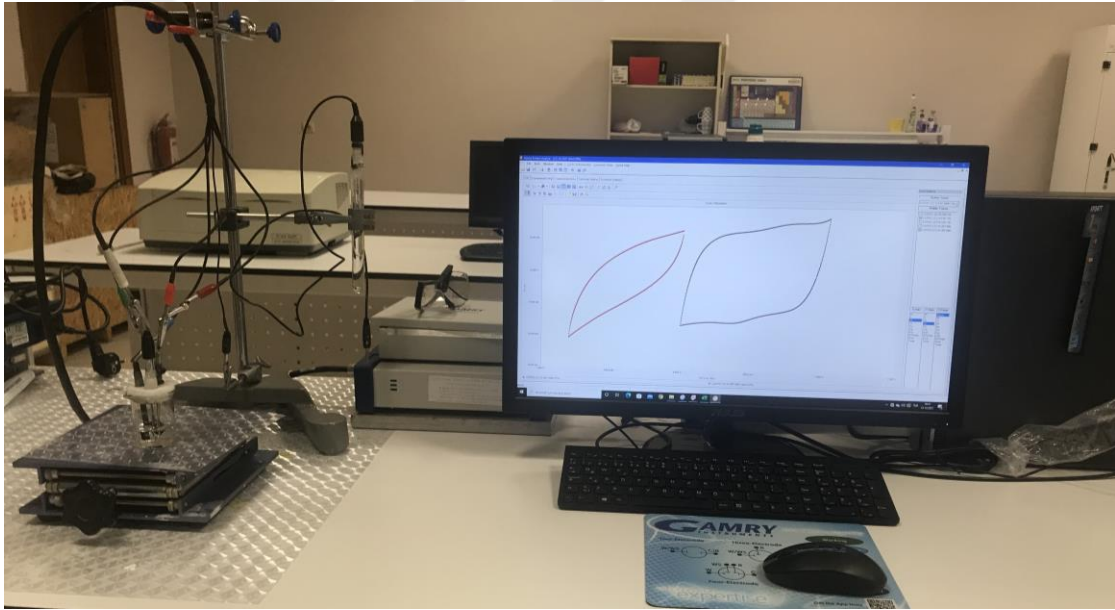
4.3. Yapısal ve Morfolojik Analizler

N-VACNT@ MnO_2 'nin kimyasal bileşimini belirlemek için FESEM cihazında yer alan EDS (EDAX, AMETEK Materials Analysis Division) ve enerji dağılımlı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (SPECS-Flex, Al-K α) kullanılmıştır. Morfolojik analizleri mikro Raman spektrometre (WITec alpha300R, $\lambda=532$ nm) ve alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI Quanta 450 FEG) cihazlarında karakterize edilirken

kristal yapıları ise X-ışını kırınımı (XRD-PANalytical Empyrean, Cu-K α , $\lambda=1.54060$ Å) yöntemi ile karakterize edilmiştir.

4.4. Elektrokimyasal Analizler

N-VACNT ve N-VACNT@MnO₂ yapılarının elektrokimyasal özellikleri Gamry Referans 1010E potansiyostat cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla platin (Pt) folyo ve Ag/AgCl kullanılmıştır (Bkz. Şekil 4.2). Elektrolit olarak da 1 M Na₂SO₄ sulu çözelti kullanılmıştır. Döngüsel voltametre (CV) ölçümleri, 5 ile 100 mV s⁻¹ tarama hızında, 0 ile 1 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarjı (GCD) ölçümleri ise 0 ile 1 V potansiyel aralığında ve 0,5 ile 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda alınmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ise 10 kHz ile 10 mHz frekans aralığında ölçülmüştür.



Şekil 4.2. Gamry Referans 1010E Potansiyostat cihazı ve üç elektrotlu test hücresi.

Üç elektrotlu sistemde spesifik kapasitans Eş. 4.1 kullanılarak elde edilmiştir.

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (4.1)$$

Burada I (A)deşarj akımını, Δt (s)deşarj süresini, m (g) çalışma elektrotundaki aktif malzemenin ağırlığını ve ΔV potansiyel aralığını ifade etmektedir.

Şekil 4.3'teki iki elektrotlu asimetrik hücrede CC@N-VACNT@MnO₂ pozitif elektrot, CC@N-VACNT negatif elektrot olacak şekilde ölçümler alınmıştır. Spesifik kapasitans, döngü ömrü gibi değerlerin yanı sıra enerji ve güç yoğunlukları da Eş. 4.2 ve Eş. 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \quad (4.2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (4.3)$$

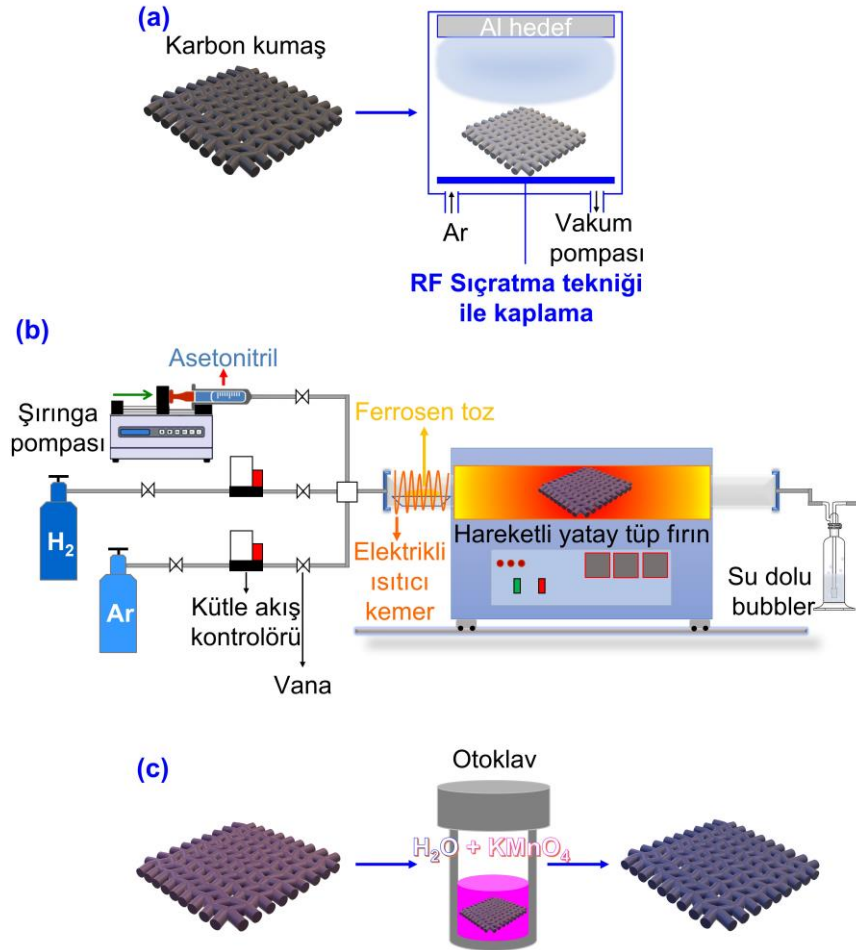


Şekil 4.3. İki elektrotlu test hücresi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

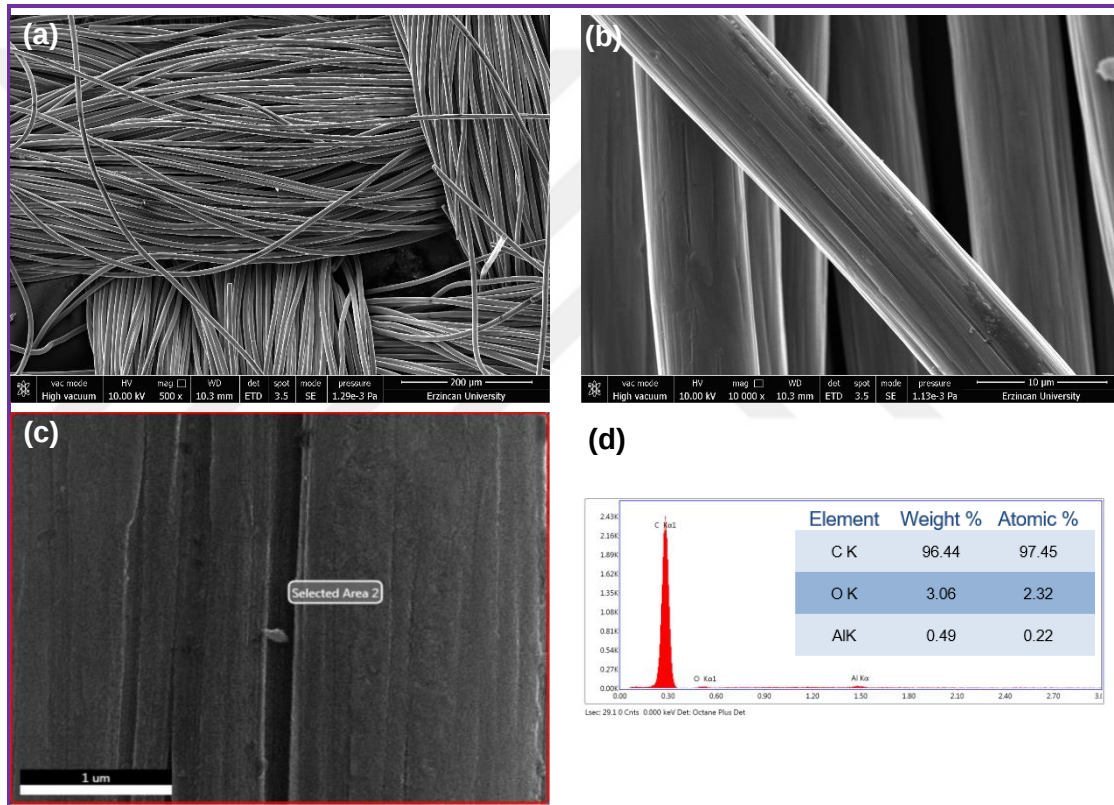
5.1. N-VACNT@MnO₂ Kompozitin Yapısal ve Morfolojik Analizleri

Şekil 5.1'de üç aşamada gerçekleşen CC@N-VACNT@MnO₂ kompozit yapı sentezinin deney basamakları gösterilmektedir. İlk olarak karbon kumaş (CC) üzerine Al₂O₃ oksit tabakası saçırtma sisteminde büyütülmüştür. İkinci olarak ise, FCCVD büyütme yöntemi ile bu CC üzerine düşey doğrultuda azot katkılı CNT'ler (N-VACNT) sentezlenmiştir. Son olarak ise hidrotermal yöntem ile N-VACNT üzerine MnO₂ nanoyapraklar büyütülerek kompozit esnek elektrot yapısı elde edilmiştir.



Şekil 5.1. CC@N-VACNT@MnO₂ sentezinin deney basamakları.

