

PVA-Bloedite [Na₂X(SO₄)₂ (X= Ni, Mg)] Jel Elektrolitlerin Kapasitör UygulamalarıSerkan DEMİREL^{1*}

ÖZET: Bloedite tipi olarak adlandırılan [Na₂M(SO₄)₂.(4H₂O) (M= Mn, Zn, Ni, Cu, Fe, Co)] malzemeler teknolojik olarak sensör ve enerji depolama sistemlerinde aktif olarak kullanılabilir. Bu kapsamda Na₂X(SO₄)₂.(4H₂O) (X=Mg, Ni) bloedite malzemelerinin jel forma getirilerek kapasitör elektroliti özellikleri incelenmiştir. Polivinil Alkol (PVA) ile jel forma getirilen Ni ve Mg-bloedite yapılarının cv ölçümleri yapılmış ve ±1 V bölgesi içinde kalıcı akım düzlüklerine sahip oldukları belirlenmiştir. Kapasitör yapımında paslanmaz çelik folyolar elektrot olarak kullanılmıştır ve yapılan kapasite ölçümlerinde Ni-bleodite ~28 mFg⁻¹, Mg-bleodite ~25 mFg⁻¹ deşarj kapasitans değerlerine ulaşmıştır. Şarj-deşarj döngüsel kapasitans değeri belirleme çalışmaları kapsamında, 50 döngü sonunda Ni-bloedite yapısının Mg-bloedite yapısına göre iki kattan daha fazla yüksek kapasitans değeri sağladığı belirlenmiştir. Bu farklılık jel elektrolit viskozitesi ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda PVA-Bloedite yapıları malzemelerin kapasitör enerji depolama sistemlerinde jel elektrolit olarak kullanılmasına uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelime: Bloedite, Jel Elektrolit, Kapasitör.

Capacitor Applications of PVA-Bloedite [Na₂X(SO₄)₂ (X= Ni, Mg)] Gel Electrolytes

ABSTRACT: The bloedite type [Na₂M(SO₄)₂.(4H₂O) (M = Mn, Zn, Ni, Cu, Fe, Co)] materials are actively used in technology as sensors and energy storage materials. In this context, bloedite Na₂X(SO₄)₂.(4H₂O) (X = Mg, Ni) materials were transformed into a gel form with Polyvinyl Alcohol (PVA), and, their capacitor electrolyte properties were examined. According to cv measurement results, it was determined that Ni and Mg-bloedite structures had permanent current regions in ±1 V range. In the experimental capacitor construction, stainless steel foils were used as electrodes. Ni-bleodite reached ~ 28 mF g⁻¹, and, Mg-bleodite ~ 25 mF g⁻¹ discharge capacitance values. The cycle life studies show that after 50 cycles, Ni-bloedite structure provide more than twice capacitance value compared to Mg-bloedite structure. This difference has been associated with gel electrolyte viscosity. As result of the studies, it has been determined that PVA-Bloedite structure are suitable for use as a gel electrolyte in capacitor energy storage systems.

Keywords: Bloedite, Gel Electrolyte, Capacitor.

¹ Serkan DEMİREL (Orcid ID: 0000-0003-1158-4956), Elektrik ve Enerji Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Serkan DEMİREL, serkan.demirel@igdir.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 10-04-2020

Kabul tarihi / Accepted: 25-06-2020

GİRİŞ

Enerji depolama sistemlerinden biri olan kapasitörler için elektrolit aktif materyalleri büyük önem taşımaktadır. Yüksek kapasitans, yüksek verimlilik, düşük maliyet, kimyasal ve fiziksel kararlılık ve kolay sentezlenebilirlik her zaman ön planda tutulmaktadır (Gonzalez ve ark., 2016). Bu özelliklere uygun olarak kapasitörlerde KOH, H₂SO₄, Na₂SO₄, LiOH ve KCl sulu çözeltileri yaygın olarak kullanılmaktadır (Gonzalez ve ark., 2016). Belirtilen bileşik ve yapılar her ne kadar yüksek performans sağlasa da sahip oldukları toksik yapı, iletkenlik, viskozite, kararlılık ve muhafaza sorunları nedeniyle bazı sıkıntılar ortaya çıkmaktadır (Gonzalez ve ark., 2016; Zhong ve ark., 2015). Bu kapsamda araştırmacılar geçmişten günümüze kadar gelen süreçte bu malzemelere alternatif olabilecek yeni materyaller üzerine çalışmaktadırlar.

