



Supercapacitor: Fundamentals and materials

Çağatay Özada^{ID}, Merve Ünal^{ID}, Murat Yazıcı*^{ID}

Automotive Eng. Department, Engineering Faculty, Applied Mechanics and Advanced Materials Research Group, Bursa Uludağ University, 16240, Nilüfer, Bursa, Türkiye

Highlights:

- Examination of supercapacitors in energy storage systems
- Comparison of supercapacitors with other energy storage systems
- Comparison of the electrochemical performance of supercapacitor electrodes

Keywords:

- Energy storage system
- Supercapacitor
- Graphene electrode
- Conductive polymer
- The electrochemical capacitor

Article Info:

Review Article

Received: 06.07.2022

Accepted: 25.06.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1141220

Correspondence:

Author: Murat Yazıcı

e-mail:

myazici@uludag.edu.tr

phone: +90 224 294 2630

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the basic working principles and types of supercapacitors are explained. Due to current literature studies, a comparison of electrodes used for supercapacitors was made. The advantages and disadvantages of supercapacitors have been demonstrated. This article is intended to be a reference for supercapacitor and energy storage systems research (Figure A).

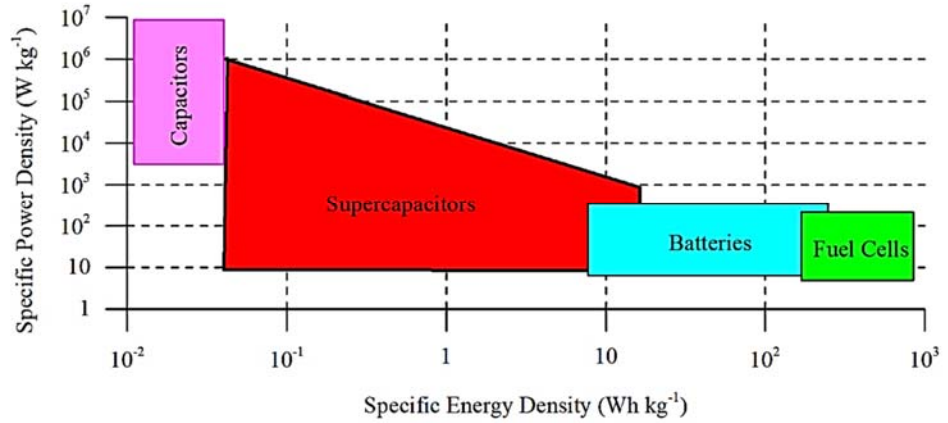


Figure A. Comparison of energy storage system

Purpose:

In this study, it is aimed at defining the working principles and characteristics of supercapacitors in energy storage systems. In addition, it is aimed to give an important place to supercapacitor development studies through current literature research.

Theory and Methods:

A comparison of traditional energy storage systems with supercapacitors has been made. Types of supercapacitors and operating principles are explained. In addition, electrode and electrolyte materials were examined, and recent studies were presented with literature research.

Results:

Supercapacitors have superior properties compared to capacitors and lithium batteries. In addition to the advantages of high power density and long cycle numbers, it is stated that it has low energy density. Thanks to the recent literature studies, it has been revealed that there are improvements in energy density values.

Conclusion:

It is understood that supercapacitors can be used in many fields, from daily life to the defense industry, taking advantage of their current advantages. It has a very important place, especially in electric and hybrid vehicle technologies. Superior energy storage systems can be developed by creating electrodes used for supercapacitors in composite structures.



Süperkapasitör: Temelleri ve malzemeleri

Çağatay Özada^{ID}, Merve Ünal^{ID}, Murat Yazıcı*^{ID}

Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler Araştırma Grubu, Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, 16240, Nilüfer, Bursa, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Enerji depolama sistemlerinden olan süperkapasitörlerin incelenmesi
- Süperkapasitörlerin diğer enerji depolama sistemleriyle karşılaştırılması
- Süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması

Makale Bilgileri

Derleme Makalesi

Geliş: 06.07.2022

Kabul: 25.06.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1141220

Anahtar Kelimeler:

Enerji depolama sistemleri,
süperkapasitör,
grafen elektrot,
iletken polimer,
elektrokimyasal kapasitör

ÖZ

Enerji depolama sistemleri içinde süperkapasitör çalışmaları son on yıldır önemli derecede artış göstermektedir. Süperkapasitörler, iki elektrot, bir ayırıcı ve bir elektrolit çözeltiden oluşan elektrokimyasal kapasitörlerdir. Süperkapasitörleri, kapasitör ve lityum-iyon bataryalardan ayıran en önemli özellikleri yüksek güç yoğunluğuna ve uzun döngü sayılarına sahip olmalarıdır. Bu durum, süperkapasitörlere tüketim malzemelerinden (fotoğraf makineleri, bilgisayar donanımları, vb.) savunma sanayiine kadar (lazer silahlarda) uzanan geniş bir kullanım alanı sunmaktadır. Bunun yanı sıra kullanım alanları içinde günümüzde giderek gelişmekte olan elektrikli ve hibrit araç teknolojileri de bulunmaktadır. Bu araçlarda süperkapasitörlerin hibrit kullanımı bataryaların performansını arttırmaktadır. Bu çalışmada süperkapasitörlerin çalışma prensipleri detaylı olarak incelenmiştir. Bunun yanında süperkapasitör tiplerine göre oluşturulmuş elektrotların (grafen, aktif karbon, karbon nanotüp, metal oksitler, iletken polimerler) güncel elektrokimyasal performans ölçümleri incelenmiştir. Bu makaleyle, çalışmaların daha üstün performanslı süperkapasitörler ve kullanım alanlarının geliştirilmesine katkı sağlayacağı ortaya konmaktadır.

Supercapacitor: Fundamentals and materials

H I G H L I G H T S

- Examination of supercapacitors in energy storage systems
- Comparison of supercapacitors with other energy storage systems
- Comparison of the electrochemical performance of supercapacitor electrodes

Article Info

Review Article

Received: 06.07.2022

Accepted: 25.06.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1141220

Keywords:

Energy storage systems,
supercapacitor,
graphene electrode,
conductive polymer,
the electrochemical capacitor

ABSTRACT

In the last ten years, there has been a significant increase in supercapacitor research in energy storage systems. A supercapacitor is an electrochemical capacitor made up of two electrodes, a separator, and a solution of electrolyte. The supercapacitor is distinguished from capacitors and li-ion batteries by its high power density and long cycle counts. This situation provides a broad application area for supercapacitors derived from consumables (cameras, computer equipment, etc.) in the defense industry (laser guns). Furthermore, electric and hybrid vehicle technologies are being developed gradually. The use of supercapacitors in these vehicles improves battery performance. The working principles of supercapacitors are examined in depth in this study. Furthermore, current electrochemical performance measurements of electrodes (graphene, activated carbon, carbon nanotubes, metal oxides, and conductive polymers) formed in accordance with supercapacitor types were investigated. According to this article, the studies will contribute to the development of superior-performance supercapacitors and their applications.

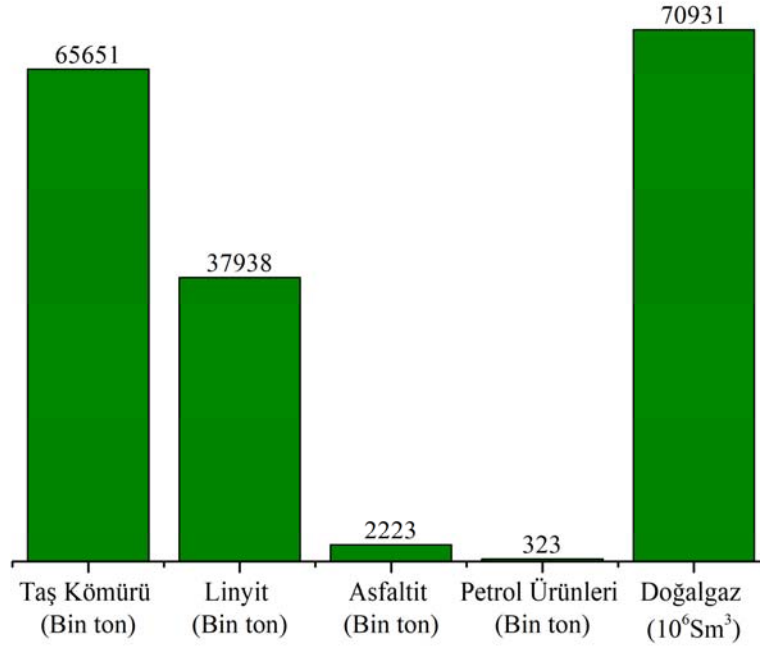
1. Giriş (Introduction)

Günümüzde dünya nüfusunun genişlemesi ve küresel ekonomideki büyüme, enerji tüketimini doğrudan etkilemektedir. Günlük hayatta kullanılan telefon, bilgisayar, her türlü taşınabilir cihazlar enerji ihtiyacı duymaktadır. Bunun yanı sıra teknolojinin gelişmesiyle endüstriyel enerjinin ihtiyaçları da artmaktadır [1]. Enerji kaynakları, yenilenebilir ve yenilenemeyen kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [2]. İnsanoğlu sanayi devriminden bu yana yenilenemeyen enerji kaynakları olan fosil yakıtları kullanmaktadır. Şu an da en yaygın kullanılan fosil yakıtlar kömür, petrol ve doğalgaz kaynakları olmaktadır [3, 4]. Enerji bu kaynaklardan yanma tepkimeleri sonucu elde edilmektedir. Bu durum yan ürün olarak insana ve doğaya zararlı sera gazlarını da (H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3) atmosfere salmaktadır. Hızlı tüketilen fosil yakıtların bu şekilde

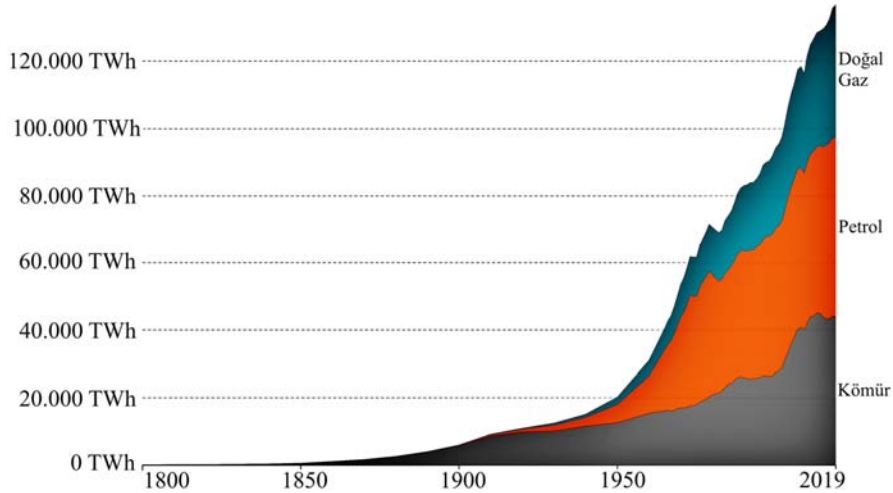
kullanımı sayesinde tehlikeli ölçüde çevre kirliliğini arttırdığı bilinmektedir [5]. Türkiye’de fosil yakıtlar kullanılarak üretilen elektrik enerjisi Şekil 1’de gösterilmiştir.

Bunun yanı sıra enerji üretimi için bu kaynakların kullanılmasında atmosfere karbondioksit salınımı yapmaktadır. Türkiye’de 2019 yılına ait atmosfere salınan karbondioksitin oranı %78,9 ile sera gazlarının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır [6]. Dünya’da fosil yakıt tüketimi tetraWatt-saat (TWh) değerinde Şekil 2’de gösterilmiştir. Fosil yakıtların kullanımı, küresel ısınmanın oluşması ve deniz seviyesinin yükselmesi gibi istenmeyen sonuçlar oluşturmaktadır [7].

Fosil yakıtlarla üretilen enerjinin çevreye verdiği kirlilik, insan sağlığı [9] üzerindeki olumsuz etkileri, biyosferde oluşturduğu riskler ve bu



Şekil 1. Türkiye’de elektrik enerjisi üretimi için fosil yakıt kullanımı (EİGM, 2020) (Fossil fuel use for electricity generation in Turkey)



Şekil 2. Dünyada fosil yakıt tüketimi [8] (Fossil fuel consumption in the World)

yakıtların tükenme risklerinden dolayı alternatif yenilenebilir enerjiye yönelimi arttırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, Güneş, rüzgâr, jeotermal, biokütle, hidrojen, dalga ve hidroelektrik enerjisi olarak sınıflandırılmaktadır [10].

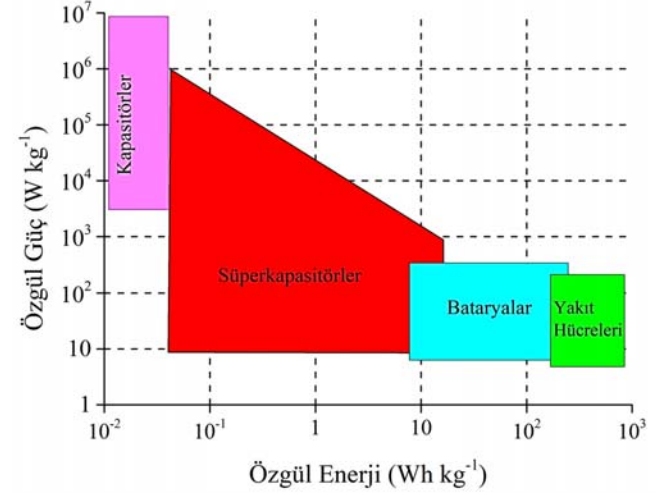
Fosil yakıtların taşınması ve depo edilmesi önemli bir sorun oluşturmamaktadır [11]. Buna karşın yenilenebilir enerji kaynaklarının doğal koşullara (coğrafya, iklim) bağlı olması onları doğrudan kullanımda sınırlandırmaktadır [12]. Örneğin barajlar, güneş panelleri, rüzgâr türbinleri her yere kurulamamaktadır. Bu kaynaklar, enerji üretecekleri doğa unsuruna göre gerekli yerlere yerleştirilebilmektedir. Bu yüzden, temiz kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanması, çevre-dostu enerjinin sürdürülebilmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Bu tip enerji depolama sistemleri içinde bataryalar, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler yer almaktadır [13].