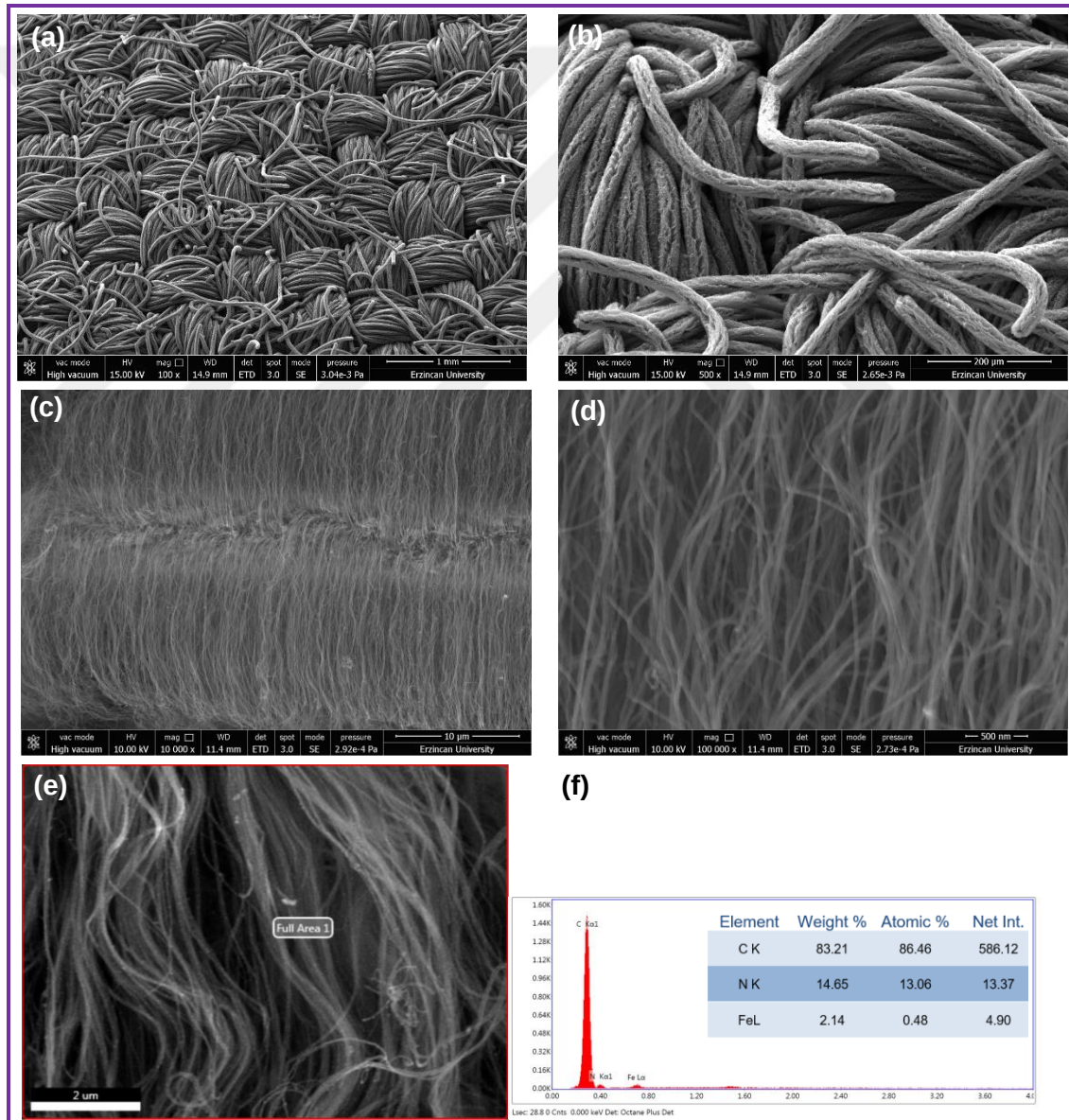
Şekil 5.2 (a-b)'de CC üzerine büyütülen Al_2O_3 tabakasının FESEM görüntüleri verilmiştir. Al_2O_3 tabakası CC üzerinde CNT'lerin büyümesinde destek tabakası görevi görmektedir. Şekil 5.2 (c-d)'deki EDS sonucunda bu Al_2O_3 tabakasının varlığı doğrulanmıştır. Bu Al_2O_3 tabakası olmadığında CC üzerine CNT'ler büyüyememektedir. Çünkü Fe katalizör malzemesi CC üzerinde topaklaşmakta ve CNT'lerin büyümesi için ideal boyutlarda olamamaktadır. CC, ortalama çapı $\sim 10 \mu\text{m}$ karbon liflerden oluşmuş birbirine bağlı sağlam esnek bir malzemedir. Bununla birlikte, saf CC'ler genellikle inert bir yüzeye sahip olmakla birlikte yüzeylerinde çökelme ve üçüncül yapıyı oluşturabilmek için fonksiyonel hale getirilmeleri gerekmektedir (Liu F vd., 2019).



Şekil 5.2. (a, b) Karbon kumaş üzerinde bulunan Al_2O_3 tabakasının FESEM görüntüleri ve **(c, d)** EDS analizi.

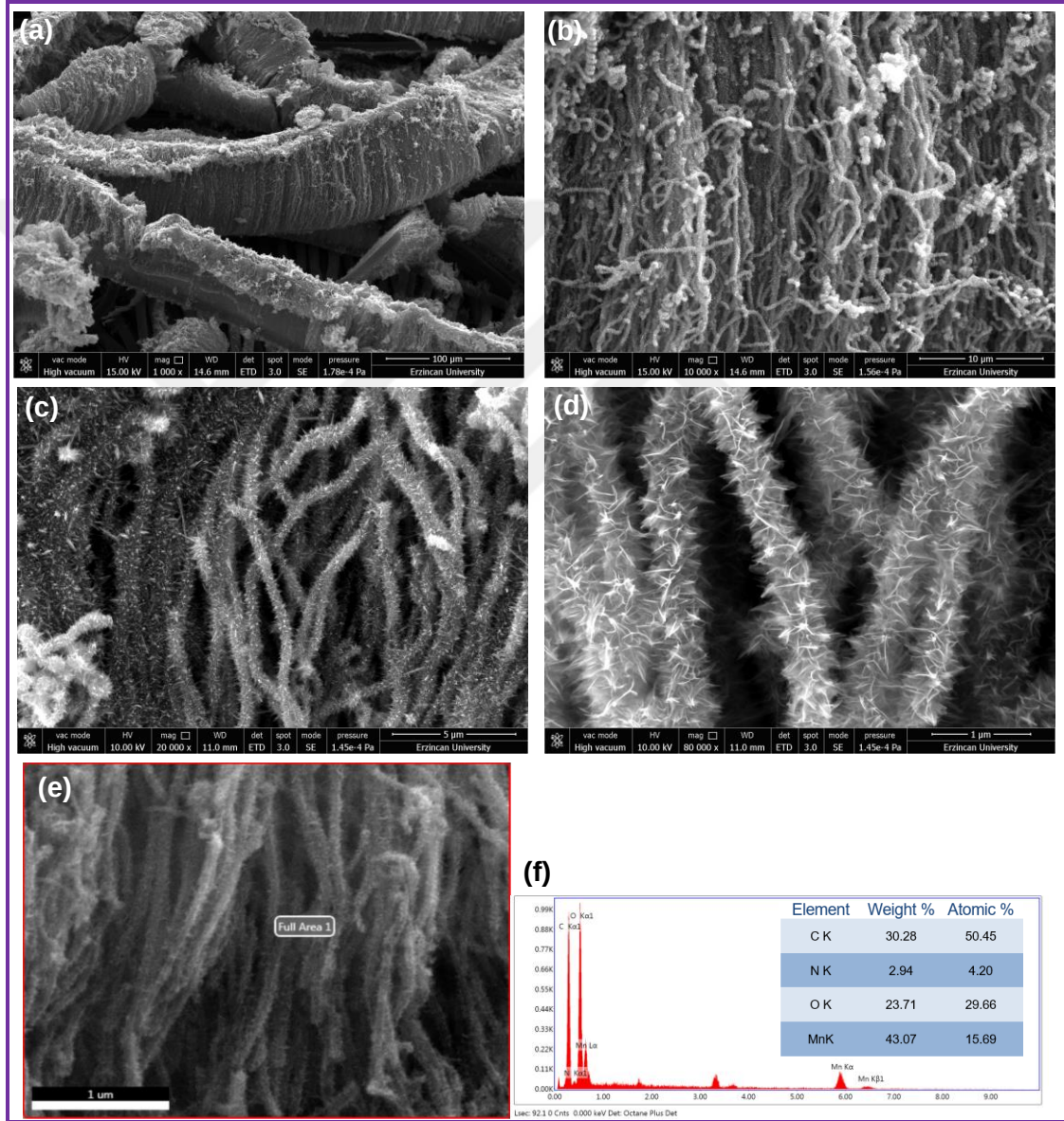
Şekil 5.3 (a-d)'de CC üzerinde büyüyen N-VACNT'lerin, FESEM görüntüleri yer almaktadır. CC yüzeyinde N-CNT'ler neredeyse eşit, homojen ve düşey doğrultuda büyümüşlerdir. Homojen bir şekilde büyüyen bu N-VACNT'ler, MnO_2 büyümesi için geniş bir yüzey alanı sağlamanın yanı sıra CC'un özelliklerini de değiştirebilmektedir. Buna ek olarak, düşey N-VACNT'lerin karışık CNT'lerden daha da fazla geniş bir yüzey alanına sahip olması MnO_2 tabakalarının daha fazla çökmesine imkân tanımaktadır. CC

yüzeyinde büyüme esnasında CNT yapısına azot katkılanması yüzey fonksiyonel gruplara ihtiyaç duymadan MnO_2 'nin büyümesini kolaylaştırarak kompozit yapının elde edilmesini sağlamaktadır. Bu N-VACNT'ler iyi elektrik ve iyonik iletkenlik sağlayarak elektron/iyon transferini iyileştirmekte ve şarj/deşarj işlemlerinde hızlı yük aktarımı sağlayabilmektedir. Şekil 5.3 (a-d)'de görüldüğü üzere karbon fiberlerin yüzeyinde homojen olarak dağılmış N-VACNT'lerin ortalama çapları 20-30 nm aralığında değişirken uzunlukları da 30-40 μm aralığında değişmektedir. Ayrıca Şekil 5.3 (e, f)'deki EDS analizinde de yapı içerisinde C, N ve Fe atomlarının atomik konsantrasyonları sırasıyla %86,46; %13,06 ve %0,48 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.3. (a-d) N-VACNT yapısının FESEM görüntüleri, (e, f) EDS analizi.

N-VACNT üzerine büyüyen MnO_2 nanoyaprakların FESEM görüntüleri Şekil 5.4 (a-d)'de verilmiştir. Düşük ve yüksek büyütmelerde alınan FESEM sonuçlarında görüldüğü üzere, CNT'lerin yüzeylerinde MnO_2 nanoyaprakçıkların kolay bir şekilde birikmesine neden olan birbirine paralel çok sayıda N-VACNT vardır. Ayrıca bu durum N-VACNT'lerin önemli oranda MnO_2 nanoyaprakçıklar için çekirdeklenme bölgesi sağlayabileceğini göstermektedir.

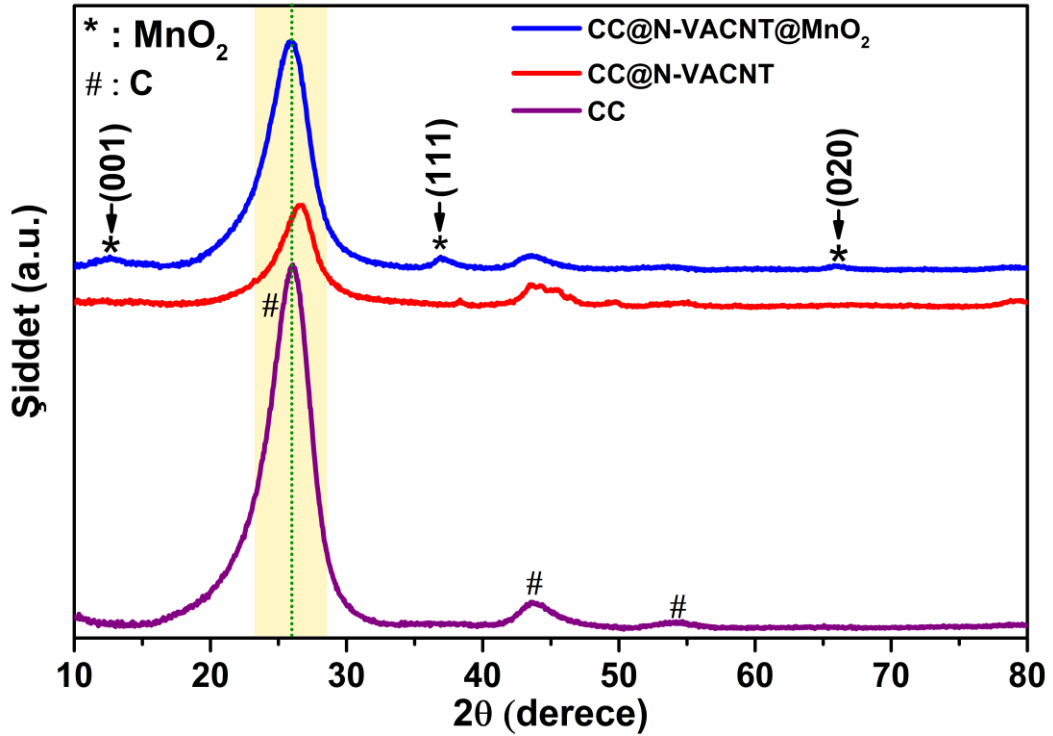


Şekil 5.4. (a-d) N-VACNT@ MnO_2 kompozit yapının FESEM görüntüleri, (e, f) EDS analizi.