Normal şartlarda 3 farklı fiziksel özellikte kullanılabilen elektrolit malzemeleri katı, sıvı ve jel olarak sentezlenmektedirler. Kapasitif performans açısından en yüksek performans sıvı elektrolitler ile sağlanırken, sıvı elektrolitlerin sahip olduğu yüksek iletkenlik kapasitör içinde ayrıca yalıtkan bir membran kullanımını gerektirmektedir (Demirel, 2020; Gonzalez ve ark., 2016). Bunun dışında sıvı elektrolitlerin toksik yapısı ve muhafaza sorunları nedeniyle güvenlik sorunları bulunmaktadır (Demirel, 2020; Gonzalez ve ark., 2016). Diğer taraftan katı elektrolitler muhafaza ve güvenlik yönünden en yüksek performansa sahip olsalar da kapasitif performansları çok düşüktür. Jel elektrolitler ise kapasitif performans olarak katı ve sıvı elektrolitler arasında yer almakta ve güvenlik ile membran kullanımı açısından sıvı elektrolitlere göre daha avantajlıdır. Özellikle jel elektrolitlerin hemen hemen hepsinde yalıtkan membran kullanımına ihtiyaç duyulmamaktadır (Demirel, 2020; Gonzalez ve ark., 2016).

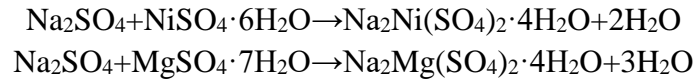
1940 yılından beri üzerine çeşitli çalışmalar yapılan Bloedite-tip Na₂M(SO₄)₂.(4H₂O) (M= Mn, Zn, Ni, Cu, Fe, Co) yapıları sistemler alkali iyonların hareketi için sağladıkları geniş alanlar nedeniyle teknolojik olarak UV-sensör ve enerji depolama sistemlerinde elektrot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır (Rong-rong ve ark., 2011). Özellikle hem Li-iyon hem de Na-iyon bataryalarda elektrot olarak kullanılabilen Bloedite-tip malzemeler yapısal kararlılık ve kristal yapı içerisinde sahip olduğu geniş iyon transfer yolları ile kapasitörlerde deneme fikrini açığa çıkarmıştır (Rong-rong ve ark., 2011; Pal ve ark., 2019; Marinova ve ark., 2018; Ventosa ve ark., 2016; Reynaud ve ark., 2014).

Bu kapsamda Na₂X(SO₄)₂.(4H₂O) (X=Mg, Ni) sisteminin geniş teknolojik uygulanabilirlik özelliğinden faydalanarak kapasitörlerde jel elektrolit aktif maddesi olarak deneme çalışmaları yapılmıştır. Ni ve Mg-bloedite sistemleri ile literatürde ilk defa denenecek olan PVA-Bloedite jel elektrolit araştırmasında en temel düzeyde en fazla kapasite değerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar kapsamında Ni ve Mg-bloedite malzemeleri basit iki aşamada toz halinde sentezlenmiş ve sonrasında bir polimer türü olan Polivinil Alkol (PVA) kullanılarak jel forma getirilmiştir. Yapısal karakterizasyon ölçümlerinde Ni ve Mg-bloedite yapılarının benzer kristal ve bağ yapılarına sahip oldukları belirlenmiştir. Jel formdaki Ni ve Mg-bloedite elektrolitler ile paslanmaz çelik folyolar kullanılarak basit kapasitör uygulamaları oluşturmuş ve en basit düzeyde elde edilebilecek maksimum kapasitans değerleri belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen miliFarad seviyesindeki kapasitans değerleri ile Na₂X(SO₄)₂.(4H₂O) (X=Mg, Ni) sistemlerinin kapasitörlerde jel elektrolit materyali olarak kullanım uygunluğu belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Mg-Bloedite ile Ni-Bloedite örneklerin sentezlenmesinde %97 saflıkta Na₂SO₄, NiSO₄.6(H₂O), MgSO₄.7(H₂O) ve saf su kullanılmıştır. Sentez prosesinde Ni-bloedite için 1 mol NiSO₄.6(H₂O) ve 1 mol Na₂SO₄, Mg-bloedite için 1 mol MgSO₄.7(H₂O) ve 1 mol Na₂SO₄ tozları ile 50 mL' lik iki çözelti

oluşturulmuştur. Çözeltiler daha sonra 12 saat süresince 60 ° C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süreçte Mg ve Ni-bloedite için oluşan reaksiyonlar (Rong-rong ve ark., 2011);



olarak gerçekleşmektedir. 12 saatlik süreç ardından iki çözelti, 2 gün süresince sabit 40 ° C' de tutularak saf suyun buharlaşması sağlanmıştır. Buharlaşma sonucunda Ni-bloedite ve Mg-bloedite tozları elde edilmiştir.

Yapısal karakterizasyon işlemlerinde Perkin Elmer marka IR-spektrometre kullanılmıştır. 500-1500 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilen kızılötesi ışınlarla yapılan taramada bloedite yapılarına ait bağ titreşimleri belirlenmiştir.