Enerjinin depo edilme ihtiyacı enerji sektörünün yanı sıra, ulaşım (elektrikli ve hibrit otomobiller, otobüsler, trenler) ve kablosuz çalışan cihazlar için önemli bir konudur[14]. Özellikle elektrikli ve hibrit araçların yaklaşık 2038 yıllarında büyük bir pazar payına sahip olacak olması, enerji depolama teknolojilerini de doğrudan etkilemektedir [15]. Ayrıca günlük hayatta sıkça kullanılan, dizüstü bilgisayarlar, tablet, akıllı telefonlar için de çevre dostu, yüksek performanslı yenilenebilir enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [16].

Enerji depolama sistemleri içinde yaklaşık 150 yıllık geçmişe sahip ve hâlâ pazar payı olan kurşun-asit bataryalar en iyi örnek teşkil etmektedir [17]. Teknoloji ve bilimin gelişmesi sayesinde enerji depolama sistemleri teknolojilerinde hatırı sayılır değişimler yaşanmaktadır. Bunun sonucu olarak lityum-iyon bataryaların geliştirilmesi sayesinde temiz enerji depolama sistemleri için büyük bir adım atılmıştır. Bu bataryalara ek olarak yüksek özgül güce ve şarj-deşarj döngü sayısının geleneksel pillerden daha yüksek olan süperkapasitörler geliştirilmiştir [18]. Geleneksel kapasitörler ve diğer enerji depolama sistemleri ile süperkapasitörün karşılaştırılması (Şekil 3)'de sunulmaktadır. Ragone grafiğinde açıkça süperkapasitörlerin özgül güç yoğunluğunun diğer enerji depolama sistemlerinden fazla olduğu anlaşılmaktadır.

Geleneksel kapasitör ve ikincil iyon bataryalar arasında bir köprü görevi gören [19] süperkapasitörler, en verimli enerji depolama sistemlerinden biri olarak değerlendirilmektedir.[20]. Süperkapasitör temelde elektrotlar, elektrolit ve ayırıcıdan oluşan elektrokimyasal bir enerji depolama cihazıdır [21]. Süperkapasitörlerin bu elektrokimyasal davranışları faradik ve faradik olmayan reaksiyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Faradik olmayan reaksiyonlar, elektrik çift katmanlı süperkapasitör tiplerinde görülmektedir. Bu süperkapasitörler elektrotlarında karbon bazlı (karbon fiber, karbon nanotüp, indirgenmiş grafen oksit, grafen, aktif karbon) malzemeler içermektedir [22]. Faradik reaksiyonlar ise, psödokapasitörler olarak adlandırılan elektrot yüzeylerinde redoks tepkimeleri ile kimyasal depolama sağlamaktadır. Bu tip süperkapasitörlerin elektrotları, metal oksitler ve nitritlerin yanı sıra iletken polimerler ile oluşturulmaktadır [23].

Süperkapasitörler, geleneksel piller ve diğer enerji depolama sistemlerinden üstün özelliklere sahip yük depolama sistemleridir. Öncelikle süperkapasitörler faradik reaksiyonların avantajı olarak hızlı şarj/deşarj süresine sahiptir. Bu durum, örneğin araçların frenleme durumlarında enerjinin tekrar araç enerji yönetim döngüsüne girmesine imkân sağlamaktadır [24]. Bunun yanında döngü sayıları 100.000'in üzerinde olduğu için uzun servis ömrü sunmaktadır [25]. Ayrıca süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna da sahip enerji depolama sistemleridir. Süperkapasitör ve diğer enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3. Enerji depolama sistemlerinin Ragone Grafiği (Ragone Graph of energy storage systems)

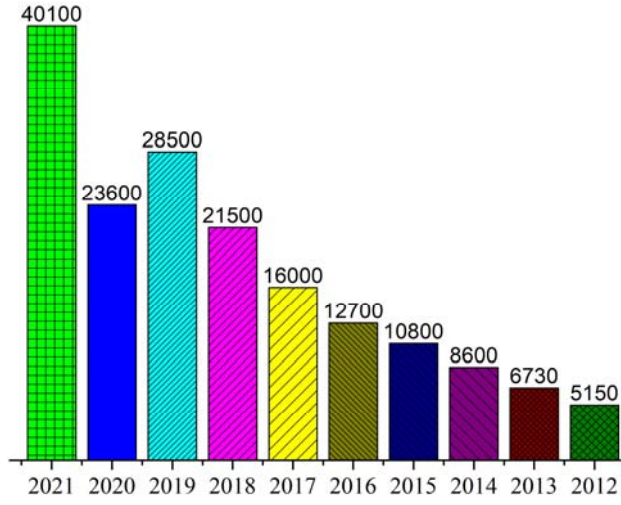
Süperkapasitörlerin avantajlarından dolayı son yıllarda çalışmalar giderek artış göstermektedir. Piller ve yakıt hücreleri arasındaki boşluğu doldurabilecek verimli ve etkili bir enerji depolama sistemi olan süperkapasitörler üzerinde, özellikle elektrot malzemesi ve elektrolit üzerinde son yıllarda yapılan yoğun çalışmalar dikkat çekmektedir. Şekil 4'te verilen çubuk grafiğinde "supercapacitor" anahtar kelimesi yapılan araba sonucunda Google Scholar indeksindeki belge sayısı (makale, kitap, patent, raporlar) gösterilmektedir. Bunun yanında Web of Science (WOS) indeksinde "supercapacitor" anahtar kelimesine sahip belgelerin (araştırma makalesi (32.635), derleme makalesi (1.246), bildiri (3.272), kitap bölümü (163), özet (119), erken erişim (349)) sayısı Şekil 5'te gösterilmiştir.

Küresel temiz enerji dönüşümlerinin artarak devam etmesi, enerjinin sürdürülebilir olması hedefleri doğrultusunda süperkapasitör çalışmalarının sağladığı avantajlardan yararlanılarak bu alandaki çalışmaların her yıl daha da artması hedeflenmektedir. Bu derleme çalışması, süperkapasitörlerin enerji depolama sistemleri içindeki öneminden yola çıkarak, akademik ve sektörel bazda yol gösterici olması amaçlanmaktadır. Ayrıca bu makale, bilimsel çalışmalarla

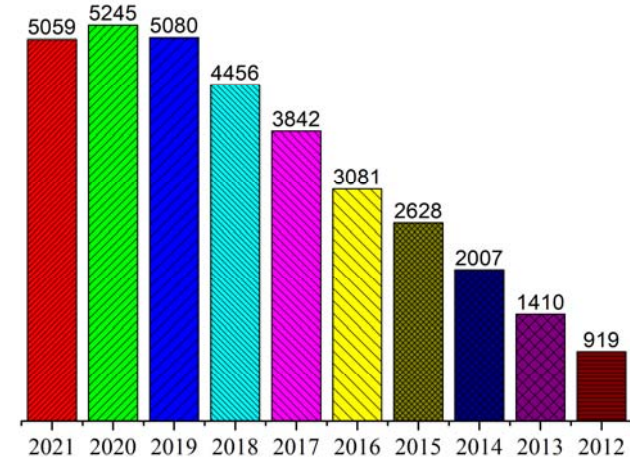
Tablo 1. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması [21,26] (Comparison of electrochemical energy storage systems)

Özellikler	Kapasitör	Süperkapasitör	Lityum-iyon Batarya
Özgül Enerji (W h kg ⁻¹)	<0,1	1-10	250
Özgül Güç (W kg ⁻¹)	>10.000	500-10.000	<1000
Hücre Gerilimi (V)		2,7- 3,0	3,6
Şarj Süresi	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ san	1-30 san	600 san
Kolomb verimliliği (%)	~100	90-95	70-85
Çevrim Sayısı	>500.000	>100.000	500

literatüre katkı koyulması ve bu alanda çalışma yapacak olan bilim insanlarına farkındalık yaratmak için hazırlanmıştır.



Şekil 4. 2012-2021 yılları arası Google Scholar indeksinde "supercapacitor" anahtar kelimeli dokümanlar (Documents with keyword "supercapacitor" in Google Scholar index between 2012-2021)



Şekil 5. 2012-2021 yılları arası WOS indeksinde "supercapacitor" anahtar kelimeli belgeler (Documents with keyword "supercapacitor" in Google Scholar index between 2012-2021)

2. Süperkapasitörlerin Temelleri (Fundamentals of supercapacitors)

Süperkapasitörler, üç sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 6'da süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot türleri tablosu gösterilmektedir [27].

2.1. Elektrik Çift Katmanlı Kapasitans (EDLC) (Electric double layer capacitance)

Kapasitör, 1745 yılında Pieter Van Musschenbroek tarafından icat edilmiştir. Musschenbroek "Leyden kavanozu" adını verdiği bir deney düzeneğinde su veya cıva dolu cam kavanozun içine metal çubukları daldırmıştır. Dielektrik ortamda kavanoz hızlı bir biçimde döndürülerek statik elektrik yükün birikimi sağlanmıştır. Bunun

ardından Von Helmholtz tarafından 1853 yılında elektriksel yüklerin sadece elektrotların üzerinde birikmediği, elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde de yük birikebileceği görüşünü ileri sürmüştür [28]. Helmholtz'a göre elektrotta zıt yükler elektrot-elektrolit ara yüzeyinde atomik bir mesafede bulunmaktadır [29]. Elektrik çift katmanlı kapasitörlerde aynı kapasitif davranış paralel plakalar boyunca devam etmektedir [30]. Daha sonra elektrolit içinde sabit potansiyel altındaki elektrotların performansı incelemek için Helmholtz modeli, Grahame modeli, Gouy-Chapman modeli ve Gouy-Chapman-Stein modeli gibi çeşitli modeller açıklanmıştır.[31].

EDLC (Electric Double Layer Capacitor, Elektrik Çift Katmanlı Kapasitör) süperkapasitörler, süperkapasitörlerin yaygın kullanılan bir sınıfıdır ve pazar payının büyük çoğunluğuna sahiptir [26]. EDLC, teknolojinin gelişmesi ile tanışabilir cihazlar ve elektrikli araçlar için yüksek güç yoğunluğu sayesinde avantaj sağlamaktadır. EDLC süperkapasitörler daha uzun çevrim sayısı [26] ile lityum-iyon bataryalardan da ön plana çıkmaktadır.

EDLC süperkapasitörler, iki tane karbon bazlı elektrot, elektrolit ve bir ayırıcıdan oluşan sistemlerdir. Bu sistemde bulunan iki elektrot gözenekli ve polarize bir yapıya sahiptir. Karbon bazlı elektrotlar, iyi kimyasal kararlılığa, iyi elektriksel iletkenliğe sahip olması EDLC süperkapasitörler için önemli bir katkı sağlamaktadır [30, 32]. Bunun yanı sıra süperkapasitörlerde enerji depolama için önemli olan bir diğer etkende geniş yüzey alanıdır. Karbon bazlı elektrotlar geniş yüzey alanına sahip malzemelerdir [33]. Dışardan bir potansiyel uygulandığında, iki elektrot arasında elektrik alan oluşmaktadır. Bu durum elektrolit içindeki iyonların, karşıt elektrot yüzeylerine hareket etmesini sağlamaktadır. Böylece iyonlar ve elektrotlar arasında atomik bir mesafede bir çift katman oluşmaktadır (Şekil 7). Ayırıcı süperkapasitör çalışmıyorken elektrotların fiziksel temasını engellemek için kullanılmaktadır. EDLC süperkapasitörlerde yük transferi yerine elektriksel yükler elektrostatik olarak depo edilmektedir. Elektriksel yükler, elektrot ara yüzeylerinde faradik olmayan (elektrostatik) (yüzey yoğunluğunun potansiyelinden bağımsız) şekilde oluşmaktadır [34,35].

EDLC süperkapasitörler için kullanılan karbon bazlı elektrotların gözenek yapıları, süperkapasitörün özgül kapasitansını ve iyon hareketlerini etkilemektedir. Elektrot gözeneklerinin geniş hacimde olması özgül ve hacimsel kapasitans artış etkisi göstermektedir [36]. Ancak gözeneklerin iyon çaplarından daha küçük olması iyonların gözeneklere girmesini engelleyecektir. Bu durum süperkapasitörde elektrokimyasal performansın düşmesine yol açmaktadır [21].