MnO_2 nanoyaprakçıkların N-VACNT'lerin yüzeylerinde büyümesiyle 3D birbirine bağlı kompozit bir elektrot yapısı (CC@N-VACNT@ MnO_2) elde edilmiştir. Tüm yüzey

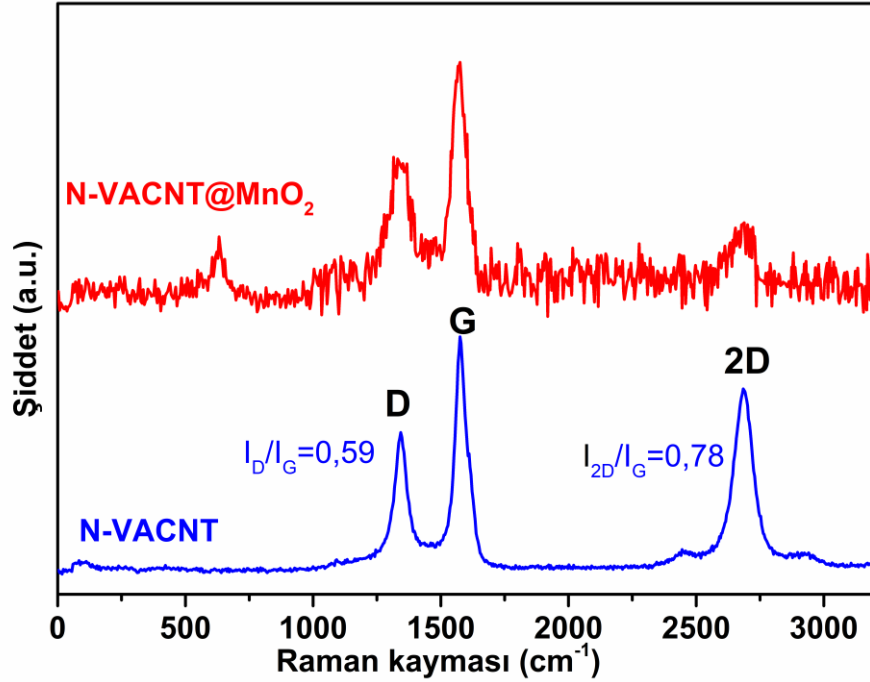
üzerinden alınan EDS analizinde yapı içerisinde C, N, O ve Mn atomik konsantrasyonları sırasıyla 50,45; 4,20; 29,66 ve 15,69 olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil 5.4 (e, f)).

Şekil 5.5'te CC, CC@N-VACNT ve CC@N-VACNTs@MnO₂'nin XRD desenleri yer almaktadır. Alttaş malzemesi olarak kullanılan CC yapısının XRD desenlerinde sırasıyla (002), (100) ve (004) grafit düzlemlerine karşılık gelen 26,1°; 43,7° ve 54,2°'de üç kırınım tepe noktası mevcuttur. Tüm yapılar (002) düzleminde karbon seviyelerine ait olan yaklaşık 26°'de tipik geniş tepe pikleri vermiştir. Burada, CC@N-VACNT tepe noktasının CC ile karşılaştırıldığında sağa kaydığı görülebilir, bu da yüksek sıcaklıkta grafitik nanotüp yapısının iyi olduğuna atfedilebilir. CC@N-VACNTs@MnO₂ nanokompozit yapının XRD deseninde 12,1°; 37° ve 66°'daki üç karakteristik tepe noktası birnesite-tipi MnO₂ fazının (JCPDS card no:42-1317) kırınım piklerine karşılık gelmektedir (Liv vd., 2017; Yang vd., 2020). N-VACNT'lerin kırınım pikleri nedeniyle MnO₂ tabakalarının şiddet yoğunluğu belirgin değildir. MnO₂ nanoyaprakçıklar, CC@N-VACNT üzerinde büyüdüktan sonra, CC@N-VACNT@MnO₂'nin karbon tepe noktasının CC@N-VACNT'ye kıyasla sola kayması MnO₂'nin araya girmesinden dolayı ara katman aralığının artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.5. CC, CC@N-VACNT ve CC@N-VACNT@MnO₂ yapılarının XRD analizi.

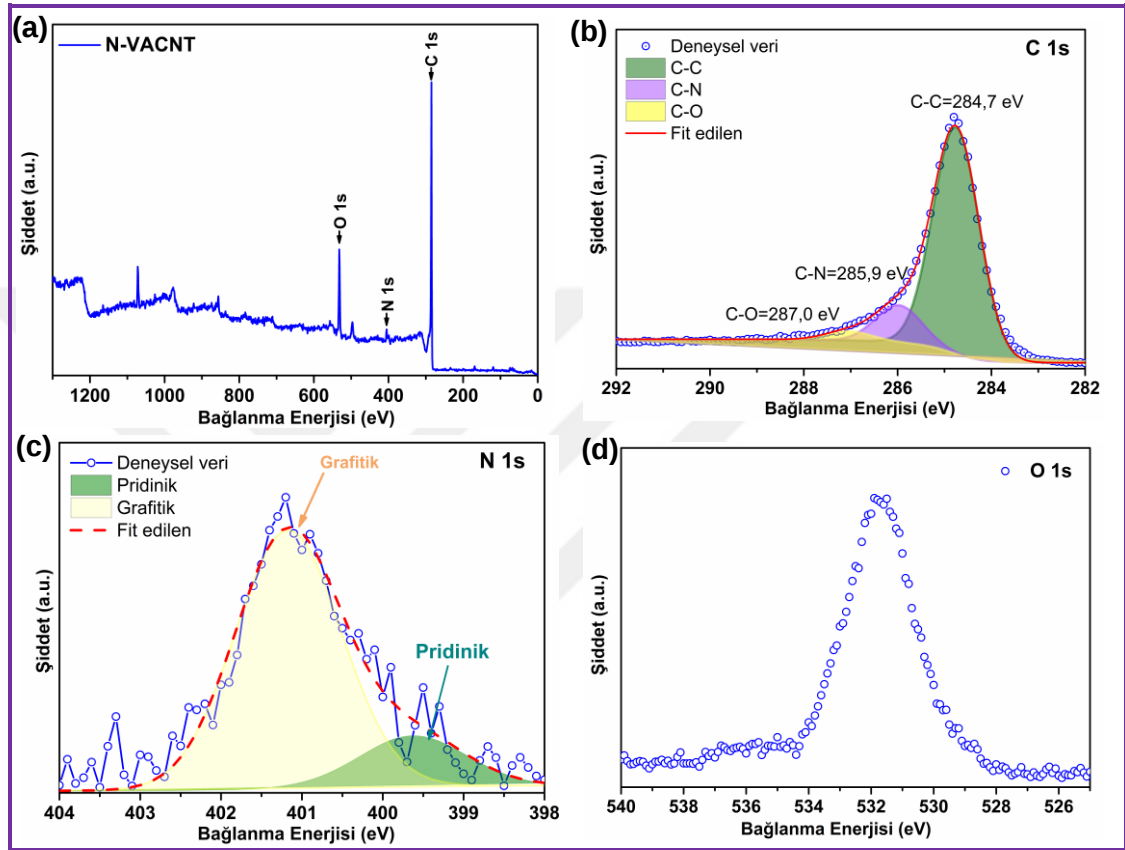
Şekil 5.6'da N-VACNT ve N-VACNT@MnO₂ yapılarının Raman spektrumları verilmiştir. D, G ve 2D bantları CNT'lerin karakteristik tepe noktalarına karşılık gelmekte ve sırasıyla 1,338 cm⁻¹; 1,574 cm⁻¹ ve 2,685 cm⁻¹'de görülmektedir. D tepe noktası karbon kafes yapısı içerisindeki amorf (düzensiz) ve kusurlu katmanlara karşılık gelirken, G tepe noktası karbon atomlarının sp² hibridizasyonunda E_{2g} örgü titreşim moduna karşılık gelmektedir (Cancado vd., 2004; Ferrari vd., 2006). I_D/I_G oranı, grafitik karbondaki düzensizliğin derecesini veya grafen düzleminin kristal düzenini temsil edecek şekilde tanımlanabilir. CNT'lere azot katkılандığında I_D/I_G oranında bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış, grafitik ve piridinik halde bulunan azot içeriği nedeniyle yapı içerisindeki kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, I_{2D}/I_G oranı N-VACNT yapısının grafitik karbona ve iyi elektronik iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6. N-VACNT ve N-VACNT@MnO₂ yapılarının Raman analizleri.

Şekil 5.6'daki ~630 cm⁻¹'deki Raman kaymasında gözlemlenen tepe noktası, MnO₆ çekirdek düzlemindeki Mn-O gerilme titreşimine ve/veya MnO₆ grubunun simetrik genişleme (MnO) titreşimine atfedilebilir. Bu frekans bölgesindeki pik MnO_x'in esas olarak MnO₂ fazlarından oluştuğunu doğrular. Bu nedenle hem XRD sonuçları hem de Raman ölçüm sonuçları, N-VACNT'ler üzerinde hidrotermal yöntem ile birnessite tipi MnO₂'nin oluştuğunu doğrulamaktadır (Naderi vd., 2016; Sun vd., 2017).

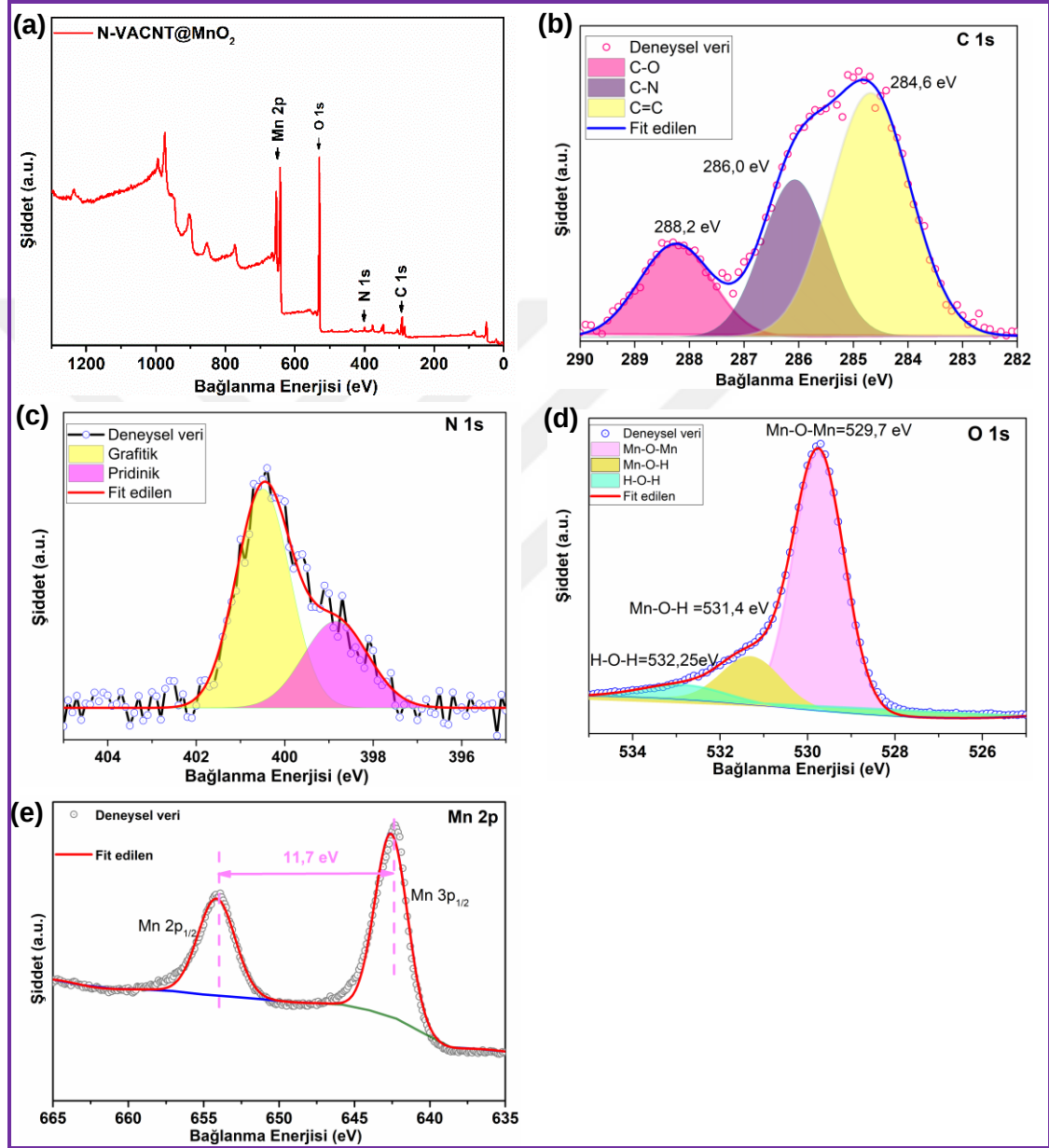
N-VACNT'lerin XPS tam spektrumu Şekil 5.7 (a)'da verilmektedir. Bu tam spektrumda sp^2 grafitik karbon (C 1s), azot (N 1s) ve oksijen (O 1s) gruplarından kaynaklanan pikler sırasıyla 284,7 eV; 400,7 eV ve 532,9 eV'da bulunmaktadır. Şekil 5.7 (b)'de 284,7 eV'daki güçlü ve keskin tepe, ana bileşenin karbon olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.7. (a) N-VACNT yapının XPS tam spektrumu, yüksek çözünürlüklü **(b)** C 1s, **(c)** N 1s, **(d)** O 1s spektrumları.