Jel kapasitör elektroliti yapımında 30 mL saf su içerisinde 0.1' er molar Ni-bloedite ve Mg-bloedite tozları ile çözelti oluşturulmuştur. Bu işlemin ardından 30 mL suyun %5' i oranında PVA tozu katılmıştır. PVA tozunun su içinde çözülmesi ve jel oluşumunun sağlanması için karışım manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat süresince karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından jel formdaki elektrolitler elde edilmiştir.

Kapasitör yapımında 1x3 cm² ebatlarında iki adet paslanmaz çelik folyo elektrot olarak kullanılmıştır. Kapasitör hücresine batırılan elektrotların 1x1 cm² alanı elektrolit ile temas ettirilmesi sağlanarak ölçüm ve hesaplamalar yapılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler için Wheestat marka taşınabilir potansiyostat kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (cyclic voltammetry (cv)) ölçümlerinde 3 elektrot yöntemi kullanılmış, grafit çubuklar aktif (working) ve karşıt (counter) elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. CV ölçüm işlemleri 100, 200 ve 400 mV s⁻¹ sabit tarama hızlarında yapılmıştır. Kapasitör ölçümlerinde ise klasik iki elektrot metodu kullanılmış ve 0-1 V aralığında sabit 400 mV s⁻¹ tarama hızı ile 50 döngü cv ölçüm sonucu elde edilmiştir. Bu işlemin ardından kapasitans hesabı cv sonuçlarına bağlı olarak (1) nolu eşitlik ile hesaplanmıştır (Demirel, 2020).

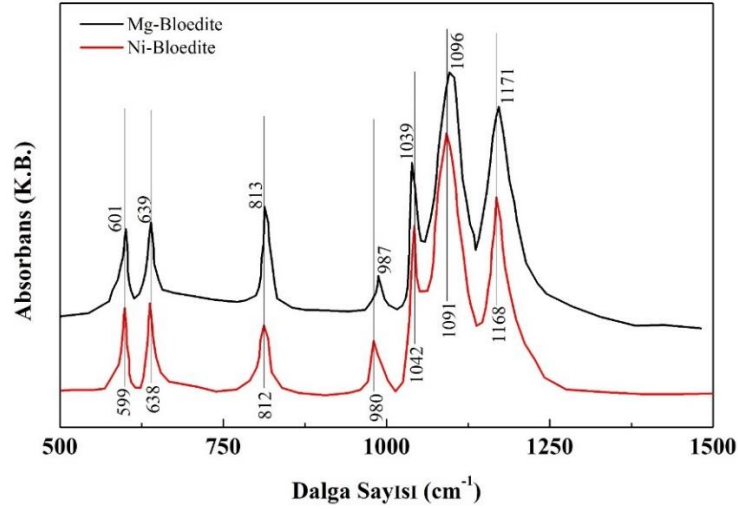
$$C = \frac{\int I \cdot dv}{2 \cdot m \cdot \Delta V \cdot v} \quad (1)$$

Denklemden, I ; akım, m ; aktif madde ağırlığı, v ; tarama hızı, ΔV ; voltaj aralığı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 Jel olarak sentezlenen Ni-bloedite ve Mg-bloedite elektrolit materyallerine ait IR-spektrum sonuçlarını göstermektedir. Çizelge 1 ise bu sonuçların literatüre göre titreşim modları analizini göstermektedir. IR analizine göre Ni-bloedite ve Mg-bloedite örnekleri benzer yapı sergilemekte ve bu sonuçlar genel olarak literatür ile uyum sağlamaktadır. Bu kapsamda iki örnek başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca IR pik analizleri yapıldığı zaman SO₄²⁻ titreşim modlarının dominant olduğu görülmektedir. 980 cm⁻¹ karakteristik Ni-bloedite SO₄²⁻ modu ve 987 cm⁻¹ karakteristik Mg-bloedite SO₄²⁻ moduna ait olduğu belirlenmiştir. Her iki örnekte de SO₄²⁻ titreşim modlarının bu denli baskın olması S ve O atomlarının Ni ve Mg metal merkezlerinin etrafında bağ yapmasından kaynaklanmaktadır (Yahia, 2019). Na atomları ise bu yapının daha iç kısımlarında bulunmakta ve Mg-S-O ile Ni-S-O bağlarından oluşan kafes yapılar içinde kalması nedeniyle SO₄²⁻ bağ titreşimlerinin baskınlığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 1' de belirtilen pik değerlerine bağlı olarak 1091, 1096, 1168, 1171 cm⁻¹ asimetrik ve simetrik SO₄²⁻ bağ titreşimlerine ve 599, 601, 638, 639 cm⁻¹ asimetrik S-O bağ titreşimine ait olduğu belirlenmiştir (Marinova ve ark.,2017; Kasatkın ve ark., 2013). Benzer şekilde 812

ve 813 cm⁻¹ PVA yapısından gelen C-O bağ titreşimleri, 1039 ve 1042 cm⁻¹ C-H titreşimlerini göstermektedir (Chang ve ark., 2007).