Süperkapasitörlerde özgül kapasitans değeri Eş. 1 ile hesaplanmaktadır. "Q" kütle başına elektrotun depoladığı yük miktarı ve "V" uygulanan potansiyel değerini göstermektedir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

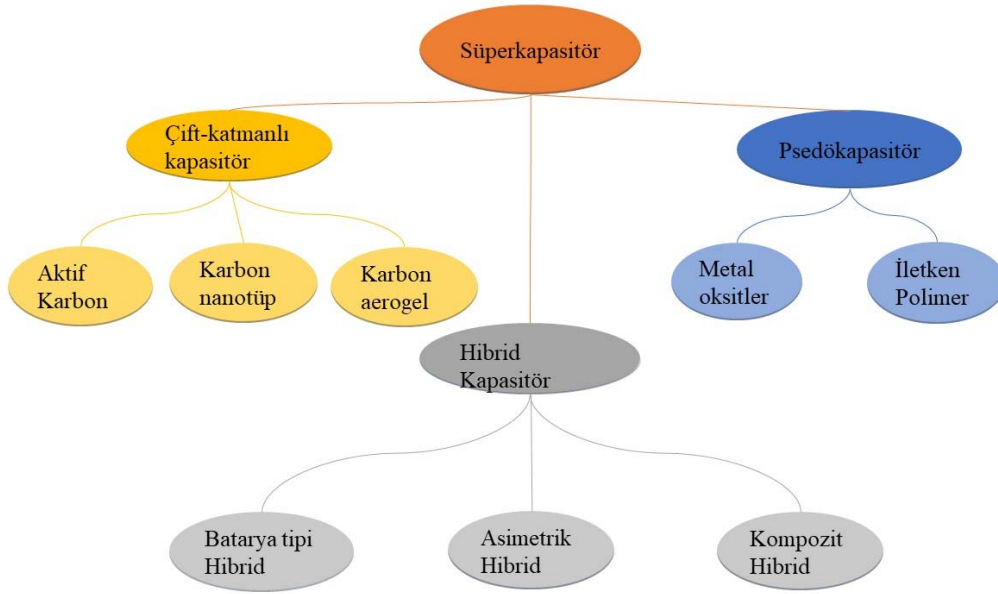
EDLC süperkapasitörlerdeki özgül kapasitans değeri ise Eş. 2 ile hesaplanmaktadır. "ε_r" elektriksel çift katmandaki bağıl dielektrik sabiti, "ε₀" vakum sabiti, "A" elektrotun özgül yüzey alanı ve "d" elektriksel çift katmanın kalınlığını temsil etmektedir.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

2.1.1. Elektrot malzemeleri (Electrode materials)

EDLC kapasitörler için karbon bazlı elektrotlar, aşağıdaki kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [33].

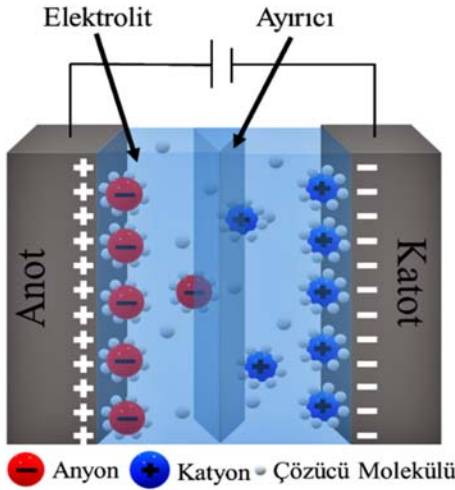
- Yüksek sıcaklıkta kararlılık



Şekil 6. Süperkapasitörün sınıflandırılması ve elektrot tipleri (Classification of supercapacitor and types of electrodes)

- Kontrol edilebilir gözenek yapısı
- İyi korozyon direnci
- Yüksek yüzey alanı ($\sim 1-2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)
- Yüksek iletkenlik özelliği
- Kompozit malzemelere uyumluluk
- Nispeten düşük maliyet

sonrası, yüksek mekanik özelliklere sahip, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir [38]. Karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüp olarak ikiye ayrılmaktadır [39]. Karbon nanotüpler geniş özgül yüzey alanına sahiptir. Bu durum elektrolit iyonlarının hızlı taşınımı için fırsat yaratmaktadır.



Şekil 7. EDLC Çalışma Prensibi (Working Principle of EDLC)

EDLC elektrotlardan olan karbonun dört tane allotropu bulunmaktadır. Bunlar: elmas (sp^3 bağ yapılı), grafit (sp^2 hibritleşmesi), karbon (sp^1 hibritleşme) ve fullerendir. Doğada bulunan elmas ve grafit dışındaki türleri sentetiktir. Bu dört allotrop ile farklı üretim yöntemleri vasıtasıyla daha üstün özellikli malzemeler üretilmektedir.

2.1.1.1. Karbon nanotüpler (Carbon nanotubes)

Karbon nanotüp 1991 yılında, grafit plakalara silindirik şekil verilmesiyle elde edilmiştir [37]. Karbon nanotüpün üretilmesi

Lityum katkılanmış tek duvarlı karbon nanotüpler, batarya elektrotu olarak kullanıldığında yüksek tersinmez kapasiteye ve daha geniş voltaj histerisiz penceresine neden olarak avantaj sağlamaktadır [40]. Karbon nanotüplerin bu elektrokimyasal özelliğinin yanı sıra, saflaştırılmış karbon nanotüp tozların özgül kapasitansı $20-80 \text{ F.g}^{-1}$ değerindedir [41]. Özgül kapasitans değeri, karbon nanotüpe oksidasyon işlemi uygulayarak yaklaşık 130 F.g^{-1} değerine kadar çıkarılabileceği gözlemlenmiştir [42]. Bunun yanında kimyasal aktivasyon sayesinde karbon nanotüplerin yüzey alanı genişletilmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzey alanı $\sim 250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olmasına karşı potasyum hidroksit ile aktive edildikten sonra BET yüzey ölçümlerinde $430-1035 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ kadar artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Yüzey alanı artışı sonrası, karbon nanotüpün alkali elektrolitte 90 F.g^{-1} ve susuz elektrolitte 65 F.g^{-1} özgül kapasitans değerlerinde olduğu analiz edilmiştir [43].

2.1.1.2. Aktif karbon (Active carbon)

Aktif karbonlar süperkapasitör uygulamalarında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Karbon içeriği bakımından zengin organik başlatıcıların (precursor) inert atmosfer ortamında ısı işlemi sayesinde elde edilmektedir. Organik başlatıcılar üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar: doğal kaynaklardan elde edilen, hindistan cevizi kabukları, ağaçlar, şeker kamışı küspesi, kiraz çekirdeği; fosil ve türevleri, kömür, zift, vb. ve polimerler gibi sentetik [44] olarak elde edilmektedir. Karbon başlatıcının fiziksel yani ısı işlemi sonrası aktivasyonu dışında kimyasal aktivasyon ile de aktif karbon üretilebilir. Bunun için potasyum hidroksitler, metal klorürler ve oksitler gibi indirgeyici kimyasallar kullanılarak düşük sıcaklıklarda ($400-700^\circ\text{C}$) işlem uygulanır [29]. Uygulanan aktivasyon işlemleri [45] sonrasında karbon parçacıklarının üzerinde gözenekler oluşmaktadır [46]. Bu durum aktif karbon malzemelerin yüksek özgül yüzey alanına ($\sim 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip olmasına neden olmaktadır. Aktif

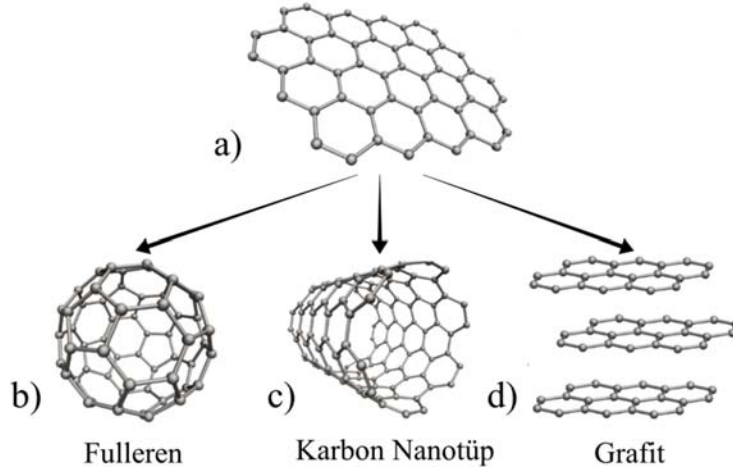
karbon ile geliştirilen süperkapasitör elektrotların 0,5 ve 20 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda 340 ve 217 F.g⁻¹ özgül kapasitans değerleri gözlemlenmiştir [47].

2.1.1.3. Grafen (Graphene)

Grafen, 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından fulleren ve nanotüp çalışmaları esnasında keşfedilmiştir. Bu malzeme üstün mekanik özelliklere, optik, elektronik ve yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğu için oldukça ilgi görmektedir [48]. Grafen, düzgün altıgen bir yapıdadır ve farklı boyutlardaki karbon bazlı malzemelerin temelini oluşturmaktadır (Şekil 8a). Grafen yapısının sarmalanması sonucu sıfır boyutlu fulleren (Şekil 8b), silindirik döndürülmesi sonucu bir boyutlu karbon nanotüp (Şekil 8c) ve grafit ise ondan fazla tabaka ile oluşturulmuş üç boyutlu şeklidir (Şekil 8d).

Grafen, karbon-karbon mesafesinin 1.42 Å olmasıyla karbonun sp² hibritleşmesi sonucu meydana gelmektedir. Bu güçlü sp² kovalent bağı kristal yapıda etkili atom titreşimlerine neden olarak grafenin üstün özelliklerini ortaya çıkarmaktadır [49]. Grafen yapısı içerisindeki sigma bağları elektron hareketliliğinden rezonant bir değerlik oluşturularak üstün elektrik iletkenliği ortaya çıkartmaktadır [50]. Üstün elektronik özellikleri sayesinde süperkapasitör uygulamalarında kullanımı yaygın olan grafen, geniş yüzey alanına (2630 m²g⁻¹) sahiptir. Bunun yanı sıra tek tabaka grafenin kapasitans değeri yaklaşık 21 µF cm⁻² olarak gözlemlenmiştir [51].

EDLC kapasitörlerde kullanılan karbon ve karbon türevlerinden oluşturulmuş elektrotlu süperkapasitörlerin karşılaştırılması Tablo 2’de gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda yüksek özgül alanının enerji ve güç yoğunluğundaki etkisi gösterilmiştir. Bunun yanı sıra yüksek



Şekil 8. Grafen ve yapıları (Graphene and its structures)

Tablo 2. Karbon ve Türevlerinden oluşturulan elektrotlu süperkapasitörlerin karşılaştırılması (Comparison of electrode supercapacitors formed from Carbon and Derivatives)

Elektrot Malzemesi	Özgül Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	Döngü Kararlılığı	Özgül Kapasitans (F g ⁻¹)	Enerji Yoğunluğu (W h kg ⁻¹)	Güç Yoğunluğu (W kg ⁻¹)	Ref.
Gözenekli Grafen (PG)	1458	>10.000 %91	177; J=1 A g ⁻¹	-	-	[52]
Gözenekli Karbon	967	>10.000 %96	274; J=1,3 A g ⁻¹	10,8	694	[53]
Aktif Karbon	2149	>10.000 %98	93; J=0,5 A g ⁻¹	29	1506	[54]
Gözenekli karbon Nitrid/Grafen aerojel	-	>10.000 %94,4	231; J=0,2 A g ⁻¹	11,6	8000	[55]
Grafitik karbon Nitrid/Aktif karbon	823,93	-	266; J=1 A g ⁻¹	8,89	303,13	[56]
Bio (Alg) Karbon Fiber	731	>10,000 %94	272	5,66	2750	[57]
AC@rGO/CB/CNT	1590,71	>30,000 %65,9	104	23,5	41900	[58]
Gözenekli karbon sünger	1900,2	>10,000 %94,5	403,6; J=0,5 A g ⁻¹	5,8	17300	[59]
Atık kauçuktan N doplu karbon siyahı	247,5	-	48; J=1 A g ⁻¹	-	-	[60]
Gözenekli grafen nanosheet	2414,5	>10,000 %91,3	369; J=1 A g ⁻¹	25,2	178,4	[61]
Siyah mürekkep tozu (Karbon siyahı)	1356	-	156	3,77	11,65	[62]
Asfaltın	2290	>10,000 %91	311; J=40 mA g ⁻¹	35,7	525,4	[63]
Ağ yapılı karbon siyahı	624	-	166; J=1 A g ⁻¹	-	-	[64]
Sıcaklık Kontrollü rGO	279,1	>10,000 %81,2	326; J=5 A g ⁻¹	-	-	[65]
N doplu Grafen köpük	1806	>10,000 %99,5	354; J=0,5 A g ⁻¹	71,5	650	[66]
Elektrospun Lignin karbon nanofiber	2042,86	>10,000 %97,1	442; J=1 A g ⁻¹	37,1	400	[67]
AC/CNT/rGO Film	913,4	-	101	30	-	[68]
GO/CNT	246	>10,000 %89,6	412,8; J=1 A g ⁻¹	-	-	[69]
N/S doplu CNT	224	>1000 %89	172,0; J=1 A g ⁻¹	-	-	[70]
CNT@MF-C	197,03	>10,000 %97,8	319,6; J=0,5 A g ⁻¹	9,53	400	[71]

AC: Aktif karbon; rGO: indirgenmiş grafen oksit; CB: karbon siyahı; CNT: karbon nanotüp; MF-C: Melamin formaldehit kaplama; J: akım yoğunluğu

döngü sayısındaki kararlılık, süperkapasitör elektrotun uzun çalışma ömrüne sahip olduğu anlaşılmaktadır.