C 1s spektrumu, 284,7 eV; 285,9 eV ve 287 eV bağlanma enerjilerine karşılık sırasıyla C=C (sp^2), C-N ve C-O olmak üzere üç adet ana karbon bağı göstermektedir. O 1s piki, ortamda bulunan ve/veya CNT'lerin yüzeyinde adsorbe olan oksijenden kaynaklanmaktadır. Bileşenleri ve birbirine bağlı elementleri doğrulamak için CNT'lerde azot katkılanmasının üç ana durumu vardır. Bunlar grafitik, piridinik ve gaz halinde N_2 . Şekil 5.7 (c)'de gösterildiği gibi yaklaşık 399,5 eV'luk tepe bağlanma enerjisi, piridinik olarak adlandırılan ve kusurlu grafitik yapının varlığı ile ilgili olan sp^3 tetrahedral faz hibrit azota karşılık gelmektedir. 401,2 eV'daki daha yüksek tepe noktası ise grafitik olarak adlandırılan trigonal fazın sp^2 hibrit yapısına karşılık gelmektedir. Bu iki azot

oluşumunun alan oranına bağlı olarak grafitik yapının daha baskın olduğu görülmektedir. N piridinik, genellikle grafen düzleminin kenarında ve CNT'nin son noktasında yer alır. CNT'lere azot katkılanması ile oluşan kusurlar, yüzeyin ıslanabilirliğini artırır, aktivitesini iyileştirir ve hibritin elektrokimyasal performansının artmasına katkı sağlar.



Şekil 5.8. (a) N-VACNT@MnO₂ kompozit yapının XPS tam spektrumu, yüksek çözünürlüklü (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s (e) Mn 2p spektrumları.

N-VACNT@MnO₂ XPS tam spektrumu Şekil 5.8 (a)'da verilmektedir. N-VACNT@MnO₂ için 284,6 eV'luk bağlanma enerjisine karşılık gelen daha baskın haldeki C=C bağı temsil eden pikin yanı sıra karbona bağlı C-O pikleri de yer

almaktadır (Bkz. Şekil 5.8 (b)). Aslında hem N-VACNT hem de N-VACNT@MnO₂ yapının C 1s spektrumları benzer karbon bağlarını içermektedir.

Bu N-VACNT destek yapısının MnO₂ büyümesinden sonra hala büyük ölçüde bozulmamış olduğunu doğrulamaktadır. N-VACNT@MnO₂ kompozit yapının O 1s spektrumu Şekil 5.8 (d)'de gösterilmektedir. Burada; Mn-O-Mn, Mn-OH ve H-OH kimyasal bağlarının üç tepe noktası sırasıyla 529,7 eV; 531,4 eV ve 532,2 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. O 1s spektrumu, +2 veya +3 oksidasyon durumlarında Mn iyonları içeren bileşikler için tipik bir spektrumdur (Xu vd., 2010). Ayrıca, Şekil 5.8 (e)'de N-VACNT@MnO₂ yapısına ait Mn 2p çekirdek seviyesinin XPS pikleri, sırasıyla 642,0 ve 653,7 eV'da bulunmaktadır. Burada Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} tepe noktaları arasında 11,7 eV'luk bir enerji ayrımı vardır. Şekil 5.8 (e)'de MnO₂'de Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} için XPS verileri literatür ile iyi uyum sağlamakta ve tüm MnO₂ nanoyapıları için baskın oksidasyon durumunun +4 olduğunu göstermektedir (Naderi vd., 2016; Sun vd., 2017). Gerçekte amorf MnO₂ ile kristal MnO₂ karşılaştırıldığında elektrolit iyonlarının aktif malzeme yığını içinde kolayca difuze olabilmesi nedeniyle amorf MnO₂ süperkapasitör uygulamaları için daha uygundur. Böylece yukarıda yer alan tüm sonuçlar, N-VACNT üzerinde MnO₂ nanoyaprakların başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.

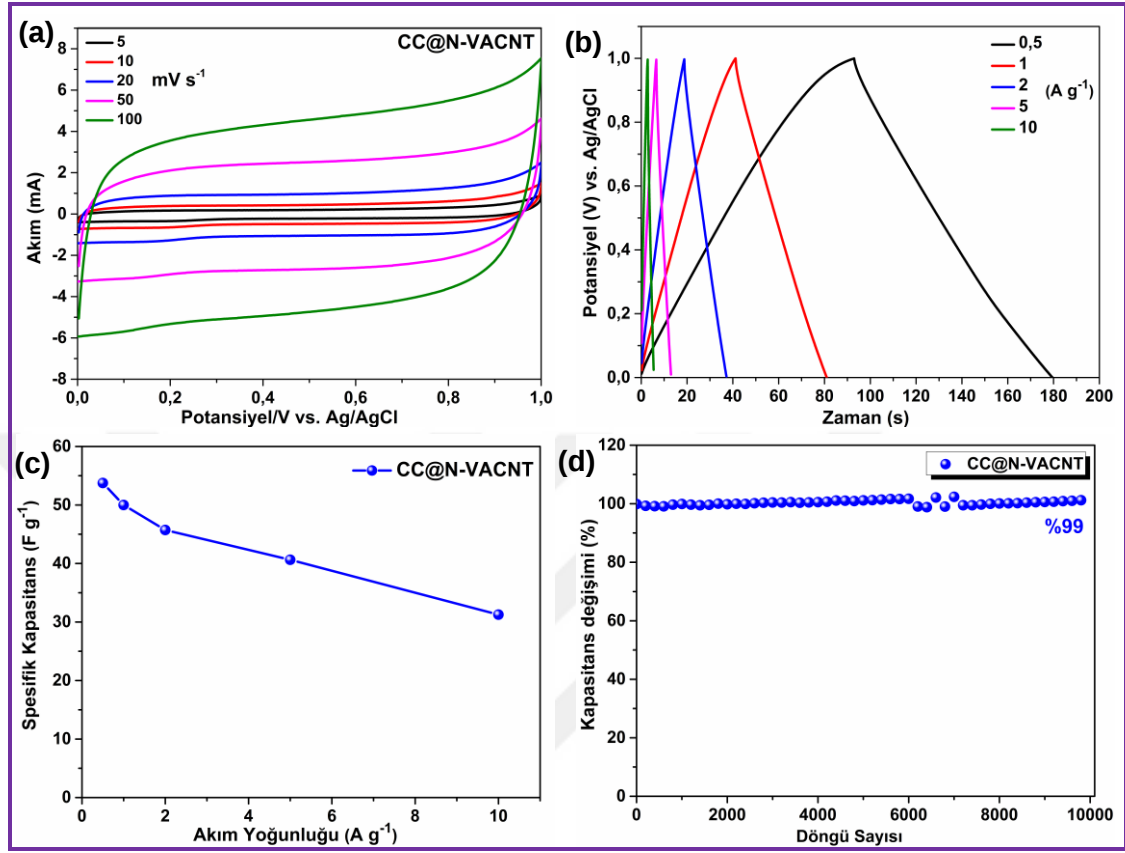
5.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Bu çalışmada, iki ve üç elektrotlu test hücrelerinde süperkapasitör elektrot malzemesi olarak CC@N-VACNT@MnO₂ hiyerarşik nanokompozit yapısının elektrokimyasal performansı araştırılmıştır.

5.2.1. Üç elektrotlu ölçüm sonuçları

CC@N-VACNT elektrotunun 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 5-100 mV s⁻¹ farklı tarama hızlarında CV eğrileri ve 0,5-10 A g⁻¹ akım yoğunluklarında GCD eğrileri sırasıyla Şekil 5.9 (a) ve (b)'de verilmiştir. CV eğrilerinde 100 mV s⁻¹ gibi yüksek tarama hızlarında bile neredeyse değişmeyen dikdörtgensel bir eğri oluşmakla birlikte GCD eğrilerinin üçgen şeklinden de anlaşılabileceği üzere bu elektrot yapısı mükemmel bir yük transferi sağlamaktadır. Eş. 7 yardımıyla 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarında

spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 53,7; 50,0; 45,7; 40,6 ve 31,2 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Bkz. Şekil 5.9 (c)).

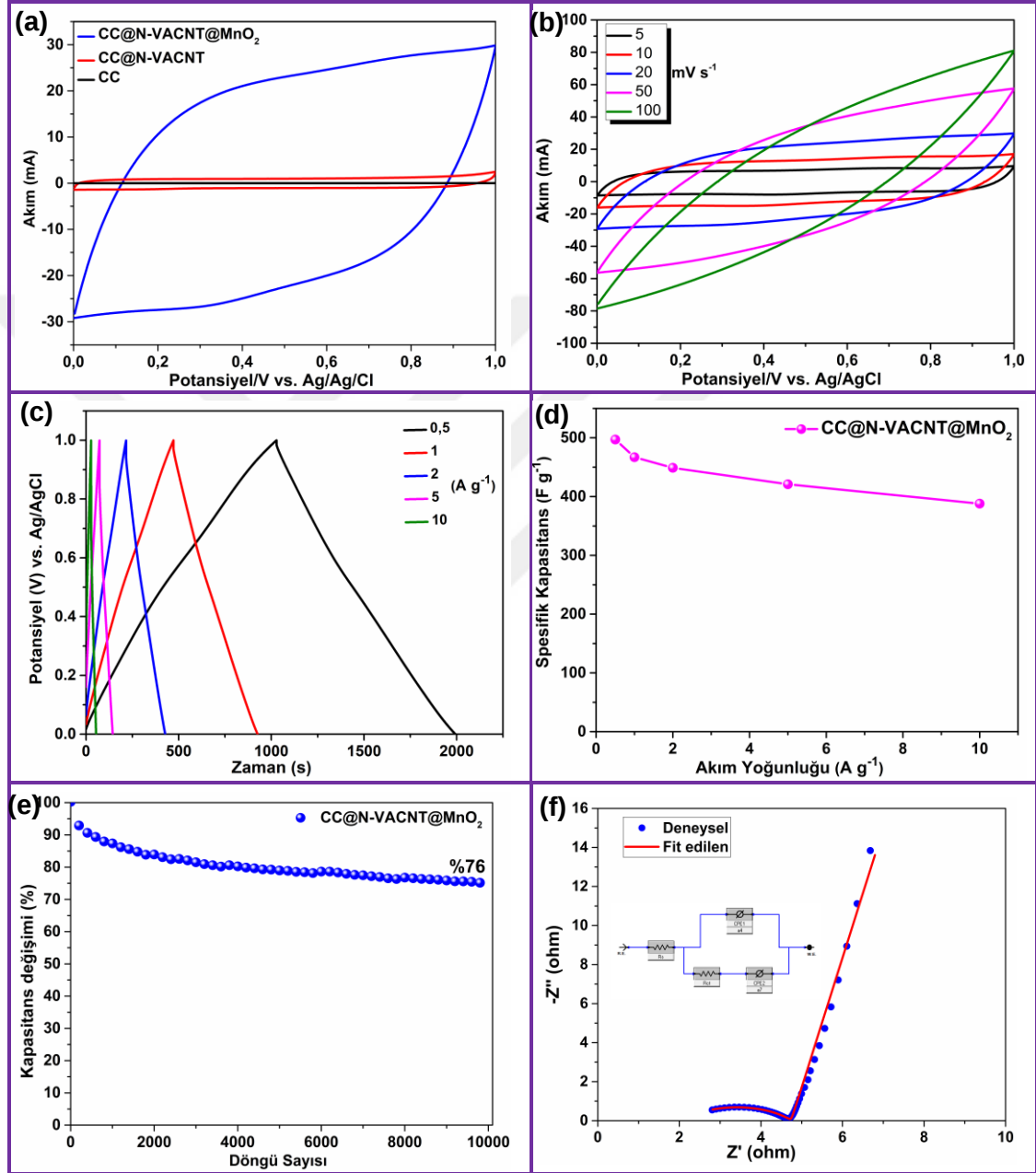


Şekil 5.9. (a) Elektrotun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, **(b)** 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri ve **(c)** spesifik kapasitansları **(d)** 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi.