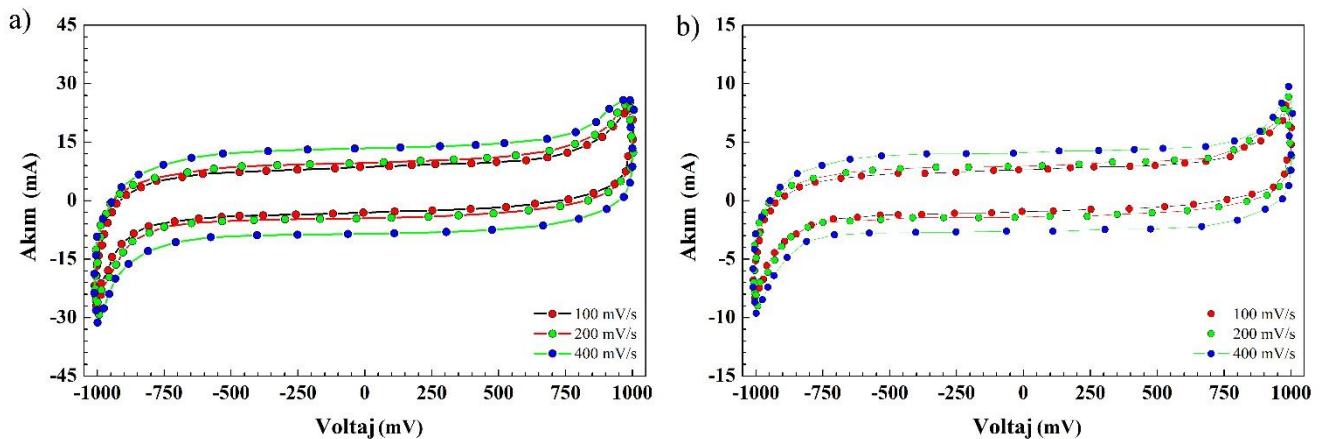


Şekil 1. Jel Ni-bloedite ve Mg-bloedite örneklerinin IR-spektrumu.

Çizelge 1. Ni-bloedite ve Mg-bloedite jel örneklerinin IR-spektrum analizi.

Örnek	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Tür	Kaynak
PVA - Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	599	asimetrik S-O	[1], [2]
	638	asimetrik S-O	[1], [2]
	812	C-O	[3]
	980	Ni-Bloedite SO ₄ ²⁻	[1], [2]
	1039	C-H	[3]
	1091	asimetrik ve simetrik SO ₄ ²⁻	[1], [2]
	1171	asimetrik ve simetrik SO ₄ ²⁻	[1], [2]
PVA - Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	601	asimetrik S-O	[1], [2]
	639	asimetrik S-O	[1], [2]
	813	C-O	[3]
	987	Mg-Bloedite SO ₄ ²⁻	[1], [2]
	1042	C-H	[3]
	1096	asimetrik ve simetrik SO ₄ ²⁻	[1], [2]
	1168	asimetrik ve simetrik SO ₄ ²⁻	[1], [2]