2.1.1.4. Biyokütle kazanımlı karbon malzemeler (Biomass-derived carbon materials)

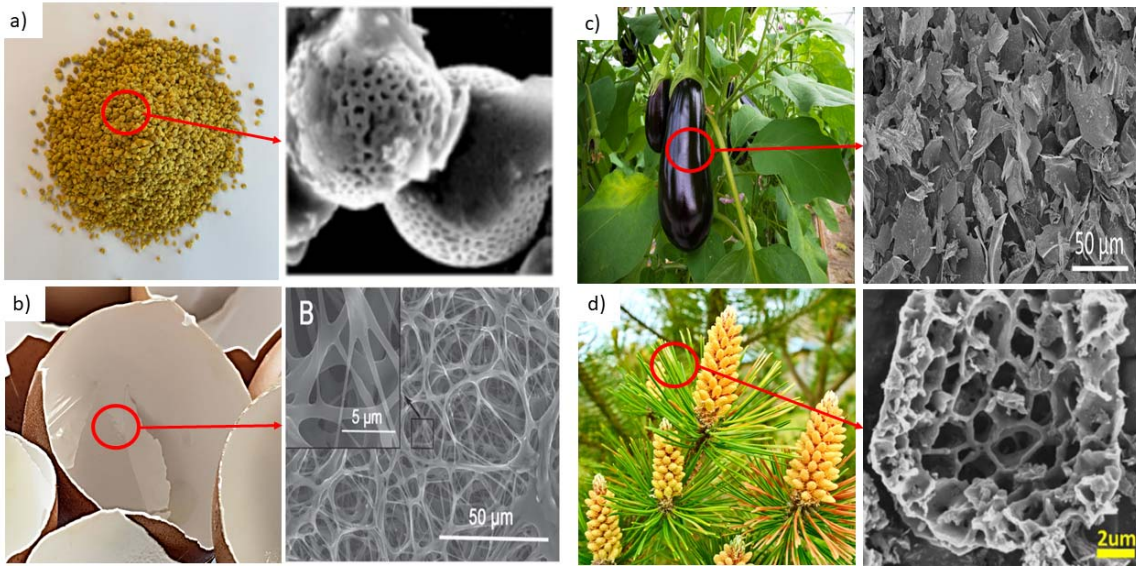
Karbon malzemeler, iyi yapısal dayanıma, iyi gözenekliliğe, kısmen düşük maliyetlere ve kolay ayarlanabilir yüzey kimyası özelliklerine sahip olmasından dolayı süperkapasitörlerde tercih edilmektedir. Ancak, grafen, karbon nanotüp, fulleren gibi karbon yapıları geri dönüştürülemeyen petrol türevlerinden elde edilmektedir. Bu durum kaçınılmaz çevre kirliliğine neden olmaktadır [72]. Biyokütle ya da biyokütle atıkları doğada bolca bulunan sürdürülebilir karbon kaynaklarıdır. Geçmişteki enerji kaynakları için biyokütle çalışmaları sadece hayvan atıklarını içeriyor olsa da yeni çalışmalar tüm organik atıklardan enerji kaynağı ve malzemeleri üretildiğini sunmaktadır [73]. Buna örnek olarak; çay atıkları, kahve atıkları, portakal kabuğu, söğüt yaprağı, atık soya posası gibi çok çeşitli biyokütle atıkları gösterilebilir [74]. Doğada bulunan çeşitli biyokütle öncülleri 0D-3D mikro yapılarda yer alabilmektedir (Şekil 9). Biyokütle, bol miktarda C, H, O, N, P, S ve farklı metalleri içeren doğal bir karışımdır. Biyokütlenin yapısında bulunan bu hetero atomlar süperkapasitörlere üstün elektrokimyasal performans gösterebilmektedir [75]. Literatürde yapılmış çalışmalarda biyokütle esaslı elektrotların özgül

yüzey alanları 100-4000 m².g⁻¹ aralığında ve özgül kapasiteleri ise 100-600 F.g⁻¹ aralığında yer almaktadır (Tablo 3).

2.2. Psödokapasitörler (Pseudocapacitor)

Conway vd. 1970'li yıllarda yaptıkları çalışmada elektrot yüzeyinde tersinir redoks tepkimelerinin olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu durum EDLC süperkapasitörlere benzer elektrokimyasal özellikler gösterdiğini fakat EDLC süperkapasitörlerden daha fazla enerji depoladığını fark etmişlerdir [91]. EDLC ve batarya ile benzer elektrokimyasal özellikler gösterdiği için Yunanca 'da "sözde" anlamına gelen "Pseudo" ekini alarak, farklı bir süperkapasitör sınıfını oluşturmaktadır. Psödokapasitörler, batarya ve EDLC süperkapasitörler arasında bulunmaktadır [26].

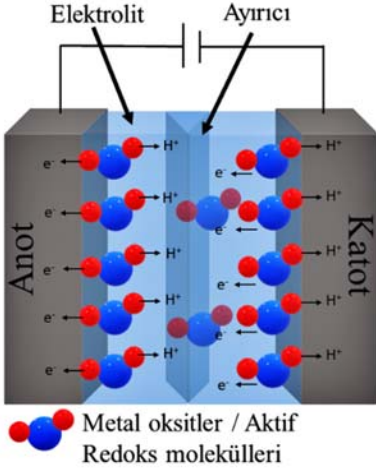
Psödokapasitörler, diğer ismiyle faradik süperkapasitörler, elektrotlara potansiyel uygulandığında hızlı ve tersinir faradik reaksiyonlar ile enerji depolayan sistemlerdir. Redoks tepkimeleri bazı geçiş metalleri (RuO₂, MnO₂, vb.) ve iletken polimerleri içerir. Psödokapasitörlerde, tersinir adsorpsiyonu (metal yüzeyde hidrojen adsorpsiyon), geçiş metallerinin redoks tepkimesi ve iletken polimerlerin yük oryantasyonu olarak üç şekilde faradik reaksiyon gerçekleşmektedir [92]. Şekil 10'da psödokapasitör davranış gösteren bir süperkapasitör hücre gösterilmektedir.



Şekil 9. Biyokütle öncülleri ve mikro yapıları: a) Kanola poleni [76]; b) Yumurta zarı [77]; c) Patlıcan [78]; d) Kozalak poleni [79] (Biomass precursors and microstructures: a) Canola pollen [76]; b) Egg membrane [77]; c) Eggplant [78]; d) Conifer pollen [79])

Tablo 3. Biyokütle öncüllerinin elektrokimyasal performansının karşılaştırması
(Comparison of electrochemical performance of biomass precursors)

Elektrot Malzemesi	Özgül Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	Döngü Kararlılığı	Özgül Kapasitans (F g ⁻¹)	Enerji Yoğunluğu (W h kg ⁻¹)	Güç Yoğunluğu (W kg ⁻¹)	Ref.
Hindistan Cevizi Kabuğu	2440	2000 %93	158; J=0,2 A g ⁻¹	7,6	4500	[80]
C Vitamini	3112	>12.000 %96	428; J=0,04 A g ⁻¹	12	9908	[81]
Kokulu Çay Zeytini	1462	>5.000 %94,7	252; J=1 A g ⁻¹	-	-	[82]
Çam Fıstığı Kabuğu	2093	>10.000 %94,6	324; J=0,05 A g ⁻¹	11,9	463,6	[83]
Spirulina Platensis	0,319	-	50; J=2 A g ⁻¹	-	-	[84]
Çay Fabrikası Atığı	-	>10,000 %94	155; J=2 A.g ⁻¹	5,66	2750	[85]
Tanen (Tanik asit)	2005,7	>10,000 %92,1	332,7; J=1 A g ⁻¹	23,7	459,1	[86]
Mantar	1373	>10,000 %104,3	307,4; J=1 A g ⁻¹	23,7	17300	[87]
Çakal Eriği (Prunus Spinosa)	247,5	>100 %92,22	56,08; J=0,5 A g ⁻¹	7,05	-	[88]
Işgın (Rheum ribes)	51,72	-	70,82; J=1 A g ⁻¹	6,78	618,86	[89]
Arpa Samanı	515	5000 %99	515; J=2 mA g ⁻¹	10,71	720	[90]



Şekil 10. Psödokapasitör çalışma prensibi (Working Principle of Pseudocapacitor)

Psödokapasitörler, faradik reaksiyonlar ile yük depolama işlemi yaptığı için, potansiyel uygulandığında hızlı ve tersinir redoks tepkimeleri sayesinde elektrot-elektrolit ara yüzeyinde yük transferi gerçekleşmektedir. Psödokapasitörlerin şarj-deşarj mekanizmaları bataryalara benzemektedir. Psödokapasitörün katot elektrotun da oluşan reaksiyon Eş. 3 ile tanımlanmaktadır.



Anot elektrotta oluşan reaksiyon Eş. 4 ile tanımlanmaktadır.



Reaksiyon 3 ve 4’ de verilen E_p ve E_n , pozitif ve negatif elektrotu, A^- ve C^+ , anyon ve katyonu, δe^- , redoks tepkimelerine bağlı elektrosorpsiyon değeri ve || elektrot-elektrolit ara yüzeyini belirtmektedir, Psödokapasitörlerin teorik kapasitans formülü Eş. 5 ile hesaplanmaktadır. Redoks reaksiyonundaki ortalama transfer edilen elektron sayısı “n” ile, “F” Faraday sabiti (96485 C/mol), “M” metal oksitin mol kütlesi ve “V” uygulama potansiyelini göstermektedir [93].

$$C = \frac{n \times F}{M \times V} \quad (5)$$

Faradik mekanizma ile enerji depolama psödokapasitörlere, EDLC süperkapasitörlerden daha yüksek özgül kapasitans değeri gösteriyor olsa da düşük elektrik iletkenliği ve zayıf şarj-deşarj çevrim döngüsüne sahiptir. Bu durum, redoks tepkimelerinin kinematiki dolayısıyla süperkapasitörü sınırlandırmaktadır. EDLC ve psödokapasitörlerin karşılaştırılması Tablo 4’de ayrıntılı olarak sunulmaktadır. Araştırmacılar, elektrot yüzey alanına artırarak ya da

karbon elektrot ve metal oksit elektrot kullanılarak yapılan asimetrik elektrotlu süperkapasitörler tasarlayarak psödokapasitörleri geliştirmektedir [94].

2.2.1. Metal oksitler (Metal oxides)

Psödokapasitörler için yaygın olarak kullanılan elektrot malzemelerinden olan metal oksitler geçiş metallere (RuO₂, MnO₂, vb.) oluşmaktadır. Süperkapasitörlerde yüksek enerji ve güç yoğunluğunu hedefleyen çalışmalarda yüksek özgül kapasitans ve iletkenliğe sahip metal oksitler ve kompozitleri kullanılmaktadır [95]. Psödokapasitörün çalışma prensibine göre elektrot-elektrolit arayüzeyinde yük-iyon transferinin hızlı olması istenmektedir. Bu anlamda geçiş metal oksitleri elektrot yüzeyindeki 2-50 nm arasında bulunan mezo-gözenekler sayesinde yüksek performans göstermektedir [96]. Bunun yanı sıra metal oksit ve kompozitleri süperkapasitörde düşük iç direnç sergileyerek güçlü faradik reaksiyona neden olmaktadır [97].

2.2.2. İletken polimerler (Conducting polymers)

İletken polimerler 1977 keşfedilmiş mükemmel optik ve elektriksel özelliğe sahip malzemelerdir [98]. Elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere polianilin (PANI), Polipirol (PPy) ve Poli(3,4 etilendioksitiofen) (PEDOT) yaygın kullanılan iletken polimerlerdir [99]. İletken polimerlerin, yüksek kapasitansa, iyi elektrik iletkenliğine, çevre koşullarında kararlı olmasına, maliyeti düşük ve kolay üretilebilir olmasından dolayı süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılması dikkat çekicidir [100]. Sadece iletken polimerlerden oluşan elektrotlarda PEDOT için 210 F.g⁻¹ [101], PPy için 480 F.g⁻¹ [102] ve PANI için 775 F.g⁻¹ [103] kapasitans değerlerine sahiptir.

Metal oksitler ve iletken polimerler ile oluşturulmuş elektrotlardan oluşan süperkapasitörlerin karşılaştırılması Tablo 4’te detaylı olarak sunulmuştur. Metal oksitler ve iletken polimerler ile yapılan elektrotların döngü kararlılıkları düşük olsa da yüksek spesifik kapasitansa sahiptir.