N-VACNT'lerin şarj/deşarj eğrileri keskin, simetrik, üçgen görünümlü ve şarj sürelerinindeşarj süreleriyle hemen hemen eşit olması iyi bir kapasitif davranış ve küçük bir direnç gösterdiğini ortaya koymaktadır. Şekil 5.9 (d)'de 10 A g⁻¹'lık sabit akım yoğunluğunda uzun süreli döngü kararlılığı yer almaktadır. 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %99'una sahip olup mükemmel bir elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir.

Şekil 5.10 (a)'da N-VACNT ve N-VACNT@MnO₂ elektrotlarının yanı sıra alttaş malzemesi olan CC'un 20 mV s⁻¹'de alınan CV eğrileri verilmiştir. Bu CV eğrilerinden de görüleceği üzere, N-VACNT@MnO₂ elektrotunun CV döngüsünün dikdörtgen alanı, N-VACNT ve CC elektrotlarından çok daha büyüktür. Bu durum, MnO₂ nanoyapraklarının kapasitansa büyük bir katkıda bulunduğu anlamına gelmektedir.

Ayrıca bu CV eğrileri, ideal kapasitif davranış gösteren belirgin redoks tepe noktaları olmaksızın yarı dikdörtgen bir şekil vermektedir. Şekil 5.10 (b)'de N-VACNT@MnO₂ elektrotunun farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri gösterilmektedir. Bu CV eğrilerinde tarama hızı arttıkça dikdörtgensel şekil bozulmaya başlamaktadır.



Şekil 5.10. (a) CC, CC@N-VACNT ve CC@N-VACNT@MnO₂ elektrotların 20 mV s⁻¹'deki CV eğrileri, (b) CC@N-VACNT@MnO₂ elektrotunun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (c) 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (d) spesifik kapasitansları (e) 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi (f) EIS ölçümü.

N-VACNT elektrot, iyi bir CV eğrisine sahip olmasına rağmen yüzey adsorpsiyonunun neden olduğu yük depolama mekanizması ve çift tabakalı kapasitör oluşumu nedeniyle spesifik kapasitansı düşüktür. Ancak CC@N-VACNT@MnO₂ elektrot, faradayik redoks reaksiyonlarına dayalı psödokapasitif davranışından dolayı CC@N-VACNT elektrotuna kıyasla çok daha büyük bir spesifik kapasitans değeri sergilemiştir. Şekil 5.10 (c, d)'de 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 497; 466,7; 448,5; 421,2 ve 387,9 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğunun artmasıyla N-VACNT@MnO₂ elektrot yapısının spesifik kapasitansı azalmıştır. Aslında daha düşük tarama hızlarında elektrolit iyonlarının (Na⁺) yüzey üzerindeki gözeneklere hareket etmek için yeterli zamana sahip olduğu söylenebilir, bu da redoks reaksiyonlarında bir artışa yol açabilir. Ancak, akım yoğunluğu 10 A g⁻¹'a kadar artırıldığında, iyonların (Na⁺) yapı içerisine girme süresi sınırlı hale gelmekte ve bu nedenle elektrolit iyonu ile gözenek arasındaki etkileşim önemli ölçüde azalmaktadır.

MnO₂ ve N-VACNT'nin birleştirilmesiyle elde edilen nanokompozit, iki malzemenin hız yeteneği ve yüksek spesifik kapasitans gibi avantajların bir araya getirilmesini sağlamıştır. MnO₂'in kapasitif özelliklerinin yüksek olabilmesi yalnızca elektrot malzemesindeki MnO₂'in kütle oranının düşük olmasıyla elde edilebilir. Çünkü elektrot malzemesindeki MnO₂'in kütle oranı artırılırsa, daha kalın bir MnO₂ tabakası oluşur ve bu da spesifik kapasitansın azalmasına neden olabilir. Yük depolama işleminde yalnızca yüzey alanı kullanılabildiğinden MnO₂ kullanımında bu durum önemlidir. Mevcut çalışmadaki CC@N-VACNT@MnO₂ nanokompozit elektrot, literatürde yer alan çalışmalardaki CNT@MnO₂ nanokompozitlere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olmanın yanı sıra yüksek akım yoğunluklarında da yüksek kapasite kabiliyeti sergilemiştir (Bkz. Şekil 5.10 (d)). Bu çalışmadaki CC@N-VACNT@MnO₂ nanokompozit ile önceki çalışmalarda bulunanlar arasındaki temel fark, MnO₂'in katmanlı nanoyapısıdır. Çünkü bu çalışmada, doğrudan N-VACNT yüzeyinde birbirine bağlı nanoyapraklardan oluşan oldukça gözenekli MnO₂ yapısı sentezlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda kübik ve ince film nanokristallerden oluşan yoğun MnO₂ tabakaları yer almıştır. Ortaya çıkan bu süperkapasitif davranış ancak benzersiz morfolojisiyle açıklanabilir. İlk olarak, her MnO₂ nanotabaka doğrudan N-VACNT yüzeyinde büyütülmüştür. Bu durumda N-VACNT'ler, MnO₂ için elektronik iletkenliği büyük ölçüde artıran üç boyutlu bir akım toplayıcıyı görevi görmüştür. Buna ek olarak azot ile

katkılama, nanotüplere psödokapasitif davranış kazandırmakta ve katkılama sonucu oluşan kusurlar N-VACNT'lerin yüzeylerinde MnO_2 nanoyaprakların büyümesini kolaylaştıran fonksiyonel gruplar olarak davranmaktadır. İkincisi hem iyonların hem de elektronların MnO_2 'ye transferini iyileştirmek için MnO_2 nanoyapraklar yüzey alanını artırmaktadır. Bu durum, elektrot malzemesinin yüksek oranda kullanılmasını, yüksek spesifik kapasitans ve iyi kapasite kabiliyeti sergilemesini sağlamaktadır. Üçüncüsü ise MnO_2 nanoyaprakların oldukça gözenekli yapısı, elektrot malzemesine elektrolit girişini kolaylaştıran ve elektrot malzemesinin iyonik iletkenliğini artıran MnO_2 'nin iç yüzeylerine olan elektrolit difüzyon mesafesini azaltabilmektedir.

CC@N-VACNT@ MnO_2 nanokompozit elektrotun bu benzersiz yapısı, yalnızca geniş bir spesifik yüzey sağlamakla kalmamakta aynı zamanda hızlı elektron ve iyon aktarımı sağlayarak en iyi elektrokimyasal kapasitif performansı sunmaktadır. Ayrıca Şekil 5.10 (e)'de bu nanokompozit elektrotun 10 A g^{-1} 'lık sabit akım yoğunluğunda uzun süreli döngü kararlılığı yer almaktadır. Burada görüldüğü üzere bu elektrot 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %76'sına sahip olup mükemmel bir elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir.

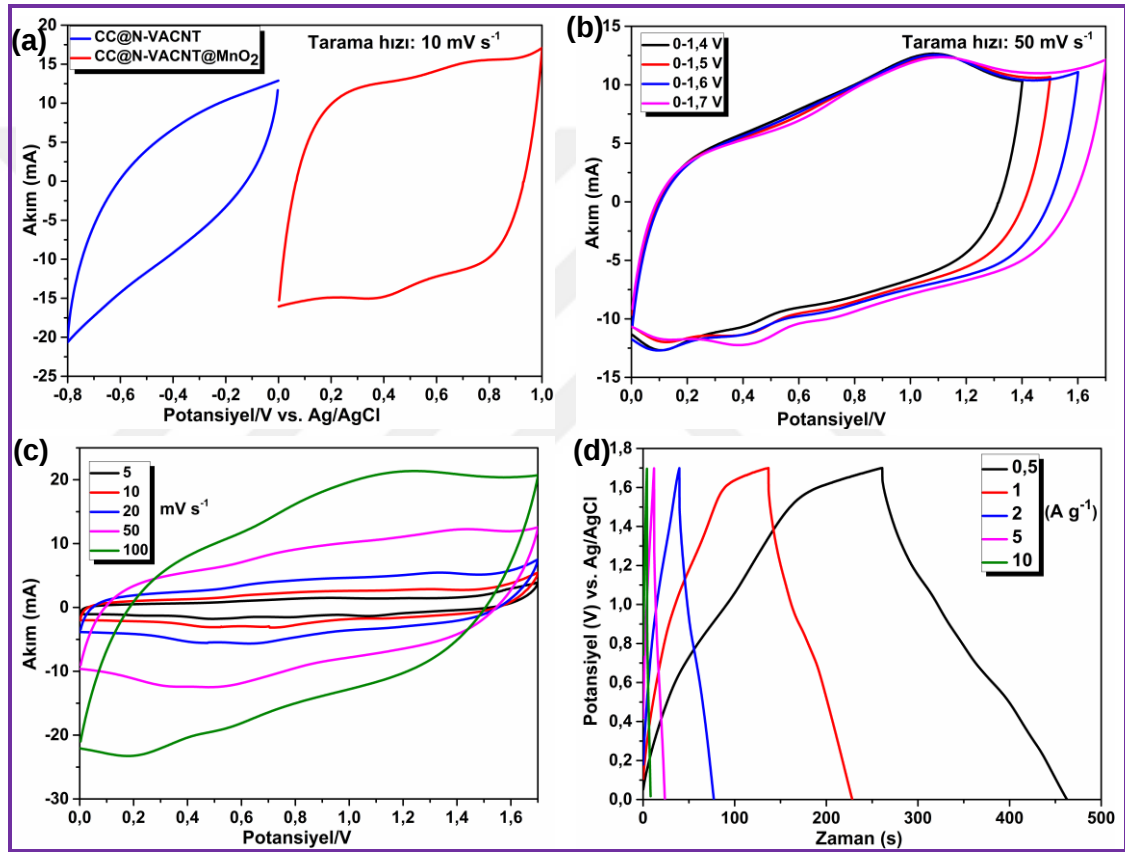
Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin kapasitif performanslarını ve empedanslarını incelemek için EIS analizinin önemli bir yöntem olduğu bilinmektedir. Şekil 5.10 (f)'de CC@N-VACNT@ MnO_2 elektrotu için Nyquist eğrisi verilmektedir. Elektrot için büyük bir yarı dairenin gözlemlenmesi, faradayik yük transfer direncinin (R_{ct}) varlığının bir göstergesidir. Nyquist eğrisi dikeye yakındır, bu da elektrotların elektrokimyasal davranışlarının ideal bir kapasitöre benzer olduğu anlamına gelmektedir. Bu eğriden eşdeğer seri direnç $2,07 \Omega$ ve yük transfer direnci $2,6 \Omega$ olarak bulunmuştur. Bu değerler, N-VACNT ve MnO_2 arasındaki ara yüzeyde iyi elektriksel iletkenlik sayesinde iyi elektron taşınımının bir kanıtıdır.