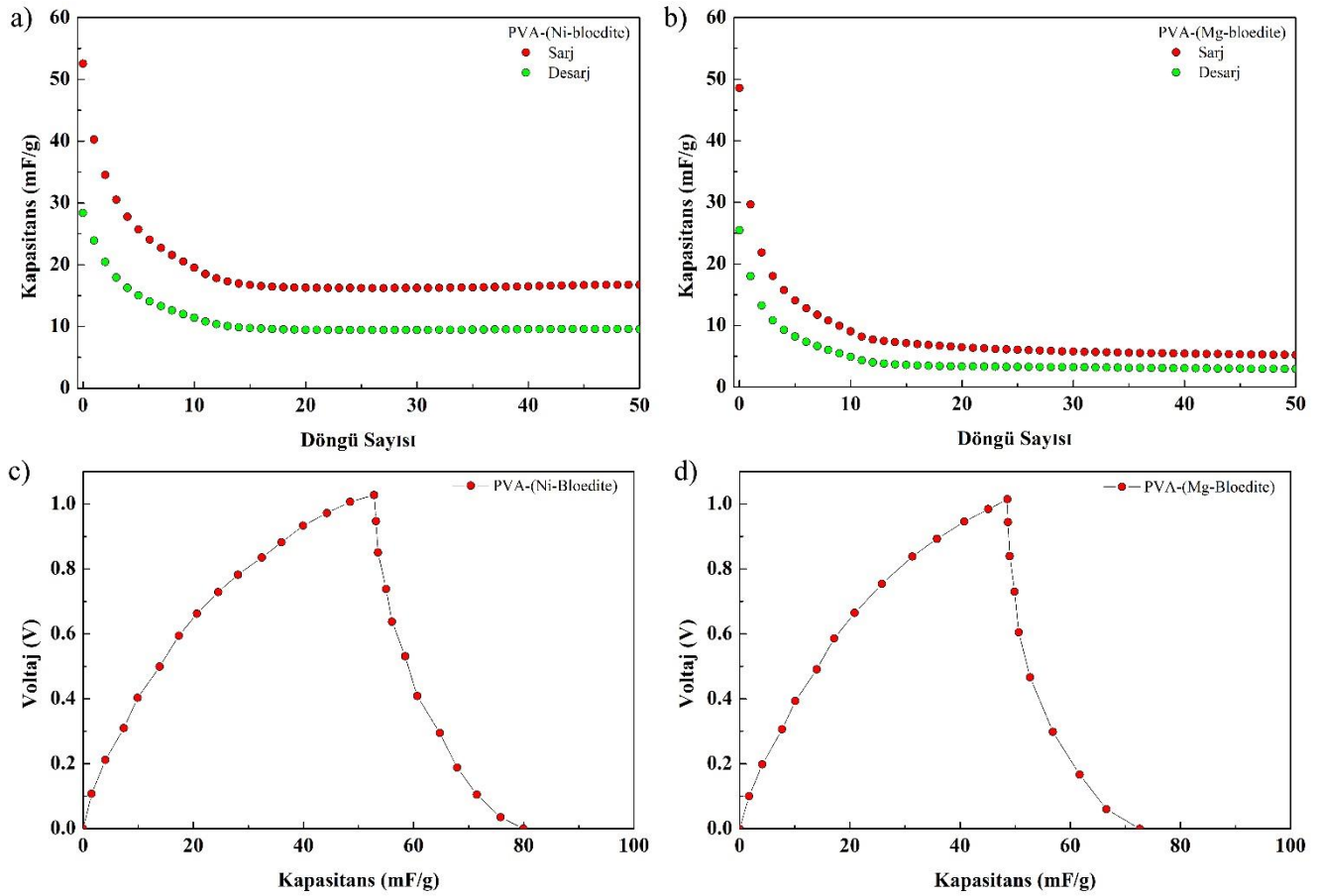
([1]: Marinova ve ark.,2017; [2]: Kasatkin ve ark., 2013; [3]: Chang ve ark., 2007)



Şekil 2. Farklı tarama hızlarına bağlı olarak cv analizi. a) Ni-bloedite, b) Mg- bloedite.

Şekil 2 Ni-bloedite ve Mg-bloedite cv ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Bu aşamada cv ölçümleri her bir tarama hızı için 3' er döngü olarak yapılmış ve olası döngü sonrası değişim olup olmadığı analiz edilmiştir. 3' er döngü süresince herhangi bir anomali gözlemlenmezken Şekil 2' de daha net karşılaştırma yapılabilmesi için cv ölçümlerinin sadece 1 döngüsüne ait sonuçlar konulmuştur.

Şekil 2' nin genel analizine göre Ni ve Mg-bloedite jel elektrolitler ± 1 V aralığında kalıcı kapasitif akım özelliği göstermektedir. Şekil 2 dikkatli incelendiği zaman Ni-bloedite örneklerinin Mg-bloedite örneklerine göre daha yüksek miktarda akım sağladığı belirlenmiştir. Özellikle süperkapasitörlerde karakteristik cv ölçüm sonuçları "rectangular shape" olduğu göz önüne alındığında her iki örneğinde bu özelliğe yatkın olduğu belirlenmiştir (Demirel, 2020).



Şekil 3. Ni ve Mg-bloedite Jel elektrolitlerinin kapasitif performansları. a) Ni-bloedite şarj-deşarj performansı, b) Mg-bloedite bloedite şarj-deşarj performansı, c) Ni-bloedite ilk döngü performansı, d) Mg-bloedite ilk döngü performansı.

Şekil 3 Ni-bloedite ve Mg-bloedite jel elektrolitlerinin kapasitif performanslarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiği zaman Ni-bloedite ve Mg-bloedite elektrolitlerinin kapasitans seviyeleri miliFarad düzeylerindedir. Ortalama 10 döngü sonrasında ise kararlı bir kapasite performansı sergilemektedirler. Şekil 3-a Ni-bloedite için 50 döngü performansını göstermektedir. 1. döngüdedeşarj kapasitesi 28.4 mF g^{-1} iken 10. döngü sonrasında kapasite değeri $\sim 11 \text{ mF g}^{-1}$ seviyesine düşmekte ve kalan 40 döngü süresince bu seviye çok değişmeden korunmaktadır. Şekil 3-b Mg-bloedite için 50 döngü performansını göstermektedir. Mg-bloedite jel elektroliti 1. döngüdedeşarj kapasitesi 25.48 mF g^{-1} iken 10. döngüden sonra bu değer 4.89 mF g^{-1} seviyesine düşmekte ve 50. Döngü sonunda bu değer 2.92 mF g^{-1} değerine kadar düşmektedir. Çizelge 2 bazı spesifik şarj-deşarj döngülere ait kapasitans değerlerini göstermektedir. Çizelge 2' de bulunan veriler karşılaştırıldığı zaman Ni-bloedite jel elektrolitinin 5. döngüden itibaren Mg-bloedite jel elektrolitine göre 2 kattan daha fazla bir kapasitans performansı