2.3. Hibrit süperkapasitörler (Hybrid supercapacitors)

Hibrit süperkapasitörler, iki farklı elektrot ile oluşturulmuş süperkapasitör tiplerinden biridir. Aynı zamanda iki temel süperkapasitör mekanizmasını da içermektedir. EDLC mekanizmalarındaki enerji yoğunluğu sorununa çözüm olarak hibrit süperkapasitörler kullanılmaktadır. Örneğin; bir elektrotun karbon bazlı olması süperkapasitörün bu elektrot kısmında EDLC mekanizmasını, diğer elektrotun metal oksit içermesi psödokapasitör mekanizmasının etkili olmasını sağlamaktadır. Bu durum kapasitansın ve hücre voltajının artışıyla birlikte enerji yoğunluğunda artışa neden olmaktadır. Hibrit süperkapasitör, elektrot/kapasitör tip (örneğin EDLC/Psödo) ve elektrot/batarya tip (Şekil 11) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [124]. Elektrikli araçlar ve elektronik ürünlerin yüksek enerji ve güç yoğunluğunda iyi çevrim sayısına sahip olan enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu anlamda

Tablo 4. EDLC ve Psödokapasitörün karşılaştırılması [16,93] (Comparison of EDLC and Pseudocapacitor)

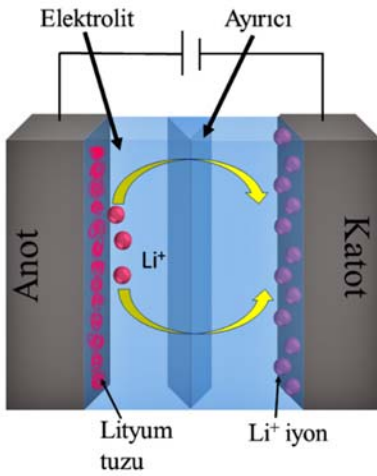
	Elektrik Çift-Katmanlı Kapasitör (EDLC)	Psödokapasitör
Yük Depolama Mekanizması	Elektrostatik mekanizma (Faradik olmayan)	Faradik mekanizma
Elektrot Malzemesi	Karbon bazlı (Karbon fiber, karbon nanotüp, grafen, vb.)	Geçiş Metal oksitler ve iletken polimerler
Elektrokimyasal Değerler	Düşük enerji yoğunluğu, iyi çevrim sayısı, iyi kimyasal kararlılık, düşük özgül kapasitans	Yüksek özgül kapasitans, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu, düşük çevrim sayısı

Tablo 5. Metal oksitler ve iletken polimer elektrotlu süperkapasitörlerin karşılaştırılması
(Comparison of metal oxides and conductive polymer electrode supercapacitors)

Elektrot Malzemesi	Döngü Kararlılığı	Özgül Kapasitans (F g ⁻¹)	Enerji Yoğunluğu (W h kg ⁻¹)	Güç Yoğunluğu (W kg ⁻¹)	Ref.
CoS ₂ /C	>1000 %72,5	1320,3; J=1 A g ⁻¹	-	-	[104]
CoMn ₂ O ₄ /CNTs/AC	>5000 %76,8	133,28; J=0,5 A g ⁻¹	47,9	400	[105]
MoO ₃ /GO/MWCNTs/grafit levha	>2000 %86,8	473; J= 4,32 A g ⁻¹	-	-	[106]
rGO/CNTs/Fe ₂ O ₃ /PEDOT: PSS	>10000 %98,2	1924 mF cm ⁻³	33,6	166	[107]
N-NiCoO ₂	>5000 %92	1449; J= 1 A g ⁻¹	34,98	-	[108]
CoP/C-HE	>10.000 %92,8	461,4; J= 1 A g ⁻¹	42,4	800	[109]
BiMnO ₃	>5000 %90-97	1500; J= 20 mA cm ⁻²	102	720	[110]
CuCo ₂ O ₄ /CuO	>5000 %84,36	279,36; J= 1 A g ⁻¹	19,18	770,41	[111]
Fe ⁺³ lignin hidrojel	>10.000 %94,1	301,8 A.Y.	26,73	2380	[112]
ZnO/NiO	>5000 %96,12	665,4; J= 1 A g ⁻¹	26,73	641,5	[113]
NiO/MnO ₂ /MWCNT	>3000 %93,5	1320; J= 1 A g ⁻¹	0,15	270	[114]
PPy/Grafen/TiO ₂	>500 %114	482,9; J= 1 A g ⁻¹	42,9	400	[115]
PANI/H-TiO ₂ NTs	>2000 %70,2	999; J= 0,6 A g ⁻¹	110,25	740,55	[116]
PANI/GO NFs	>1000 %92,1	780; J= 0,5 A g ⁻¹	30	216	[117]
PEDOT/CFC	>12000 %86	203; J= 0,5 A g ⁻¹	4,4	86	[118]
CB/CNT/MnO ₂ /PEDOT: PSS	>1000 %84,2	351; J= 0,5 A g ⁻¹	-	-	[119]
PANI/Grafen/Fe ₂ O ₃	>10.000 %82	1124; J= 0,25 A g ⁻¹	14,4	58	[120]
NiCoS Nanosheets	>2000 %97,8	1757; J= 1 A g ⁻¹	38,8	800	[121]
MnO ₂	>3000 %99,9	315; J= 0,2 A g ⁻¹	21,1	1333	[122]
NCS/Fe ₃ O ₄	>5000 %95	206; J= 1 A g ⁻¹	70,9	376	[123]

NTs: karbon nanotüp; NFs: Nano fiber; CFC: karbon fiber kaplama; NCS: N doplu karbon destekli; J: akım yoğunluğu

batarya tipi kapasitörler yüksek hızlı şarj olarak talebi karşılamaktadır [125].



Şekil 11. Hibrit Süperkapasitör (Hybrid supercapacitor)

Tablo 4'te ayrıntılı olarak verilmiş süperkapasitör elektrotları içinde karbon bazlı elektrotlar ile oluşturulmuş hibrit süperkapasitörlerde yer almaktadır. Bu süperkapasitörler bir elektrodunda EDLC tipi mekanizma ve diğer elektrodunda Psödokapasitif tipi mekanizma ile çalışmaktadır. Karbon bazlı, metal oksit ve iletken polimerler ile oluşturulan süperkapasitör elektrotlar sayesinde süperkapasitörde yüksek döngü sayılarında yüksek kararlılık gösterdiği anlaşılmaktadır.

2.4. Elektrolitler (Electrolytes)

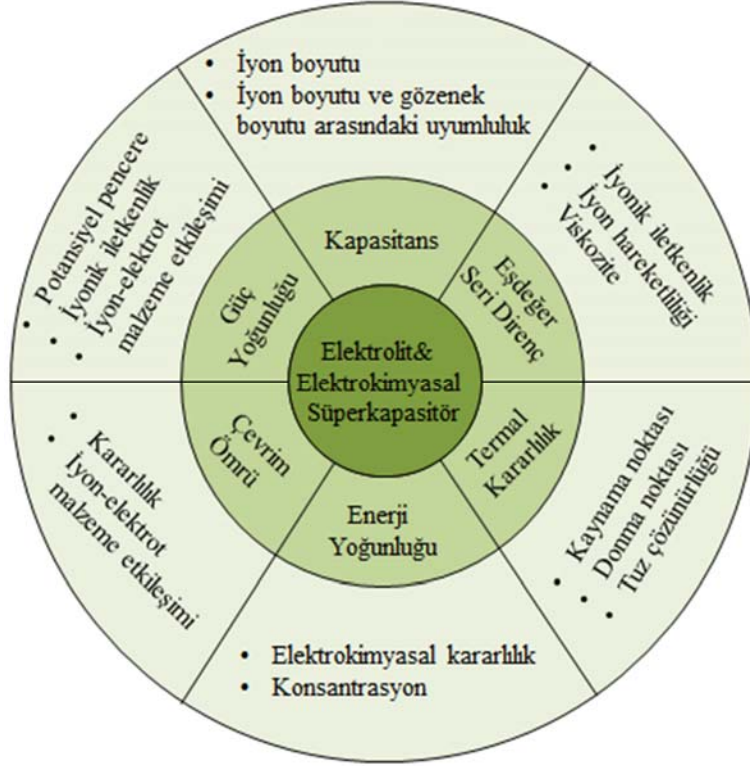
Elektrolit tuzu ile çözücünün birleşimi anlamına gelen elektrolit elektrokimyasal süperkapasitörlerin (ES) temel bileşenlerinden biridir. Elektrolit, süperkapasitörlerde iki elektrot arasında yüklerin aktarılmasında ve dengelenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır

[126]. Elektrolitler, yapıya iyonik iletkenlik sağlar ve böylece hücredeki her elektrotta şarj işlemini kolaylaştırmaktadır. Bir elektrokimyasal süperkapasitör içindeki elektrolit, elektrik yükü depolaması için çift tabakanın (EDLC'ler) ve tersinir redoks reaksiyonlarının yaratılmasında temel bir rol oynar. Aynı zamanda elektrokimyasal süperkapasitörün performansını da belirlemektedir [29].

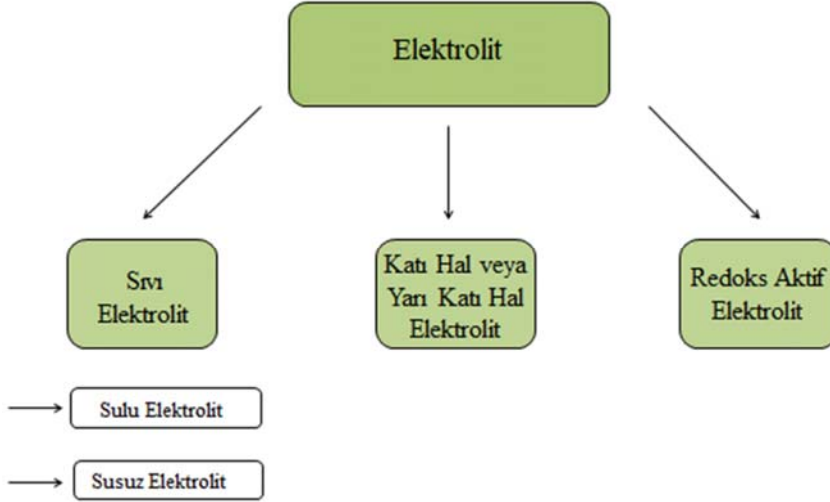
Günümüzde, ticari elektrokimyasal süperkapasitörlerin çoğunda, 2,5–2,8 V hücre voltajına sahip organik elektrolitler kullanılmaktadır. Tüm elektrokimyasal işlemlerde elektrolit ve elektrotlar arasındaki etkileşim, elektrot-elektrolit ara yüzey durumunu ve aktif malzemelerin iç yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Güvenli ve yüksek performanslı süperkapasitif cihazların kullanımı için elektrolit seçimi son derece önemli olmaktadır [127].

Süperkapasitörler için elektrolit seçiminde dikkat edilecek faktörler Şekil 12'de detaylı olarak gösterilmiştir. Genel olarak en önemli faktörler: (a) iyonik boyut ve tip, (b) elektrot malzemeleri, (c) iyon ve çözücü konsantrasyonu, (d) iyon ve çözücü etkileşimi, (e) potansiyel penceresi olarak belirtilir. Elektrolitler, EDLC'nin kapasitansını ve tersinir redoks reaksiyonlarını, süperkapasitörün çevrim ömrünü ve enerji/güç yoğunluklarını etkileyebilir. Örneğin hem güç yoğunluklarını hem de enerjiyi etkileyen elektrokimyasal kararlı potansiyel pencere (ESPW), bir süperkapasitörün çalışma hücresi voltajını doğrudan belirlemektedir.

Literatürde enerji depolama sistemleri için birçok elektrolit geliştirilmiş ve rapor edilmiştir. Elektrolitler temel olarak Şekil 13'de gösterildiği gibi, sıvı (sulu, organik ve iyonik sıvı) ve katı/yarı katı hal (organik ve inorganik) elektrolitler olarak sınıflandırılmaktadır [128–130]. Her iki elektrolit türünün de teknik avantajları ve dezavantajları vardır. Örneğin; sulu elektrolit kullanılan elektrokimyasal süperkapasitörler hem kapasitans hem de yüksek iletkenlik sağlayabilirken [131], düşük enerji yoğunluğu, döngü kararlılığı ve sızıntı sorunu bulunmaktadır [132]. Organik elektrolitler ve iyonik sıvılar (IL) daha yüksek voltajlarda çalışabilirler de, çok daha düşük iyonik iletkenliğe sahiptir [133]. Katı hal elektrolitleri, sıvı elektrolitlerin potansiyel sızıntı problemini önleyebilir, ancak aynı



Şekil 12. Elektrolitin elektrokimyasal süperkapasitör performansı üzerine etkisi (Effect of electrolyte on electrochemical supercapacitor performance) [127]



Şekil 13. Süperkapasitör uygulamaları için elektrolitlerin sınıflandırılması (Classification of electrolytes for supercapacitor applications)

zamanda düşük iletkenliğe sahiptirler [134]. Yanıcı olmayan, geniş elektrokimyasal kararlılık pencereleri ve yüksek konsantrasyonlu tuzlu sulu elektrolitlerinin nem toleransı, onları enerji depolama cihazları için umut verici elektrolitler haline getirmektedir [135]. Ancak yüksek viskoziteleri, düşük iletkenlikleri ve düşük sıcaklıkta tuz çökelmeleri enerji depolama cihazlarının performansını etkilemektedir. Elektrot malzemelerinin hızlı gelişimi ve uygulaması, uyumlu elektrolitlerin bulunmasına bağlıdır. Bu nedenle, elektrolitlerin reaksiyon mekanizması, tasarımı ve gelişimi, güvenli ve verimli süperkapasitif cihazlar geliştirmek için çok önemli bir konuma sahiptir [136].

Hedeflenen elektrolitlerin dezavantajlarının üstesinden gelmek ve genel elektrokimyasal süperkapasitörlerin performansını iyileştirmek için yeni elektrolit malzemeleri keşfetmeye yönelik kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Enerji depolama cihazlarının performansını üst düzeye çıkarabilecek yeni elektrolit malzemelerine yönelik birkaç farklı yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşımlar;

- Daha geniş bir çalışma voltaj penceresi, daha yüksek iyonik iletkenlik/viskozite, daha geniş bir çalışma sıcaklığı aralığı ve termal kararlılığa ve mekanik mukavemete ve elektrolit ile iyi bir

arayüzey uyumuna sahip yeni ve yüksek performanslı elektrolitlerin geliştirilmesi,

- Elde edilen yeni elektrolitlerin kapasitans, güç ve enerji yoğunlukları, enerji dolurma/boşaltma süreci dahil olmak üzere süperkapasitör özellikleri üzerinde pozitif etkilerinin araştırılması,
- Modelleme ve simülasyon yöntemleri kullanılarak deneysel sonuçlar yolu ile elektrokimyasal süperkapasitörlerin performansında elektrolitin rolünün daha iyi anlaşılmasını sağlamaktır [127].