5.2.2. Asimetrik iki elektrotlu ölçüm sonuçları

CC@N-VACNT@ MnO_2 nanokompozit elektrotun enerji ve güç yoğunluklarını hesaplayabilmek için asimetrik süperkapasitör yapısı oluşturulmuştur. Bu yapıda negatif elektrot olarak CC@N-VACNT kullanılmıştır. Asimetrik CC@N-VACNT//CC@N-VACNT@ MnO_2 süperkapasitör $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisi kullanılarak iki elektrotlu test

hücresinde bir araya getirilmiştir. Elektrotların temasını önlemek için separatör olarak da Celgard 3501 malzemesi kullanılmıştır.

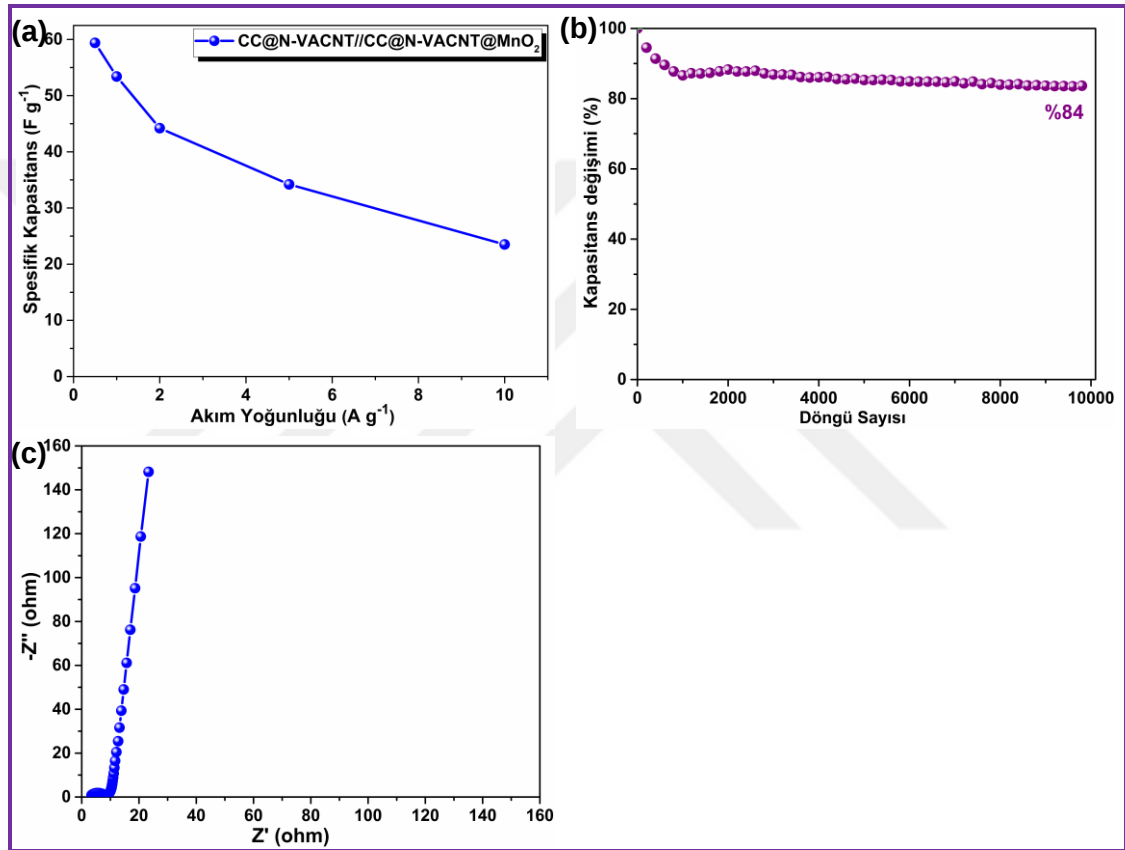
Şekil 5.11 (a)'da pozitif ve negatif elektrotların 20 mV s^{-1} de CV eğrileri yer almaktadır. Şekil 5.11 (b)'de ise asimetrik hücrenin farklı potansiyel aralıklarındaki (0-1,4; 0-1,5; 0-1,6; 0-1,7 V) CV ölçümleri verilmektedir. Şekil 5.11 (c)'de asimetrik süperkapasitörün farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri yer almaktadır. Tarama hızı arttıkça eğri alanının arttığı ancak dikdörtgen kenarlarında küçük değişikliklerin olduğu görülmüştür.



Şekil 5.11. (a) Negatif ve pozitif elektrotun 10 mV s^{-1} 'deki CV eğrileri, **(b)** 50 mV s^{-1} 'de tarama hızında alınan farklı potansiyel aralıklarındaki CV eğrileri **(c)** 0-1,7 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, **(d)** 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g^{-1} akım yoğunluklarında alınan GCD eğrileri.

Bu durum asimetrik yapıdaki bu süperkapasitörün iyi bir tersinirliğe sahip olmasının yanı sıra tüm hücrenin de iyi bir kapasite kabiliyeti gösterdiğini ortaya koymaktadır. Asimetrik süperkapasitörün spesifik kapasitansı, pozitif (3,2 mg) ve negatif (0,8 mg) elektrotlardaki malzeme miktarı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Şekil 5.11 (d)'de farklı akım yoğunluklarında alınan GCD eğrileri verilmiştir. 0,5; 1; 2; 5 ve 10 A g^{-1} akım

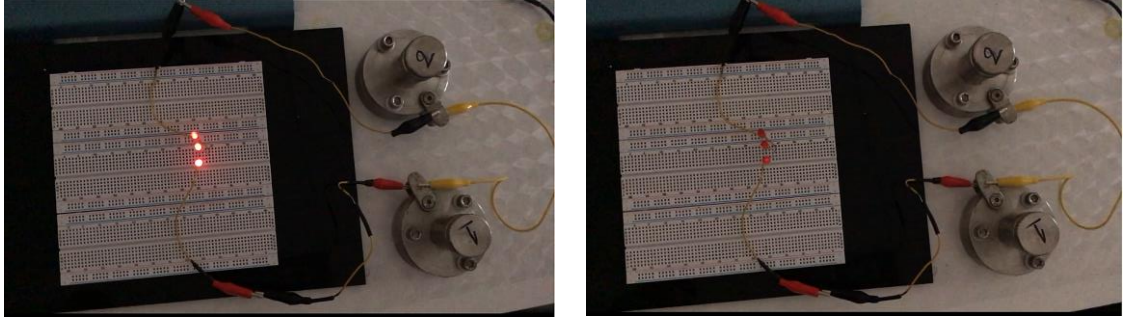
yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 59,4; 53,4; 44,2; 34,2 ve 23,5 $F g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Bkz. Şekil 5.12 (a)). Burada kapasitif performans, şarj-deşarj akımının artmasıyla azalmaktadır. Bunun nedeni, elektrolit iyonları ile elektrot yüzeyi arasında reaksiyon süresinin yeterli olmadığı, yüksek akım yoğunluklarında iyonların hızlı taşınmasından kaynaklanan yavaş redoks reaksiyonlarıdır. Çünkü birnessite-tipi MnO_2 , Na^+ 'nın uzun menzilli interkalasyonu/deinterkalasyonu sırasında kararlı olan çok katmanlı bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.12. (a) 0,5; 1; 2; 5 ve $10 A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitanslar **(b)** $10 A g^{-1}$ akım yoğunluğunda 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi, **(c)** EIS ölçümü.

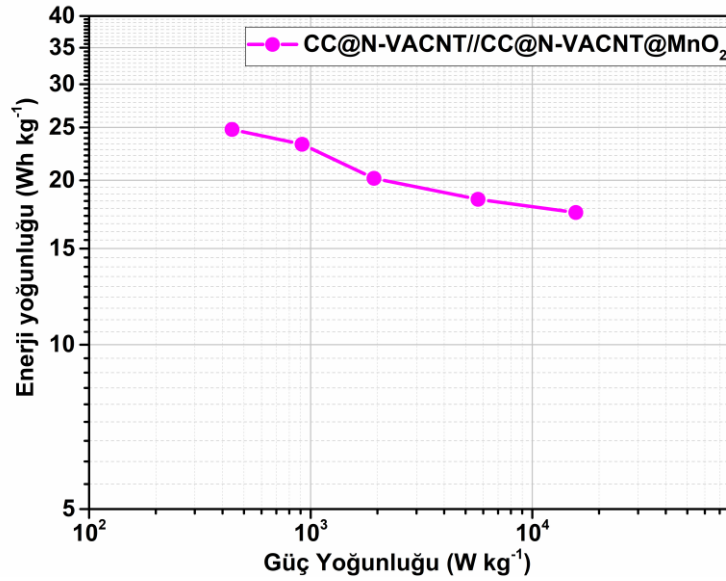
Asimetrik süperkapasitörün döngü performansı Şekil 5.12 (b)'de gösterilmektedir. 0 ile 1,7 V potansiyel aralığında $10 A g^{-1}$ şarj-deşarj akım yoğunluğunda 10.000 döngüden sonra tüm hücre için kapasitans kaybı %16 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar asimetrik süperkapasitörün iyi döngü kararlılığı sergilediğini ortaya koymuştur.

Şekil 5.13 (a)'da iki adet seri bağlı süperkapasitör şarj edilmiştir. Üç adet paralel bağlı kırmızı Led lamba şarj edilen süperkapasitörlere bağlanmıştır. Led lambaların yaklaşık $t=180$ s sonraki durumu da Şekil 5.13 (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13. İki adet seri bağlı süperkapasitör ile üç adet paralel bağlı Led lambanın yakılması (a) $t=0$ s, (b) $t=180$ s.

Ayrıca Şekil 5.14'te gösterildiği üzere bu asimetrik süperkapasitör yapısı $24,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'lık enerji yoğunluğu ve $15,7 \text{ kW kg}^{-1}$ 'lık güç yoğunluğu sergilemiştir.



Şekil 5.14. Asimetrik süperkapasitör yapısının enerji ve güç yoğunluğu (Ragone grafiği)

6. SONUÇLAR

CC@N-VACNT@MnO₂ nanokompozit elektrot yapısının üretimi 3 farklı deney basamağından meydana gelmiştir.

- CC alttaş malzemesi üzerine saçtırma sisteminde yaklaşık 30 nm Al₂O₃ tabakası büyütülmüştür. Bu Al₂O₃ tabakasının CNT'lerin düşey doğrultuda büyümelerinde etkisi olmuştur. Çünkü Al₂O₃ tabakası olmaksızın CNT'lerin CC alttaş üzerine büyümesi gerçekleşmemektedir. FESEM ve EDS analizlerinde bu Al₂O₃ tabakasının CC üzerine homojen olarak büyüdüğü gösterilmiştir.
- Azot atomlarının karbon yapısına katkılanması, malzemelerin süperkapasitör davranışını iyileştirebilmektedir. Bu katkılanan heteroatomlar yapının ıslanabilirliğini artırmakta, böylece mikrogözenekler içerisinde elektrolit iyonlarının hızlı taşınmasını da kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle VA-CNT'lerin büyütülmesi esnasında FCCVD yöntemi ile azot atomları katkılanmış, yapısal ve morfolik analizler ile bu durum doğrulanmıştır.
- Üç elektrotlu hücrede alınan GCD ölçümlerinde CC@N-VACNT elektrotunun spesifik kapasitans değeri 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 53,7 F g⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %99'unu koruyarak mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir.
- MnO₂ nanoyaprakçıklar hidrotermal yöntem ile bu N-VACNT'ler üzerine büyütülmüştür. N-VACNT üzerine iyi büyüyen MnO₂ nanoyapraklar ile 3D nanokompozit CC@N-VACNT@MnO₂ elektrot yapısı elde edilmiştir. FESEM, Raman, XRD, EDS ve XPS analizleri ile bu nanokompozit elektrot yapısı doğrulanmıştır.
- Üç elektrotlu hücrede 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde CC@N-VACNT@MnO₂ nanokompozit elektrot için 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki spesifik

kapasitans değeri 497 F g^{-1} olarak elde edilmiştir. 10 A g^{-1} akım yoğunluğunda alınan 10.000 şarj/deşarj döngüsünden sonra bile bu elektrot başlangıçtaki kapasitansının %76'sını koruyarak iyi bir kararlılık sergilemiştir.