göstermektedir. Bunun en temel sebebi olarak viskozite gösterilebilir (McCormick vs ark., 1986). PVA-Bloedite jel elektrolitlerde bir nevi tuz vazifesi gören Ni ve Mg-bloedite jel elektrolitleri viskoziteye direkt olarak etki etmektedir. Elektrolitlerde viskozite artışı elektriksel iletkenliği düşürmekte ve buna bağlı olarak iyon ve elektron hareketliliğini azaltarak kapasite düşüklüğüne neden olmaktadır (McCormick vs ark., 1986). Diğer taraftan viskozitenin düşük olması elektriksel iletkenliği arttırmakta ve kapasitif performansın yükselmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle Mg-bloedite jel elektrolitinin daha düşük kapasitif performansa sahip olması daha yüksek viskozite ile ilişkilendirilebilir. Şekil 3-c ve d ilk döngüye bağlı şarj-deşarj grafiğini göstermektedir.

Çizelge 2. Döngü sayısına bağlı Ni-bloedite ve Mg-bloedite elektrolitlerine ait şarj-deşarj kapasite değerleri.

Elektrolit	Kapasitans (mF g ⁻¹)							
	1. döngü		5. döngü		10. döngü		50. döngü	
	Ch.	Dch.	Ch.	Dch.	Ch.	Dch.	Ch.	Dch.
Ni-bloedite	52.5	28.4	25.70	15.03	19.05	11.04	16.75	9.57
Mg-bloedite	48.58	25.48	14.08	8.19	9.04	4.89	5.21	2.92

Ch: Şarj kapasitansı ; **Dch:** Deşarj kapasitansı

Çizelge 3 su bazlı sıvı elektrolitler ile PVA bazlı jel elektrolitlere ait kapasitif performans karşılaştırmasını göstermektedir. Jel elektrolitlerin kapasitans değerleri beklendiği gibi su bazlı elektrolitlere göre daha düşük elde edilmiştir (Abouelamaiem ve ark., 2018; Latifatu ve ark., 2016; Abbas ve ark., 2014; Fic ve ark., 2012;). Bunun en önemli etkenlerinden biri su bazlı elektrolit aktif maddeleri (HCl, NaCl, NaNO₃ gibi) kapasitör içince daha kolay polarize olabilmesidir. Örnek olarak su bazlı HCl elektrolitinde H⁺ ve Cl⁻ iyonlaşmalarının ardından kutuplaşma gerçekleşirken, bu iyonların elektrotlara doğru hareketleri sıvı ortamda rahatlıkla gerçekleşmektedir. Jel elektrolitlerde ise bu durumu zorlaştıran bazı etkileşimler bulunmaktadır. Sıvı ortamda iyon-atom, iyon-molekül, iyon-iyon, iyon-safsızlık gibi etkileşimler daha minimal düzeyde gerçekleşirken jel elektrolitlerde bu etkileşimler daha fazla olmaktadır (Menzel ve ark., 2019; Ue ve ark., 1996). Ayrıca, jel formda sıvı forma göre viskozitenin daha yüksek olması etkileşimleri artırırken aynı zamanda kapasitif performansta düşüş sağlamaktadır.

Kapasitörlerin performansına etki edebilecek bir diğer faktör elektrolitin kolay iyonize olabilmesidir. Örnek olarak NaCl tuzu kolay bir şekilde iyonize olarak Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarını oluşturabilmektedir. Bu durum Ni-bloedite (Na₂Ni(SO₄)₂·4H₂O) ve Mg-bloedite (Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O) yapılarında daha kompleks yapıdadır. Özellikle FTIR analizlerinde de görüldüğü gibi SO₄²⁻ gruplarının yüksek seviyede titreşimleri Na⁺ oluşumlarında olumsuz etki yapabilmektedir. 2015 yılında Moon ve arkadaşlarının yapmış olduğu süperkapasitör çalışmasında Agarose-NaCl jel elektrolitin performansı araştırılmıştır (Moon ve ark, 2015). Bu çalışma sonucunda Agarose-NaCl ile 286,9 Fg⁻¹ kapasite değerine ulaşılmıştır. Elde edilen bu değer hem geleneksel jel elektrolitlerden daha yüksek hem de sıvı elektrolitlerle yakın bir performanstadır. Moon ve arkadaşları bu durumu Agarose yapısındaki yüksek porlu yapı ile Agarose' in iyon transferini kolaylaştırması ve NaCl tuzunun kolay iyonizasyonundan kaynaklandığını belirtmiştir. Benzer şekilde bu durum, özellikle PVA-bloedite jel elektrolitlerin düşük kapasitans değerlerini de açıklamada yardımcı olmaktadır. Yani S-O gruplarında meydana gelen baskın titreşimler, Ni-S-O ve Mg-S-O bağ kafesleri içinde kalan Na atomlarının iyonlaşmasında zorluk çıkarabilmektedir. Bunun sonucu olarak da kapasitans değerlerinde istenilen yüksek verim sağlanamamaktadır.