2.4.1. Sulu elektrolitler (Aqueous electrolytes)

Genel olarak sulu elektrolitler, organik elektrolitlere ve iyonik sıvılara (IL) göre iyi iletkenlik göstermektedir. Bu durum, elektrokimyasal süperkapasitörlerin güç dağıtımını artıran eşdeğer seri direnci azaltmak için avantaj sağlamaktadır. Sulu elektrolitler genellikle hidratlı katyonlarının boyutuna ve anyonlarının hareketliliğine göre seçilmektedir. Bu faktörler hem iyonik iletkenliği hem de spesifik kapasitansı etkilemektedir [29]. Bununla birlikte, sulu elektrolitler, küçük elektrik voltaj penceresi nedeniyle ticari elektrokimyasal süperkapasitörler için uygun bir seçim olmamaktadır. Bu durum, ticari elektrokimyasal süperkapasitörlerde genellikle sulu olanlardan ziyade organik elektrolitleri kullanmasının temel nedenlerinden biridir. Genellikle sulu elektrolitler, Na_2SO_4 , H_2SO_4 ve KOH olarak en yaygın kullanılan temsilcileri olduğu alkali, asit ve nötr çözeltiler halinde gruplandırılmaktadır. Literatürde yapılmış bir çalışmada [137], nötr sulu elektrolitler (Li_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 vb.) kullanılarak MnO_2 nano çubuklarının performansı araştırılmıştır. Çalışmada, yeni üretilen aktif karbonlu süperkapasitör, 17 Wh.kg^{-1} gibi bir enerji yoğunluğu ve 2 kW.kg^{-1} güç yoğunluğu ile mükemmel döngü davranışı göstermiştir. Bu araştırma, enerji depolama teknolojisi için düşük maliyetli ve çevre dostu elektrolitik çözümlere ilham olmaktadır. Başka bir çalışmada [14], NaMnO_2 ve aktif karbon kombinasyonu, sulu Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak test edilmiştir. Bu sistem, $19,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ile maksimum enerji yoğunluğu ve 130 W.kg^{-1} ile yüksek güç yoğunluğu göstermiştir. Ayrıca, bu yapı %3'den az kapasitans kaybı göstererek mükemmel çevrim davranışı sergilemiştir. Bu kombinasyon, çevre dostu sulu elektrolitlerin [138] uygulamalarını daha da genişletmeye yardımcı olmaktadır. Süperkapasitörlerin endüstrileşmesinde, geleneksel elektrolitlerin değiştirilmesi ve daha iyi elektrik performansı elde etmek için halen çalışmalar sürdürülmektedir.

Süperkapasitör teknolojisinde kullanılacak elektrolitlerde kolay kullanım, sızıntı olmaması ve yüksek kapasitans özellikleri aranmaktadır. Bu bağlamda, sulu elektrolitler, kararlı bir elektrolitik sistem oluşturmak için farklı jellere eklenerek elektrolit yapısı oluşturulabilmektedir. Literatürde yapılmış bir çalışmada [139] poliakrilamid jeli 6 M KOH sulu bir çözeltiye yaklaşık 60 saat daldırarak yeni bir jel yapısında elektrolit oluşturulmuştur. Elde edilen elektrolitik sistemin, mükemmel döngü kararlılığı, hız kapasitesi ve 1 A.g^{-1} akım yoğunluğu 196 F.g^{-1} gibi yüksek spesifik kapasitansa ulaştığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçların poliakrilamid jelin homojen üç boyutlu mikro gözenekli yapısından kaynaklandığı ve bu sayede iyonik mobilitayı kolaylaştırdığı görülmüştür.

Son zamanlarda, enerji depolama cihazları için katı hal elektrolitleri, uzun vadeli elektrik performansı sırasında iyonik iletkenliğin bozulmasını ortadan kaldırdığı için dikkat çekmektedir. Literatürde yapılmış bir çalışmada PVA ve GO bir elektrospon matrisi hazırlanarak yeni bir katı hal matris elektroliti bildirilmiştir [140]. Bu katı hal matris elektroliti sulu bir elektrolitle filtrelendikten sonra mükemmel performans elde edildiği görülmüştür. Bu yeni matris, bağıl nemi %45 olan atmosferde bir aylık testten sonra %84 iyonik iletkenliğe sahip saf polivinil alkol (PVA)'dan çok daha az iyonik iletkenlik bozulması göstermiştir. Bu sonuçlar, sulu elektrolitlerden

yapılan bir katı hal matrisinin elektronik cihazlar için kararlı bir performans sağlayabileceğini açıkça göstermektedir.

2.4.2. Organik elektrolitler (Organic electrolytes)

Endüstriyel uygulamalarda organik elektrolit bazlı elektrokimyasal süperkapasitörler, tipik olarak 2,5-2,8V aralığındaki yüksek çalışma potansiyelinden dolayı oldukça sık kullanılmaktadır. Bu elektrolitlerin artan çalışma hücresi voltajı hem enerji hem de güç yoğunluklarında önemli bir gelişme sağlamaktadır. Ayrıca, organik elektrolitlerin kullanılması, mevcut toplayıcılar ve paketler için alüminyum gibi daha ucuz malzemelerin kullanılmasına da izin vermektedir. Organik elektrolitlerde su içeriği 3-5 ppm düzeyinin altında tutulmaktadır. Bu tür elektrolitler arasında asetonitril (ACN) ve propilen karbonat en yaygın kullanılan organik çözücü bulunmaktadır. ACN çevreye ve doğaya zararlı olmasına rağmen daha büyük miktarlarda tuz çözme yeteneğine sahip olmaktadır. PC tabanlı elektrolitler ise daha çevre dostudur, geniş bir çalışma voltajı, geniş çalışma sıcaklığı ve nispeten iyi iletkenlik sunmaktadır [92].

Elektrokimyasal süperkapasitörlerde kullanılan tipik organik elektrolitler, çözücü içinde çözünmüş iletken tuzlardan oluşmaktadır [127, 141]. Organik elektrolitlerde kullanılan tuzlar arasında tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF_4), tetraetilfosfonyum tetrafloroborat (Et_4PBF_4) ve trietilmetilamonyum tetrafloroborat (TEMABF_4) vb. bulunmaktadır. Daha az simetrik yapılar sergileyen tuzlar, daha düşük kristal kafes enerjisine sahip olmaktadır. Bu nedenle az simetrik yapıdaki tuzların çözünürlüğü daha fazla olmaktadır [21, 92].

Organik elektrolitlerin çalışma performansını etkileyen bazı unsurlar bulunmaktadır. Bu anlamda sulu elektrolitler kullanan elektrokimyasal süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında, organik elektrolite sahip süperkapasitörler genellikle düşük iletkenliğe, küçük bir spesifik kapasitansa sahip olmaktadır. Bu elektrolitler, uçucu, toksik, yanıcı ve yüksek maliyetli malzemeler olarak gösterilmektedir [142]. Ayrıca organik elektrolitlerde, kendi kendine deşarj ve performans yetersizliği sorunlarına neden olabilecek nem gibi olumsuzlukları ortadan kaldırmak için belirli ortamlarda karmaşık montaj ve saflaştırma işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [127, 143].

Literatürde yapılan bir çalışmada [144], elektrot malzemeleri için redoks katkı maddesi destekli rejeneratif elektrokatalitik yöntemi kullanılarak yüksek performanslı süperkapasitörler geliştirilmiştir. Bu çalışma ile aktif malzeme, elektrolit ve alt tabaka süperkapasitör parçalarının birlikte sinerjik olarak çalıştırmanın mümkün olduğu gösterilmektedir. Ayrıca, çalışmada mümkün olan en iyi elektrik performansını elde etmenin tasarımı yapılmıştır. Redoks katkı maddesi olarak elektrolite 1,4-naftokinon (NQ) eklenmiştir. Naftokinon eklenmesi ile elektrot yüzeyinde doğrudan redoks reaksiyonları ve faradik kapasitans meydana gelmiştir. Ayrıca, elektrot malzemelerini uzun süreli kullanım için yeniden üretme prosedürlerinin temeli de sağlanmıştır. Bu elektrot ile aktif karbondan asimetrik bir süperkapasitör elde edilmesi, 1091 Wh.kg^{-1} oldukça yüksek bir enerji yoğunluğuna ve 4007 F.g^{-1} gibi mükemmel spesifik kapasitansa ulaşılmasını sağlamıştır. Ayrıca bu yapı, 35 A.g^{-1} 'de 7000 döngü boyunca %84 kapasitif tutma özelliğine sahip bir süperkapasitörün oluşmasını sağlamıştır.

2.4.3. İyonik sıvı elektrolitler (Ionic liquids electrolytes)

Bir süperkapasitörde, elektrot malzemelerinin yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılığını korumak için doğru bir elektrolit seçimi önem taşımaktadır [145]. Süperkapasitörlerde ticari düzeyde kullanılan organik elektrolitler, patlama ve düşük tutuşma sıcaklıkları nedeniyle 70°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanımı uygun olmamaktadır.

Ayrıca, sulu elektrolitlerin kullanım aralığı suyun kaynama sıcaklığı ile sınırlıdır ve 80°C'nin üzerinde kullanılmamaktadır [29]. İyonik sıvılar; geniş çalışma voltaj aralıkları ihmal edilebilir buhar basıncı ve yanmazlık özelliğine sahip solvent içermeyen saf organik tuz [21, 146]. Bu özellikleri ile yüksek kimyasal ve termal kararlılıklara sahip olan iyonik sıvılar çok yüksek sıcaklıklarda bile kullanım için potansiyel adaylardır. İyonik sıvılar genellikle büyük bir asimetrik organik katyon ve bir inorganik veya organik anyondan oluşur. Belirli katyonların ve anyonların bu özel kombinasyonu, düşük bir erime noktalarının olmasını sağlar [133]. Birçok iyonik sıvı, fizikokimyasal özelliklerin kapsamlı varyasyonu ile geliştirilebilmektedir. Bu gelişmeye paralel olarak iyonik sıvı jel polimer elektrolitler, iyonik sıvıların bir polimer matrisine dahil edilmesiyle elde edilmiştir. İyonik sıvı jel polimer elektrolitler ile mekanik olarak güçlü, elektrokimyasal ve termal olarak kararlı ve oldukça iletken yapılar oluşturulmuştur. İyonik sıvıların; süperkapasitörlerde makro gözenekli karbon yapılar ile zayıf uyum göstermeleri, susuz bir ortam için karbon malzemeleri kurutmada sıkı koşullar gerektirmesi ve yüksek maliyetli oluşu endüstriyel kullanımını sınırlamaktadır [21].

Literatürde yapılan bir çalışmada [145] elektrolit olarak 1-etil-3-metilimidazolyum asetat (EMIM-Ac) içeren bir iyonik sıvının ve elektrot malzemesi olarak da aktif karbon kullanmanın termal etkileri hakkında ayrıntılı bir rapor yayınlanmıştır. Bu çalışmaya göre süperkapasitörün sıcaklığa bağlı performansı, 150°C'de 2 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda 142 F.g⁻¹ yüksek bir spesifik kapasitansa ve 15 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda ise %87 kapasitif iyon tutma gösterilmiştir. 150°C'de eşdeğer seri direnç değeri sadece 0.37 Ω cm² olarak bulunmuştur. Bu durumun nedeni, elektrolitin iyonik iletkenliğinin daha yüksek sıcaklıklarda gelişmesidir.

2.4.4. Biyokütle esaslı süperkapasitör elektrolitler (Biomass-based supercapacitor electrolytes)

Sürdürülebilir biyokütle malzeme bileşenlerine dayalı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi; çevreyi kirletmeyen, yenilenebilir ve biyobozunur malzemeler olmasından dolayı son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu amaçla Xun vd. yaptığı çalışmada, yenilenebilir biyokütle esaslı soya proteini izolatu, lityum sülfat (Li₂SO₄) tuzu ve elektrokimyasal aktivite edici potasyum iyodür (KI) redoks aracıları kullanılarak bir dizi yeni redoks jel polimer elektroliti hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolite KI ilavesi ile süperkapasitörün spesifik kapasitansı %156 oranında artış göstermiştir. Bu deneysel çalışma ile biyokütle esaslı soya proteini izolatu filminin süperkapasitörlerde ayırıcı olarak kullanımının uygunluğu hakkında çalışma yapılmıştır. Ayrıca, bu biyokütlenin süperkapasitörlerde mükemmel uygulama potansiyeli gösterilmiştir [147]. Literatürde yapılan diğer bir çalışmada, nano-boyutlu silisyum dioksit (SiO₂) ve lityum perklorat tuzu (LiClO₄) ile mısır nişastası esaslı biyobozunur polimer elektrolit üretilmiştir. Geliştirilen katı hal süperkapasitörde elektrolitlere SiO₂ ve LiClO₄ ilavesiyle iyonik iletkenliğinin ve süperkapasitör performansının iyileştiği bildirilmiştir [148]. Railanmaa vd. yaptığı çalışmada ise, farklı konsantrasyonlarda NaCl tuzu kullanılarak nişasta ve jelatin esaslı fiziksel çapraz bağlı süperkapasitör elektrolitleri hazırlanmıştır. Çalışmada yapılan elektrokimyasal test sonucunda jelatinin 1,5 mol/L'de 84,6 mS/cm iyonik iletkenliğe, nişastanın ise 2 mol/L 'de 71,5 mS/cm iyonik iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur [149].