- İki elektrotlu test hücresinde asimetrik süperkapasitör yapıda CC@N-VACNT negatif elektrot ve CC@N-VACNT@MnO₂ pozitif elektrot bir araya getirilmiştir. 1,7 V potansiyel aralığında 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda spesifik kapasitans $59,4 \text{ F g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu asimetrik süperkapasitörün 10.000 döngü sonundaki kapasitans değeri %84 olarak elde edilmiştir.
- Yüksek spesifik yüzey alanına sahip CC@N-VACNT@MnO₂ hiyerarşik nanokompozit yapının, enerji depolama uygulamaları için kullanılabileceği öngörülmüştür (Bkz. Tablo 6.1).

Tablo 6.1. Bazı elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans, döngü kararlılığı ve enerji yoğunluğu gibi değerleri.

Elektrot Malzemeleri	Spesifik Kapasitans (F g^{-1}) / Akım Yoğunluğu (A g^{-1})	Döngü Kararlılığı	Enerji Yoğunluğu (Wh kg^{-1})	Ref.
(VA-MWCNT)	$6,5 \text{ F g}^{-1}$	--	--	Nonomura vd., 2018
N500-VA-MWCNT	$12,0 \text{ F g}^{-1}$	--	--	Nonomura vd., 2018
PU-NCNT/MnO ₂	$32,8 \text{ F g}^{-1} / 1 \text{ A g}^{-1}$	1000 döngü sonrası %80,5	14,76	Li vd., 2017
N-DWCNT	$51,29 \text{ F g}^{-1} / 0,125 \text{ A g}^{-1}$	--	--	Thirumal vd., 2016
VACNTs/CNFs	$213,6 \text{ F g}^{-1} / 10 \text{ mV/s}$	20.000 döngü sonrası %97	98,8	Qiu vd., 2015
f-MWCNT	$235 \text{ F g}^{-1} / 5 \text{ mV/s}$	5000 döngü sonrası %90	16,2	Ujjain vd., 2016
N-CNTs@MnO ₂	$219 \text{ F g}^{-1} / 1 \text{ A g}^{-1}$	1000 döngü sonrası %86,7	--	Qu vd., 2018
N-CNTs/MnO ₂	$245,5 \text{ F g}^{-1} / 0,5 \text{ A g}^{-1}$	5000 döngü sonrası ~%91.6	20,9	Zhu vd., 2018
Co ₃ Se ₄ /N-CNT	$114 \text{ F g}^{-1} / 10 \text{ mA cm}^{-2}$	5000 döngü sonrası %96	--	Bose vd., 2018
N-CNT/NiCo ₂ O ₄	$1472 \text{ F g}^{-1} / 1 \text{ A g}^{-1}$	3000 döngü sonrası %99	--	Wu vd., 2015
CC@N-VACNT	$54 \text{ F g}^{-1} / 0,5 \text{ A g}^{-1}$	10000 döngü sonrası %99	-	Bu çalışma
CC@N-VACNT@MnO ₂	$497 \text{ F g}^{-1} / 0,5 \text{ A g}^{-1}$	10000 döngü sonrası %76	24,7	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- Audier, M., Oberlin, A., & Coulon, M. (1981) "Crystallographic orientations of catalytic particles in filamentous carbon; Case of simple conical particles", ***Journal of Crystal Growth***, 55(3), 549-556.
- Azman, N. H. N., Mamat@ Mat Nazir, M. S., Ngee, L. H., & Sulaiman, Y. (2018) "Graphene-based ternary composites for supercapacitors", ***International Journal of Energy Research***, 42(6), 2104-2116.
- Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S., & Waite, R. J. (1972) "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", ***Journal of catalysis***, 26(1), 51-62.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014) "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors", ***Advanced materials***, 26(14), 2219-2251.
- Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., & Aurbach, D. (2017) "Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. ***Journal of Materials Chemistry A***, 5(25), 12653-12672.
- Bose, R., Patil, B., Jothi, V. R., Kim, T. H., Arunkumar, P., Ahn, H., & Yi, S. C. (2018). Co₃Se₄ nanosheets embedded on N-CNT as an efficient electroactive material for hydrogen evolution and supercapacitor applications", ***Journal of industrial and engineering chemistry***, 65, 62-71.
- Budak, Ö. (2020) "Analyzing various parameters on supercapacitor performance", (***Master's thesis, MARMARA UNIVERSITY***).
- Bulusheva, L. G., Fedorovskaya, E. O., Kurennya, A. G., & Okotrub, A. V. (2013) "Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays", ***physica status solidi*** (b), 250(12), 2586-2591.
- Bulusheva, L. G., Okotrub, A. V., Kinloch, I. A., Asanov, I. P., Kurennya, A. G., Kudashov, A. G., ... & Song, H. (2008) "Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes", ***physica status solidi*** (b), 245(10), 1971-1974.
- Burke, A. (2007) "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors", ***Electrochimica Acta***, 53(3), 1083-1091.
- Cancado, L. G., Pimenta, M. A., Neves, B. R. A., Dantas, M. S. S., & Jorio, A. (2004). "Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges". ***Physical review letters***, 93(24), 247401.
- Cao, H., Zhou, X., Qin, Z., & Liu, Z. (2013) "Low-temperature preparation of nitrogen-doped graphene for supercapacitors", ***Carbon***, 56, 218-223.
- Chen, D. R., Chitranshi, M., Schulz, M., & Shanov, V. (2019) "A Review of Three Major Factors Controlling Carbon Nanotubes Synthesis from the Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition", ***Nano Life***, 9(04), 1930002.

- Chen, L., Zhang, M., Yang, X., Li, W., Zheng, J., Gan, W., & Xu, J. (2017) "Sandwich-structured MnO₂@N-doped Carbon@MnO₂ nanotubes for high-performance supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3339-3347.
- Cheng, T., Yu, B., Cao, L., Tan, H., Li, X., Zheng, X., ... & Bai, J. (2017) "Synthesis and loading-dependent characteristics of nitrogen-doped graphene foam/carbon nanotube/manganese oxide ternary composite electrodes for high performance supercapacitors", *Journal of colloid and interface science*, 501, 1-10.
- Choudhary, V., Singh, B. P., & Mathur, R. B. (2013) "Carbon nanotubes and their composites", *Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites*, (9), 193-222.
- Colomer, J. F., Ruelle, B., Moreau, N., Lucas, S., Snyders, R., Godfroid, T., ... & Bittencourt, C. (2011). "Vertically aligned carbon nanotubes: Synthesis and atomic oxygen functionalization". *Surface and Coatings Technology*, 205, S592-S596.
- Conroy, D., Moisala, A., Cardoso, S., Windle, A., & Davidson, J. (2010) "Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up", *Chemical engineering science*, 65(10), 2965-2977.
- Conway, B. E. (2013) "Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications", *Springer Science & Business Media*.
- Curl, R. F. (2005). "Richard E. Smalley (1943–2005)". *Nature*, 438(7071), 1094-1094.
- Das, R., Shahnavaz, Z., Ali, M. E., Islam, M. M., & Abd Hamid, S. B. (2016) "Can we optimize arc discharge and laser ablation for well-controlled carbon nanotube synthesis? " *Nanoscale research letters*", 11(1), 1-23.
- Dubal, D. P., Wu, Y. P., & Holze, R. (2016). Supercapacitors: from the Leyden jar to electric busses. " *ChemTexts*", 2(3), 1-19.
- Ewels, C. P., & Glerup, M. (2005) "Nitrogen doping in carbon nanotubes", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(9), 1345-1363.
- Fan, W., Miao, Y. E., Huang, Y., Tjiu, W. W., & Liu, T. (2015) "Flexible free-standing 3D porous N-doped graphene–carbon nanotube hybrid paper for high-performance supercapacitors", *RSC advances*, 5(12), 9228-9236.
- Fernandez, J. A., Arulepp, M., Leis, J., Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2008) "EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes", *Electrochimica Acta*, 53(24), 7111-7116.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K. (2006). "Raman spectrum of graphene and graphene layers". *Physical review letters*, 97(18), 187401.
- Frackowiak, E. (2013) "Electrode materials with pseudocapacitive properties", Edited by Francois Béguin and Elzbieta Frackowiak, **CRC CPress, Taylor & François Group**.

- Frackowiak, E., & Beguin, F. (2001) "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", **Carbon**, 39(6), 937-950.
- Gao, Y., Chen, S., Cao, D., Wang, G., & Yin, J. (2010) "Electrochemical capacitance of Co₃O₄ nanowire arrays supported on nickel foam", **Journal of Power Sources**, 195(6), 1757-1760.
- Goel, A., & Kumar, M. (2020) "Supercapacitors as Energy Storing Device: A Review", **European Journal of Molecular & Clinical Medicine**, 7(7), 3586-3594.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016) "Review on supercapacitors: Technologies and materials", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 58, 1189-1206.
- Guan, C., Qian, X., Wang, X., Cao, Y., Zhang, Q., Li, A., & Wang, J. (2015) "Atomic layer deposition of Co₃O₄ on carbon nanotubes/carbon cloth for high-capacitance and ultrastable supercapacitor electrode", **Nanotechnology**, 26(9), 094001.
- Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006) "Supercapacitors: A brief overview", **The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA**, 1-34.
- Ionescu, M. I., Zhang, Y., Li, R., Sun, X., Abou-Rachid, H., & Lussier, L. S. (2011) "Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: parametric studies", **Applied surface science**, 257(15), 6843-6849.
- Jagadeesan, A. K., Thangavelu, K., & Dhananjeyan, V. (2020) "Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications", **21st Century Surface Science**, 27.
- Jin, Y., Meng, Y., Fan, W., Lu, H., Liu, T., & Wu, S. (2019) "Free-standing macro-porous nitrogen doped graphene film for high energy density supercapacitor", **Electrochimica Acta**, 318, 865-874.
- John, A. R., & Arumugam, P. (2015) "Open ended nitrogen-doped carbon nanotubes for the electrochemical storage of energy in a supercapacitor electrode", **Journal of Power Sources**, 277, 387-392.
- Journet, C., & Bernier, P. (1998) "Production of carbon nanotubes", **Applied physics A: Materials science & processing**, 67(1).
- Khaligh, A., & Li, Z. (2010) "Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art", **IEEE transactions on Vehicular Technology**, 59(6), 2806-2814.
- Kim, B., Chung, H., & Kim, W. (2012) "High-performance supercapacitors based on vertically aligned carbon nanotubes and nonaqueous electrolytes", **Nanotechnology**, 23(15), 155401.
- Kinoshita, T., Karita, M., Nakano, T., & Inoue, Y. (2019) "Two step floating catalyst chemical vapor deposition including in situ fabrication of catalyst nanoparticles

- and carbon nanotube forest growth with low impurity level", *Carbon*, 144, 152-160.
- Kocabas, C. (2013) "Düzenli Karbon Nanotüp Dizilerinin Sentezlenmesi", *Optik Karakterizasyonu Ince Film Elektronik Uygulamaları*.
- Kötz, R., & Carlen, M. J. E. A. (2000) "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochimica acta*, 45(15-16), 2483-2498.
- Kumar, M. (2011) "Carbon nanotube synthesis and growth mechanism", *Carbon nanotubes-synthesis, characterization, applications*, 147-170.
- Kumar, M., & Ando, Y. (2005) "Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support ", *Carbon*, 43(3), 533-540.
- Kumar, M., & Ando, Y. (2010) "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- Lee, G., Cheng, Y., Varanasi, C. V., & Liu, J. (2014) "Influence of the nickel oxide nanostructure morphology on the effectiveness of reduced graphene oxide coating in supercapacitor electrodes", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(5), 2281-2286.
- Li, C., Hu, Y., Yu, M., Wang, Z., Zhao, W., Liu, P., ... & Lu, X. (2014) "Nitrogen doped graphene paper as a highly conductive, and light-weight substrate for flexible supercapacitors", *RSC advances*, 4(94), 51878-51883.
- Li, G. X., Hou, P. X., Luan, J., Li, J. C., Li, X., Wang, H., ... & Cheng, H. M. (2018) "A MnO₂ nanosheet/single-wall carbon nanotube hybrid fiber for wearable solid-state supercapacitors", *Carbon*, 140, 634-643.
- Li, K., Li, H., Li, M., Li, C., Su, L., Qian, L., & Yang, B. (2019) "Carbon-nanotube@graphene core-shell nanostructures as active material in flexible symmetrical supercapacitors", *Composites Science and Technology*, 175, 92-99.
- Li, M., Chen, Q., & Zhan, H. (2017) "Ultrathin manganese dioxide nanosheets grown on partially unzipped nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 236-243.
- Liu, F., Xu, R., Hu, Z., Ye, S., Zeng, S., Yao, Y., ... & Yu, Y. (2019). "Regulating lithium nucleation via CNTs modifying carbon cloth film for stable Li metal anode". *Small*, 15(5), 1803734.
- Liu, N., Fang, G., Zeng, W., Zhou, H., Long, H., & Zhao, X. (2012) "Enhanced field emission from three-dimensional patterned carbon nanotube arrays grown on flexible carbon cloth", *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3478-3484.
- Liu, R., & Lee, S. B. (2008) "MnO₂/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage", *Journal of the American Chemical Society*, 130(10), 2942-2943.
- Liu, X. Y., Gong, T. C., Zhang, J., Ji, J., Huo, W. C., Cao, T., ... & Liu, Y. (2019) "Engineering hydrogenated manganese dioxide nanostructures for high-