Elektrot faktörü göz önüne alındığında ise PVA-bloedite jel elektrolitlerinin kapasitörlerde ilk kez denenmesi, bu elektrolitlerden alınabilecek maksimum değer belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle kapasiteye en az katkısı olacak paslanmaz çelik folyo kullanılmıştır. Ayrıca,

Çizelge 3' de kullanıldığı kapasitörlerde yüksek performans sağlayan aktif karbon ve daha yüksek kapasiteye sahip su bazlı elektrolitler ile bir karşılaştırma yapılmıştır. Her ne kadar PVA-bloedite jel elektrolitlerin kapasitans değerleri diğer jel elektrolitlere oranla daha az olsa bile elde edilen kapasitans değerlerinin farklı elektrot tipleri ile arttırılabileceği aşıkardır. Çünkü şarj-deşarj süreçlerinde elektrolitlerde iyonlaşmalar meydana gelmekte ve elektrotlara yönelen iyonlar elektrotlar ile kimyasal bağ yapabilmektedir. Yapılan bu bağların fazlalığı ise kapasitans değerini arttırmaktadır. Bu kapsamda çelik folyo elektrotlar sahip oldukları yüksek yüzey gerilimi nedeni ile iyonik bağ yapamadığı bilinmektedir. Bunun anlamı PVA-bloedite örneklerde kullanılacak farklı elektrot türleri ile daha yüksek kapasitans değerlerinin elde edilmesi mümkündür (Abouelamaiem ve ark., 2018; Latifatu ve ark.,2016; Abbas ve ark., 2014; Fic ve ark., 2012). Bu kapsamda bir sonraki deneysel çalışma farklı elektrot türleri üzerine gerçekleştirilecektir.

Çizelge 3. Değişik su bazlı elektrolitler ve PVA bazlı jel elektrolitlere ait spesifik kapasite değerleri.

Elektrolit	Tür	Elektrot Tipi	ΔV	Kapasite (F g ⁻¹)	Ref.
H ₂ SO ₄	Su bazlı	Aktif Karbon	0-1	158	[1]
HCl	Su bazlı	Aktif Karbon	0-1	100	[1]
NaNO ₃	Su bazlı	Aktif Karbon	0-0.6	116	[2]
KOH	Su bazlı	Aktif Karbon	0-1	140	[3]
Li ₂ SO ₄	Su bazlı	Aktif Karbon	0-2.2	180	[4]
PVA-H ₂ SO ₄	Jel	Aktif Karbon	0-1	0.0385	[5]
PVA-Borax	Jel	Aktif Karbon	0-1	0.072	[5]
PVA-Na ₂ Ni(SO ₄) ₂	Jel	Çelik Folyo	0-1	0.028	Bu çalışma
PVA-Na ₂ Mg(SO ₄) ₂	Jel	Çelik Folyo	0-1	0.025	Bu çalışma

([1]: Latifatu ve ark.,2016; [2]: Fic ve ark., 2012 ; [3]: Abouelamaiem ve ark., 2018; [4]: Abbas ve ark., 2014; [5]: Demirel, 2020)

SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda PVA-Na₂X(SO₄)₂.(4H₂O) (X=Mg, Ni) malzemeleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Yapısal karakterizasyon ölçümlerinde jel Ni ve Mg-bloedite yapıları benzer özelliklere sahip olduğu ve her iki yapıda SO₄²⁻ titreşimlerinin baskın olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal cv grafiklerinde genel olarak karakteristik süperkapasitör özelliği görülmüştür. Çelik folyo elektrotlar ile oluşturulan basit kapasitör uygulamalarında ise Ni ve Mg-bloedite jel elektrolitleri miliFarad seviyesinde kapasite değerleri sağlamıştır. Şarj-deşarj döngüsel kapasite sonuçlarına göre Ni-bloedite elektroliti ile 50 döngü sonunda 9.57 mF g⁻¹deşarj kapasite değeri, Mg-bloedite elektroliti ile 2.92 mF g⁻¹deşarj kapasite değeri elde edilmiştir. Ni ve Mg-bloedite elektrolitleri arasında oluşan kapasitif performans farkı viskozite ile ilişkilendirilmiştir. Yani PVA-(Mg-bloedite) jel elektrolitlerinde viskozitenin daha yüksek olması nedeni ile kapasitenin daha düşük olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak Ni ve Mg-bloedite yapılarının kapasitörler için jel elektrolit özelliği gösterdiği ve Ni-bloedite yapısının Mg-bloedite yapısına göre daha yüksek performanslı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abbas Q, Pajak D, Frackowiak E and Beguin F, 2014. Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochim.Acta* 140: 132-138.
- Abouelamaiem D I, He G, Parkin I, Neville T P, Jorge A B, Ji S, Wang R, Titirici M M, Shearing P R and Brett D J L, 2018. Synergistic relationship between the threedimensional nanostructure and electrochemical performance in biocarbon supercapacitor electrode materials. *Sustainable Energy and Fuels* DOI: 10.1039/c7se00519a
- Chang Y-W, Wangly E, Shin G, Han J-E and Mather P T, 2007. Poly(vinyl alcohol) (PVA)/sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (sPOSS) hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications. *Polymers for Advanced Technologies* 18: 535-543.

- Demirel S, 2020. Temperature Dependent Polarization Effect and Capacitive Performance Enhancement of PVA-Borax Gel Electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science* 15: 2439-2448.
- Fic K, Lota G, Meller M and Frackowiak E, 2012. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environmental Science* 5: 5842–5850.
- González A, Goikolea E, Barrena J A, Mysyk R, 2016. Review on Supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58: 189–1206.
- Kasatkın A V, Nestola F, Plasil J, Marty J, Belakovskiy D I, Agakhanov A A, Mills S J, Pedron D, Lanza A, Favaro M, Bianchin S, Lykova I S, Golias V, nad Birch W D, 2013. Manganobloedite, Na₂Mn(SO₄)₂·4H₂O, and cobaltobloedite, Na₂Co(SO₄)₂·4H₂O: two new members of the bloedite group from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA, *Mineralogical Magazine* 77: 367–383.
- Latifatu M, Lee H S, Yoon C S, Oh J, Park J H, Park J W, Ko J M, 2016. Supercapacitive Properties of Activated Carbon-Quinone Derivative Composite Electrode in Different Hydrogen ion Conducting Electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science* 11: 5353-5363.
- Marinova D M, Zhecheva E N, Kukeva R R, Markov P V, Nihtianova D D, Stoyanova R K, 2017. Mixed sodium nickel-manganese sulfates: Crystal structure relationships between hydrates and anhydrous salts. *Journal of Solid State Chemistry* 250: 49–59.
- McCormick CL, Blackmon KP, Elliott DL, 1986. Water-soluble copolymers. XIII. Copolymers of acrylamide with sodium-3-acrylamido-3-methylbutanoate: Solution properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 24: 2619-2634.
- Menzel J, Frackowiak E, Fic K, 2019. Electrochemical capacitor with water-based electrolyte operating at wide temperature range. *Journal of Power Sources* 414: 183-191.
- Moon WG, Kim G-P, Lee M, Song HD, and Yi J, 2015. A Biodegradable Gel Electrolyte for Use in High-Performance Flexible Supercapacitors. *ACS Applied Materials Interfaces* 7: 3503–3511.
- Pal B, Yang S, Ramesh S, Thangadurai V, and Jose R, 2019. Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review. DOI: 10.1039/C9NA00374F
- Reynaud M, Rouse G, Abakumov A M, Sougrati M T, Tendeloo G V, Chotard J-N and Tarascon J-M, 2014. Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O. *Journal of Materials Chemistry A* 2: 2671.
- Rong-rong Z, Yi-zong H, Yu-hong F, 2011. Crystal growth, optical spectra and thermal properties Of Na₂Ni(SO₄)₂·4H₂O Crystal. *Advanced Materials Research* 216: 312-315.
- Ue M, Takeda M, Suzuki Y, Mori S, 1996. Chemical stability of γ -butyrolactone-based electrolytes for aluminum electrolytic capacitors. *Journal of Power Sources* 60: 185-190.
- Ventosa E, Paulitsch B, Marzak P, Yun J, Schiegg F, Quast T, and Bandarenka A S, 2016. The Mechanism of the Interfacial Charge and Mass Transfer during Intercalation of Alkali Metal Cations. *Advanced Science* DOI: 10.1002/advs.201600211
- Yahia HB, 2019. Crystal structure of a new polymorphic modification of Na₂Mn₃(SO₄)₄. *Crystalline Materials* 234: 11-12.
- Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L and Zhang J, 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* 44: 7484-7539.