Literatürde yapılan diğer bir çalışmada ise, karboksimetil selülozun (CMC) katyonik bir monomer yardımıyla iyi mekanik özelliklere, yüksek iyonik iletkenliğe sahip ve esnek yapıda polielektrolit hidrojel elektroliti hazırlanmıştır. Lityum sülfat (Li₂SO₄) tuzu içeren bu elektrolit ile elde edilen süperkapasitörün 2,1 V yüksek bir çalışma voltajına sahip olduğu bulunmuştur [150].

2.5. Ayırıcılar (Seperators)

Ayırıcı, negatif ve pozitif elektrotlar arasındaki teması ve elektron transferini önlemek için bir elektrokimyasal süperkapasitör hücresindeki iki elektrot arasına yerleştirilmiştir. Ayırıcılar güçlü bir elektronik yalıtım özelliğine sahiptir. Bu yapıların; elektrolit içinde iyon aktarımı için minimum dirence, elektrolitte yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa ve cihaz dayanıklılığı için iyi bir mekanik mukavemet gibi birkaç kritik özelliğe sahip olması istenmektedir [127,130]

Bu gereksinimlere dayalı olarak, süperkapasitör ayırıcılar genellikle ince ve oldukça gözenekli filmlerden veya membranlardan yapılmaktadır. Genel olarak ayırıcı malzeme seçimi yaparken elektrot tipine, çalışma sıcaklığına ve elektrokimyasal süperkapasitör hücre voltajına dikkat edilmektedir [130]. Ayırıcı malzemelerden selüloz, polimer membranlar ve cam elyaflar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin yanı sıra elektrokimyasal süperkapasitörler için GO filmleri [151] ve yumurta kabuğu zarları [152] gibi birkaç yeni ayırıcı malzeme keşfedilmiştir. Yapılan bir çalışmada [151], 1 M H₂SO₄ sulu elektrolit çözeltisine sahip süperkapasitörde ayırıcı olarak grafen oksitini kullanılması sonra proton iletkenliği sergileyebileceğini, bunun bir süperkapasitör ayırıcısı olarak kullanılabilceği gösterilmiştir.

3. Sonuçlar (Conclusions)

Günümüzde, enerjinin sürdürülebilir olması önem kazanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil kaynaklara göre doğaya karşı daha duyarlı ve çevre dostu olması enerjinin bu kaynaklardan elde edilmesini amaçlamaktadır. Ancak bu kaynaklardan elden edilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Bu yüzden bataryalar, piller gibi çeşitli enerji depolama sistemlerinin yanında süperkapasitörlerde bulunmaktadır. Süperkapasitörler geleneksel enerji depolama sistemlere göre olan üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi çeken bir alandır.

İçten yanmalı motorlu araçlarında çevreye verdiği zarar dolayısıyla daha doğa dostu elektrikli ve hibrit araçlara geçiş yapılmaktadır. Bugün elektrikli ve hibrit araçlarda Lityum-iyon batarya sistemlere ek olarak kullanılan süperkapasitör hücreler, enerji depolama alanında yüksek verimliliği sağlamaktadır. Bununla birlikte süperkapasitörlerin geleneksel pillere karşı yüksek güç yoğunluğuna sahip olması günlük hayatta kullandığımız fotoğraf makineleri, bilgisayar donanımları gibi birçok üründe yerini almaktadır. Sahip olunan yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj süreleri sayesinde savunma sanayinde aktif olarak kullanılmaktadır.

Malzeme geliştirmesi, elektrot tasarımı ve elektrolit optimizasyonu gibi alanlarda yapılan araştırmalar, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırma ve performanslarını optimize etme konusunda önemli ilerlemeler sağlamıştır. Nanomalzemeler, karbon bazlı malzemeler, metal oksitler, polimerler ve kompozitler, biyokütleden üretilen malzemeler gibi çeşitli malzeme türleri üzerinde yapılan çalışmalar, süperkapasitörlerin performansını artırmak için farklı stratejiler sunmuştur. Biyokütlenin süperkapasitörlerde kullanımının araştırılması çok güncel bir konu olup, daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda yapılan araştırmalar sonucunda, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyokütle esaslı süperkapasitör malzemelerinin, geleneksel süperkapasitörler malzemelerine potansiyel bir alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bu tür çalışmalar, sürdürülebilir enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunabilir.

Bu derleme makalesi, süperkapasitörlerin temel çalışma prensiplerini, farklı elektrot ve elektrolit malzemelerini, enerji yoğunluğunu artırmak için yapılan araştırmaları ve süperkapasitörlerin uygulama alanlarını ele almaktadır. Ayrıca süperkapasitörlerin mevcut

durumunu ve gelecekteki potansiyelini anlamak için bir kaynak olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra, süperkapasitörlerle ilgili özgün çalışmaları teşvik ederek, yeni teknolojik gelişmelere ve enerji depolama sistemleri ile ilgili literatüre katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu makalenin yazarlarından Çağatay ÖZADA, YÖK 100/2000 "Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler" öncelikli alanlar ve TÜBİTAK 2211/C Öncelikli alanlar burs programları kapsamında desteklenmektedir. Bunun yanı sıra makale yazarlarından Merve ÜNAL, YÖK 100/2000 "Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler" öncelikli alanlar burs programı tarafından desteklenmektedir. Ayrıca bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından FOA-2021-681 proje numarası ile desteklenmektedir.

Kaynaklar (References)

- Zhang Q.-Z., Zhang D., Miao Z.-C., Zhang X.-L., Chou S.-L., Research Progress in MnO₂-Carbon Based Supercapacitor Electrode Materials, *Small Weinheim an der Bergstrasse, Germany*, 14 (24), 2018.
- Apergis N., Payne J. E., Renewable and non-renewable energy consumption-growth nexus: Evidence from a panel error correction model, *Energy Economics*, 34 (3), 733–738, 2012.
- Kuhns R. J., Shaw G. H., Coal and Natural Gas, Navigating the Energy Maze, Springer International Publishing, 65–69, 2018.
- Kuhns, R.J., Shaw, G.H., The Energy Maze, Navigating the Energy Maze, Springer International Publishing, 1-6, 2018.
- Lin L., Ning H., Song S., Xu C., Hu N., Flexible electrochemical energy storage: The role of composite materials, *Composites Science and Technology*, 192, 108102, 2020.
- TÜİK, Sera Gazı Emisyon İstatistikleri 1990-2019, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Greenhouse-Gas-Emissions-Statistics-1990-2019-37196>, Erişim Tarihi Ocak 20, 2021.
- Ward J. S., Barker A., Undefined By Data: A Survey of Big Data Definitions. <http://arxiv.org/pdf/1309.5821v1>, Erişim Tarihi Eylül 20, 2013.
- Ritchie, H., Roser, M., Energy, <https://ourworldindata.org/energy>, Erişim Tarihi Aralık 17, 2020
- Matthews T. K. R., Wilby R. L., Murphy C., Communicating the deadly consequences of global warming for human heat stress, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114 (15), 3861–3866, 2017.
- Şenpınar A., Gençoğlu M.T., Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel etkileri açısından karşılaştırılması, *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 4 (2), 49–54, 2006.
- Rosner C., Roepell H., Experiences with fires in silos for coal storage in the Tiefstack CHP; Erfahrungen mit Kohlesilobraenden im Heizkraftwerk Tiefstack, 2011.
- Wu D., Xie X., Zhang Y., Zhang D., Du W., Zhang X., Wang B., MnO₂/Carbon Composites for Supercapacitor: Synthesis and Electrochemical Performance, *Frontiers in Materials*, 7, 2020.
- Inamuddin, Boddula, R., Ahmer, M.F., Asiri, A.M. (eds.), *Conducting polymer-based energy storage materials*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2019.
- Berrueta A., Ursua A., Martin I. S., Eftekhari A., Sanchis P., *Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends*, IEEE Access, 7, 50869–50896, 2019.
- İnan R., Güçkıran M., Altınışık Y. E., Tek S., Potuk M., Real-time implementation of battery management system designed with improved passive balancing technique for electric vehicles, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1757–1768, 2023.
- Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. K., Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage*, 21, 801–825, 2019.
- Hashmi S. A., Yadav N., Singh M. K., *Polymer Electrolytes for Supercapacitor and Challenges*. Wiley, 231–297, 2020.
- Yavuz A., Bedir M., Tunç A., Fabrication of heat-treated bulk copper for binder-free electrodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (23), 21168–21179, 2020.
- Da Tie, Huang S., Wang J., Ma J., Zhang J., Zhao Y., Hybrid energy storage devices: Advanced electrode materials and matching principles, *Energy Storage Materials*, 21, 22–40, 2019.
- Huang S., Zhu X., Sarkar S., Zhao Y., Challenges and opportunities for supercapacitors, *APL Materials*, 7 (10), 100901, 2019.
- González A., Goikolea E., Barrena J. A., Mysyk R., Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206, 2016.
- Yuan D., Zhu Y. G., Jia C., Carbon Nanotube-Polymer Composites for Energy Storage Applications, *Carbon Nanotubes-Current Progress of their Polymer Composites*. InTech, 2016.
- Yibowei M. E., Adekoya J. G., Adediran A. A., Adekomaya O., Carbon-based nano-filler in polymeric composites for supercapacitor electrode materials: a review, *Environmental science and pollution research international*, 28 (21), 26269–26279, 2021.
- Augustyn V., Simon P., Dunn B., Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy & Environmental Science*, 7 (5), 1597, 2014.
- Burke A., R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 53 (3), 1083–1091, 2007.
- Libich J., Máca J., Vondrák J., Čech O., Sedlářková M., Supercapacitors: Properties and applications, *Journal of Energy Storage*, 17, 224–227, 2018.
- Vangari M., Pryor T., Jiang L., Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods, *Journal of Energy Engineering*, 139 (2), 72–79, 2013.
- Conte M., Supercapacitors Technical Requirements for New Applications, *Fuel Cells*, 10 (5), 806–818, 2010.
- Raza W., Ali F., Raza N., Luo Y., Kim K.-H., Yang J., Kumar S., Mehmood A., Kwon E. E., Recent advancements in supercapacitor technology, *Nano Energy*, 52, 441–473, 2018.
- Frackowiak E., Carbon materials for supercapacitor application, *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 9 (15), 1774–1785, 2007.
- Joshi P.S. S. D., Supercapacitor: basis and overview, *Journal of Information and Computational Science*, 9 (12), 609–625, 2019.
- Frackowiak E., Béguin F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39 (6), 937–950, 2001.
- Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157 (1), 11–27, 2006.
- Bose S., Kuila T., Mishra A. K., Rajasekar R., Kim N. H., Lee J. H., Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.*, 22 (3), 767–784, 2012.
- Jiang Y., Liu J., Definitions of pseudocapacitive materials: A Brief review, *energy & environmental materials*, 2 (1), 30–37, 2019.
- Wang Y., Xia Y., Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25 (37), 5336–5342, 2013.
- Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (6348), 56–58, 1991.
- Rinzler A. G., Hafner J. H., Nikolaev P., Nordlander P., Colbert D. T., Smalley R. E., Lou L., Kim S. G., Tománek D., Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire, *Science*, 269 (5230), 1550–1553, 1995.
- Seis M., Subaşı S., Maraşlı M., Dehghanpour H., Investigation of mechanical and electrical properties of ultra-low rate SWCNT added UHPC, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (1), 509–520, 2022.
- Shimoda H., Gao B., Tang X. P., Kleinhammes A., Fleming L., Wu Y., Zhou O., Lithium intercalation into etched single-wall carbon nanotubes, *Physica B: Condensed Matter*, 323 (1-4), 133–134, 2002.
- Talapatra S., Kar S., Pal S. K., Vajtai R., Ci L., Victor P., Shaijumon M. M., Kaur S., Nalamasu O., Ajayan P. M., Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals, *Nature Nanotechnology*, 1 (2), 112–116, 2006.
- Frackowiak E., Metenier K., Bertagna V., Béguin F., Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 77 (15), 2421–2423, 2000.
- Frackowiak E., Delpoux S., Jurewicz K., Szostak K., Cazorla-Amoros D., Béguin F., Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation, *Chemical Physics Letters*, 361 (1-2), 35–41, 2002.
- Balbaşı M., Şahin A., Symmetrical supercapacitor application with low activated carbon content, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (4), 683–692, 2015.