- performance supercapacitors", *Journal of colloid and interface science*, 537, 661-670.
- Liu, Y. Z., Li, Y. F., Su, F. Y., Xie, L. J., Kong, Q. Q., Li, X. M., ... & Chen, C. M. (2016) "Easy one-step synthesis of N-doped graphene for supercapacitors", *Energy Storage Materials*, 2, 69-75.
- Lu, Y. F., Lo, S. T., Lin, J. C., Zhang, W., Lu, J. Y., Liu, F. H., ... & Li, L. J. (2013) "Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport", *ACS nano*, 7(8), 6522-6532.
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., & Clarke, J. (2015) "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation", *Applied energy*, 137, 511-536.
- Macdonald, D. D. (2006) "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1376-1388.
- 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.
- Naderi, H. R., Norouzi, P., & Ganjali, M. R. (2016) "Electrochemical study of a novel high performance supercapacitor based on MnO₂/nitrogen-doped graphene nanocomposite" *Applied Surface Science*, 366, 552-560.
- Niu, Z., Zhou, W., Chen, J., Feng, G., Li, H., Ma, W., ... & Xie, S. (2011) "Compact-designed supercapacitors using free-standing single-walled carbon nanotube films", *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1440-1446.
- Nonomura, R., Itoh, T., Sato, Y., Yokoyama, K., Yamamoto, M., Nishida, T., ... & Tohji, K. (2018) "Electrochemical capacitors using nitrogen-doped vertically aligned multi-walled carbon nanotube electrodes prepared by defluorination", *Carbon*, 132, 539-547.
- Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976) "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *Journal of crystal growth*, 32(3), 335-349.
- Ou, X., Li, Q., Xu, D., Guo, J., & Yan, F. (2018) "In Situ Growth of MnO₂ Nanosheets on N-Doped Carbon Nanotubes Derived from Polypyrrole Tubes for Supercapacitors", *Chemistry—An Asian Journal*, 13(5), 545-551.
- Pan, H., Li, J., & Feng, Y. (2010) "Carbon nanotubes for supercapacitor", *Nanoscale research letters*, 5(3), 654-668.
- Pottathara, Y. B. (2017) "Graphene based Composites with Cellulose Nanofibrils for Energy storage applications", (*Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud*).
- Qiu, Y., Li, G., Hou, Y., Pan, Z., Li, H., Li, W., ... & Zhang, Y. (2015) "Vertically aligned carbon nanotubes on carbon nanofibers: a hierarchical three-dimensional carbon nanostructure for high-energy flexible supercapacitors", *Chemistry of Materials*, 27(4), 1194-1200.

- Rafique, I., Kausar, A., Anwar, Z., & Muhammad, B. (2016). "Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: A review". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(3), 312-333.
- Ramesh, S., Vikraman, D., Karuppasamy, K., Yadav, H. M., Sivasamy, A., Kim, H. S., ... & Kim, H. S. (2019) "Controlled synthesis of SnO₂@NiCo₂O₄/nitrogen doped multiwalled carbon nanotube hybrids as an active electrode material for supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, 794, 186-194.
- Randviir, E. P., & Banks, C. E. (2013) "Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications", *Analytical Methods*, 5(5), 1098-1115.
- 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.
- Rolison, D. R., Long, J. W., Lytle, J. C., Fischer, A. E., Rhodes, C. P., McEvoy, T. M., ... & Lubers, A. M. (2009). "Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion". *Chemical Society Reviews*, 38(1), 226-252.
- Shi, X., Li, Y., Chen, R., Ni, H., Zhan, W., Zhang, B., ... & Dong, S. (2018) "Defective carbon nanotube forest grown on stainless steel encapsulated in MnO₂ nanosheets for supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 278, 61-71.
- Shukrullah, S., Mohamed, N. M., Shaharun, M. S., & Naz, M. Y. (2017) "Study of surface defects and crystallinity of MWCNTs growth in FCCVD", *Science and Engineering of Composite Materials*, 24(6), 845-851.
- Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014). "Where do batteries end and supercapacitors begin? ". *Science*, 343(6176), 1210-1211.
- Sisto, T. J., Zakharov, L. N., White, B. M., & Jasti, R. (2016) "Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for CNT growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements", *Chemical science*, 7(6), 3681-3688.
- Stoller, M. D., & Ruoff, R. S. (2010) "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors", *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1294-1301.
- Sui, Z. Y., Meng, Y. N., Xiao, P. W., Zhao, Z. Q., Wei, Z. X., & Han, B. H. (2015) "Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents", *ACS applied materials & interfaces*, 7(3), 1431-1438.
- Sun, P., Yi, H., Peng, T., Jing, Y., Wang, R., Wang, H., & Wang, X. (2017) "Ultrathin MnO₂ nanoflakes deposited on carbon nanotube networks for symmetrical supercapacitors with enhanced performance", *Journal of Power Sources*, 341, 27-35.
- Tessonnier, J. P., & Su, D. S. (2011) "Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review", *ChemSusChem*, 4(7), 824-847.
- Thirumal, V., Pandurangan, A., Jayavel, R., Krishnamoorthi, S. R., & Ilangovan, R. (2016) "Synthesis of nitrogen doped coiled double walled carbon nanotubes by

- chemical vapor deposition method for supercapacitor applications", *Current Applied Physics*, 16(8), 816-825.
- Tibbetts, G. G. (1984) "Why are carbon filaments tubular?", *Journal of crystal growth*, 66(3), 632-638.
- Ujjain, S. K., Ahuja, P., Bhatia, R., & Attri, P. (2016) "Printable multi-walled carbon nanotubes thin film for high performance all solid state flexible supercapacitors", *Materials Research Bulletin*, 83, 167-171.
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012) "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors" *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
- Wang, H., Yi, H., Chen, X., & Wang, X. (2014) "Asymmetric supercapacitors based on nano-architected nickel oxide/graphene foam and hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanotubes with ultrahigh-rate performance" *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9), 3223-3230.
- Wang, S., Zhu, J., Shao, Y., Li, W., Wu, Y., Zhang, L., & Hao, X. (2017) "Three-dimensional MoS₂@CNT/RGO network composites for high-performance flexible supercapacitors", *Chemistry—A European Journal*, 23(14), 3438-3446.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., & Yu, G. (2009) "Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties", *Nano Letters*, 9(5), 1752-1758.
- Wiggins-Camacho, J. D., & Stevenson, K. J. (2009) "Effect of nitrogen concentration on capacitance, density of states, electronic conductivity, and morphology of N-doped carbon nanotube electrodes", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), 19082-19090.
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004) "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chemical reviews*, 104(10), 4245-4270.
- Wu, J., Guo, P., Mi, R., Liu, X., Zhang, H., Mei, J., ... & Liu, L. M. (2015) "Ultrathin NiCo₂O₄ nanosheets grown on three-dimensional interwoven nitrogen-doped carbon nanotubes as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29), 15331-15338.
- Xu, B., Wu, F., Chen, R., Cao, G., Chen, S., & Yang, Y. (2010) "Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte", *Journal of Power Sources*, 195(7), 2118-2124.
- Xu, E., Wei, J., Wang, K., Li, Z., Gui, X., Jia, Y., ... & Wu, D. (2010). "Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration". *Carbon*, 48(11), 3097-3102.
- Yaglioglu, O., Cao, A., Hart, A. J., Martens, R., & Slocum, A. H. (2012) "Wide range control of microstructure and mechanical properties of carbon nanotube forests: a comparison between fixed and floating catalyst CVD techniques", *Advanced Functional Materials*, 22(23), 5028-5037.

- Yan, J., Wang, Q., Wei, T., & Fan, Z. (2014) "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities", *Advanced Energy Materials*, 4(4), 1300816.
- Yan, X. L., Li, H. F., Wang, C., Jiang, B. B., Hu, H. Y., Xie, N., ... & Dai, G. P. (2018) "Melamine as a single source for fabrication of mesoscopic 3D composites of N-doped carbon nanotubes on graphene", *RSC advances*, 8(22), 12157-12164.
- Yang, Y., Niu, H., Qin, F., Guo, Z., Wang, J., Ni, G., ... & Shen, W. (2020). "MnO₂ doped carbon nanosheets prepared from coal tar pitch for advanced asymmetric supercapacitor". *Electrochimica Acta*, 354, 136667.
- Yang, X., Yuan, L., Peterson, V. K., Minett, A. I., Yin, Y., & Harris, A. T. (2012) "Facile preparation of free-standing carbon nanotube arrays produced using two-step floating-ferrocene chemical vapor deposition" *ACS applied materials & interfaces*, 4(3), 1417-1422.
- Yesilbag, Y. O., Yesilbag, F. N. T., Huseyin, A., Tuzluca, M., Ismail, I., & Ertugrul, M. (2021) "Synthesis and characterization of graphene/carbon nanotube hybrid: effects of Ni catalyst thickness and H₂ flow rate on growth and morphological structure", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(6), 7943-7955.
- Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2013) "Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications" (p. 383), *Taylor & Francis*.
- Yu, L., Wang, G., Wan, G., Wang, G., Lin, S., Li, X., ... & Xiang, Y. (2016). "Highly effective synthesis of NiO/CNT nanohybrids by atomic layer deposition for high-rate and long-life supercapacitors". *Dalton Transactions*, 45(35), 13779-13786.
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., & Wu, J. (2010) "Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes", *Chemistry of Materials*, 22(4), 1392-1401.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009) "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., ... & Zhang, L. (2009). "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review". *International journal of hydrogen energy*, 34(11), 4889-4899.
- Zhang, S., Wang, X., Li, Y., Mu, X., Zhang, Y., Du, J., ... & Zhang, Z. (2019) "Facile synthesis of carbon nanotube-supported NiO//Fe₂O₃ for all-solid-state supercapacitors", *Beilstein journal of nanotechnology*, 10(1), 1923-1932.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013) "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review", *Nanoscale*, 5(1), 72-88.
- Zhu, J., Hu, J., Wei, L., Liu, J., & Zheng, M. (2018) "Facile synthesis of MnO₂ grown on nitrogen-doped carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors with enhanced electrochemical performance", *Journal of Power Sources*, 393, 135-144.

Zuo, W., Li, R., Zhou, C., Li, Y., Xia, J., & Liu, J. (2017) "Battery-supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects", *Advanced science*, 4(7), 1600539.

URL-1, Aerospace, **Supercapacitors for Aerospace & Defense Applications**, <https://www.capacitorsite.com/defence.html>, Son erişim tarihi:27.12.2021

URL-2, **Maxwell Technologies**, <https://maxwell.com/>, Son erişim tarihi:20.12.2021



EKLER

7. Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

SCI, SSCI VE AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayınlanan Makaleler

YEŞİLBAĞ, Y. Ö. YEŞİLBAĞ TUZLUCA, F. N., HUSEYİN, A., SALİH, A. J., and DEMİREZ, E. N. ‘‘Large-area synthesis of vertically aligned carbon nanotubes growth on the aluminum foil via FCCVD method’’. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2022 Accepted.