45. İnal G., Işıl İ., Gökçe Y., Yağmur E., Aktaş Z., Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1243-1256, 2020.
46. Simon P., Gogotsi Y., *Materials for electrochemical capacitors*, *Nature materials*, 7 (11), 845–854, 2008.
47. Miller J. R., Simon P., *Materials science. electrochemical capacitors for energy management*, *Science*, 321 (5889), 651–652, 2008.
48. Geim A. K., Novoselov K. S., *The rise of graphene*, *Nature materials*, 6 (3), 183–191, 2007.
49. Wang C., Muni M., Strauss V., Borenstein A., Chang X., Huang A., Qu S., Sung K., Gilham T., Kaner R. B., *Graphene's role in emerging trends of capacitive energy storage*, *Small*, Weinheim an der Bergstrasse, Germany, 17 (48), e2006875, 2021.
50. Pauling, L., *The Nature of the chemical bond*, Cornell University Press, 1960.
51. Xia J., Chen F., Li J., Tao N., *Measurement of the quantum capacitance of graphene*, *Nature Nanotechnology*, 4 (8), 505–509, 2009.
52. Wei Z., Zhao Q., He M., Su S., Tian Y., Wang C., Li S., Ping D., jing B., Hu G., *Self-propagating high-temperature synthesis of porous graphene by magnesiothermic reaction as high-performance electrochemical electrode material*, *Journal of Alloys and Compounds*, 900, 163552, 2022.
53. Shanmugapriya S., Surendran S., Lee Y. S., Selvan R. K., *Improved surface charge storage properties of prosopis juliflora (pods) derived onion-like porous carbon through redox-mediated reactions for electric double layer capacitors*, *Applied Surface Science*, 492, 896–908, 2019.
54. Li X., Liang P., Zhang J., Liu B., *Electrochemical performance of pleurotus ostreatus-derived carbon prepared by different methods as electrode in supercapacitor*, *Materials Chemistry and Physics*, 278, 125623, 2022.
55. Nazari M., Rahmanifar M. S., Noori A., Li W., Zhang C., Mousavi M. F., *The ordered mesoporous carbon nitride-graphene aerogel nanocomposite for high-performance supercapacitors*, *Journal of Power Sources*, 494, 229741, 2021.
56. Pilathottathil S., Kavil J., Shahin Thayyil M., *Boosting ion dynamics by developing graphitic carbon Nitride/Carbon hybrid electrode materials for ionogel supercapacitor*, *Materials Science and Engineering: B*, 276, 115573, 2022.
57. Wang T., He X., Gong W., Kou Z., Yao Y., Fulbright S., Reardon K. F., Fan M., *Three-dimensional, heteroatom-enriched, porous carbon nanofiber flexible paper for free-standing supercapacitor electrode materials derived from microalgae oil*, *Fuel Processing Technology*, 225, 107055, 2022.
58. Cheng F., Qiu W., Yang X., Gu X., Hou W., Lu W., *Ultra-high-power supercapacitors from commercial activated carbon enabled by compositing with carbon nanomaterials*, *Electrochimica Acta*, 403, 139728, 2022.
59. Zhang W., Liu B., Yang M., Liu Y., Li H., Liu P., *Biowaste derived porous carbon sponge for high performance supercapacitors*, *Journal of Materials Science & Technology*, 95, 105–113, 2021.
60. Chen C.-C., Huang Y.-H., Chien H.-J., *Waste tire-derived porous nitrogen-doped carbon black as an electrode material for supercapacitors*, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 24, 100535, 2021.
61. Li T., Ma R., Xu X., Sun S., Lin J., *Microwave-induced preparation of porous graphene nanosheets derived from biomass for supercapacitors*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 324, 111277, 2021.
62. Samynaathan V., Iyer S. R., Kesavan K. S., Michael M. S., *High-performance electric double-layer capacitor fabricated with nanostructured carbon black-paint pigment as an electrode*, *Carbon Letters*, 31 (1), 137–146, 2021.
63. Abedi Z., Leistenschneider D., Chen W., Ivey D. G., *Superior Performance of Electrochemical Double Layer Supercapacitor made with asphaltene derived activated carbon fibers*, *Energy Technology*, 8 (12), 2000588, 2020.
64. Ma C., Wu L., Zheng L., Gan R., Fan Q., Song Y., Shi J., *Preparation and capacitive performance of modified carbon black-doped porous carbon nanofibers*, *Journal of Nanoparticle Research*, 21 (2), 2019.
65. Zhang P., Wang K., Liu X., Wang L., Gao W., *Research on the structure-performance relationship of thermal reduced graphene oxide based supercapacitors*, *Journal of Materials Science*, 57 (1), 517–525, 2022.
66. Wang W., Zhang W., Wang G., Li C., *Electrophoresis-microwave synthesis of S, N-doped graphene foam for high-performance supercapacitors*, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (28), 15766–15775, 2021.
67. Zhu M., Liu H., Cao Q., Zheng H., Xu D., Guo H., Wang S., Li Y., Zhou J., *Electrospun Lignin-Based Carbon Nanofibers as Supercapacitor Electrodes*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (34), 12831–12841, 2020.
68. Li X., Tang Y., Song J., Yang W., Wang M., Zhu C., Zhao W., Zheng J., Lin Y., *Self-supporting activated carbon/carbon nanotube/reduced graphene oxide flexible electrode for high performance supercapacitor*, *Carbon*, 129, 236–244, 2018.
69. Zhou L., Wang J., Liu Z., Yang J., Chen M., Zheng Y., Wu W., Gao Z., Xiong C., *Facile self-assembling of three dimensional graphene/solvent free carbon nanotubes fluid framework for high performance supercapacitors*, *Journal of Alloys and Compounds*, 820, 153157, 2020.
70. Aijun LI, Fangfang LIU, Xiuyun Chuan, Yang, *Influence of N/S Co-doping on Electrochemical property of rapeseed template carbon nanotubes*, *Journal of Inorganic Materials*, 36 (7), 711–717, 2021.
71. Qin C., Cao L., Fang Z., Lai F., Yao M., Lin Z., Zhang P., *Preparation of 3D carbon conductive composite derived from nitrogen-rich resin/MWCNT and its application in supercapacitors*, *Ionics*, 27 (4), 1757–1767, 2021.
72. Wang Y., Zhang M., Shen X., Wang H., Wang H., Xia K., *Biomass-derived carbon materials: controllable preparation and versatile applications*, *Small*, 17, 2021.
73. Akdemir M., Avci Hansu T., Caglar A., Kaya M., Demir Kivrak H., *Ruthenium modified defatted spent coffee catalysts for supercapacitor and methanolysis application*, *Energy Storage 3*, 2021.
74. Inal I.I.G., Akdemir M., Kaya M., *Microcystis aeruginosa supported-Mn catalyst as a new promising supercapacitor electrode: A dual functional material*, *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 21534–21541, 2021.
75. Rashidi N.A., Chai Y.H., Ismail I.S., Othman M.F.H., Yusup S., *Biomass as activated carbon precursor and potential in supercapacitor applications*, *Biomass Conv. Bioref.*, 2022.
76. Wan L., Wei W., Xie M., Zhang Y., Li X., Xiao R., *Nitrogen, sulfur co-doped hierarchically porous carbon from rape pollen as high-performance supercapacitor electrode*, *Electrochimica Acta* 311, 72–82, 2019.
77. Li Z., Zhang L., Amirkhiz B.S., Tan X., Xu Z., Wang H., *Carbonized Chicken Eggshell Membranes with 3D Architectures as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors*, *Adv. Energy Mater.* 2, 431–437, 2012.
78. Li Z., Lv W., Zhang C., Li B., Kang F., Yang Q.-H., *A sheet-like porous carbon for high-rate supercapacitors produced by the carbonization of an eggplant*, *Carbon* 92, 11–14, 2015.
79. Zhang Y., Li X., Dong P., Wu G., Xiao J., Zeng X., *Honeycomb-like Hard Carbon Derived from Pine Pollen as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries*, *ACS applied materials & interfaces* 10, 42796–42803, 2018.
80. Jain A., Xu C., Jayaraman S., Balasubramanian R., Lee J.Y., Srinivasan M.P., *Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications*, *Microporous and Mesoporous Materials* 218, 55–61, 2015.
81. Hao Z.-Q., Cao J.-P., Dang Y.-L., Wu Y., Zhao X.-Y., Wei X.-Y., *Three-Dimensional hierarchical porous carbon with high oxygen content derived from organic waste liquid with superior electric double layer performance*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7, 4037–4046, 2019.
82. Quan H., Fan X., Wang W., Gao W., Dong Y., Chen D., *Hierarchically porous carbon derived from biomass: Effect of mesopore and heteroatom-doping on electrochemical performance*, *Applied Surface Science* 460, 8–16, 2018.
83. Guan L., Pan L., Peng T., Gao C., Zhao W., Yang Z., *Synthesis of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for High-performance supercapacitors*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7, 8405–8412, 2019.
84. Elma Karakaş D., Akdemir M., Atabani A.E., Kaya M., *A dual functional material: Spirulina Platensis waste-supported Pd-Co catalyst as a novel promising supercapacitor electrode*, *Fuel* 304, 121334, 2021.
85. Özarslan S., Raşit Atelge M., Kaya M., Ünalın S., *A Novel Tea factory waste metal-free catalyst as promising supercapacitor electrode for hydrogen production and energy storage: A dual functional material*, *Fuel* 305, 121578, 2021.

86. Zhang X.-h., Gan X.-y., Liu B.-s., Yan X.-y., Zhao X.-x., An interfacial self-assembly strategy to fabricate graphitic hollow porous carbon spheres for supercapacitor electrodes, *New Carbon Materials* 36, 594–605, 2021.
87. Hou L., Chen Z., Zhao Z., Sun X., Zhang J., Yuan C., Universal FeCl₃-Activating Strategy for Green and Scalable Fabrication of Sustainable Biomass-Derived Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Carbons for Electrochemical Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 548–557, 2019.
88. Avcı Hansu T., Hansu F., Akdemir M., Investigation of a new supercapacitor electrode material from *Prunus Spinosa* biomass, *Waste Biomass Valor.* 2023.
89. Tufan A., Hansu T.A., Akdemir M., Production of a novel supercapacitor electrode material from *Rheum ribes* and its application, *Bull Mater Sci* 45, 2022.
90. Ebrahimi M., Hosseini-Monfared H., Javanbakht M., Mahdi F., Biomass-derived nanostructured carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes, *Biomass Conv. Bioref.*, 2023.
91. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors*. Springer US, Boston, MA, 1999.
92. Wang G., Zhang L., Zhang J., A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41 (2), 797–828, 2012.
93. Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N., Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, 5 (1), 72–88, 2013.
94. Sarno M., Nanotechnology in energy storage: the supercapacitors, In: *Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy*, Elsevier, 179, 431–458., 2020.
95. Sharma P., Bhatti T. S., A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 51 (12), 2901–2912, 2010.
96. Subramanian V., Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material, *Solid State Ionics*, 175 (1-4), 511–515, 2004.
97. Jayalakshmi M., Balasubramanian K., Simple capacitors to supercapacitors-an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (11), 1196–1217, 2008.
98. Çetin M. Ş., Demirel A. S., Toprakçı O., Toprakci K., Aylin H., Fabrication and characterization of conductive, flexible polymer composites from carbonized pistachio shell wastes, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (2), 711–722, 2022.
99. Magu, T., Agobi, A., HITLER, L., Dass, P. A Review on Conducting Polymers-Based Composites for Energy Storage Application, *Journal of Chemical Reviews*, 1 (1), 19-34, (2019).
100. Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L., Zhang Y., Wei Y.-L., Wang L.-F., Zhu M.-F., Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials, *Electrochimica Acta*, 55 (12), 3904–3908, 2010.
101. Xu Y., Wang J., Sun W., Wang S., Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites, *Journal of Power Sources*, 159 (1), 370–373, 2006.
102. Fan L.Z., Maier J., High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 8 (6), 937–940, 2006.
103. Gupta V., Miura N., High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline, *Materials Letters*, 60 (12), 1466–1469, 2006.
104. Bian Z., Zhang Z., Zhao K., Li K., Xiao Q., Li K., Cao H., Fang Z., Jiang F., Li H., Zhu Y., 3D net carbon-based cobalt sulfides for high-performance supercapacitors by a simple, green and convenient method, *Materials Letters*, 311, 131539, 2022.
105. Hsieh C.-E., Chang C., Gupta S., Hsiao C.-H., Lee C.-Y., Tai N.-H., Binder-free CoMn₂O₄/carbon nanotubes composite electrodes for high-performance asymmetric supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 897, 163231, 2022.
106. Faraji M., Abedini A., Fabrication of electrochemically interconnected MoO₃/GO/MWCNTs/graphite sheets for high performance all-solid-state symmetric supercapacitor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (5), 2741–2751, 2019.
107. Song J., Sui Y., Zhao Q., Ye Y., Qin C., Chen X., Song K., A reinforced concrete structure rGO/CNTs/Fe₂O₃/PEDOT:PSS paper electrode with excellent wettability and flexibility for supercapacitors, *New Journal of Chemistry*, 45 (32), 14483–14494, 2021.
108. Qi P., Wang H., Lu Y., Chen M., Liu G., Li W., Huang C., Tang Y., Ammonia-induced N-doped NiCo₂O₄ nanosheet array on Ni foam as a cathode of supercapacitor with excellent rate performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162535, 2022.
109. Chen X., Chang P., Zhang S., Guan L., Ren G., Tao J., Nano-dendrite structured cobalt phosphide based hybrid supercapacitor with high energy storage and cycling stability, *Nanotechnology*, 33 (8), 2021.
110. Teli A. M., Bhat T. S., Beknalkar S. A., Mane S. M., Chaudhary L. S., Patil D. S., Pawar S. A., Efstathiadis H., Cheol Shin J., Bismuth manganese oxide based electrodes for asymmetric coin cell supercapacitor, *Chemical Engineering Journal*, 430, 133138, 2022.
111. Liu X., Sun J., Liu Y., Liu D., Xu C., Chen H., The CuCo₂O₄/CuO composite-based microspheres serve as a battery-type cathode material for highly capable hybrid supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162566, 2022.
112. Mondal A. K., Xu D., Wu S., Zou Q., Huang F., Ni Y., Design of Fe³⁺-Rich, High-Conductivity Lignin Hydrogels for Supercapacitor and Sensor Applications, *Biomacromolecules*, 2022.
113. Nagaraju Y. S., Ganesh H., Veeresh S., Vijeth H., Basappa M., Vandana M., Devendrapa H., Single-step hydrothermal synthesis of ZnO/NiO hexagonal nanorods for high-performance supercapacitor application, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 142, 106429, 2022.
114. Peçenek H., Dokan F. K., Onses M. S., Yılmaz E., Sahmetlioglu E., Outstanding supercapacitor performance with intertwined flower-like NiO/MnO₂/CNT electrodes, *Materials Research Bulletin*, 149, 111745, 2022.
115. Choudhary R. B., Ansari S., Mesoporous complexion and multi-channelled charge storage action of PIn-rGO-TiO₂ ternary hybrid materials for supercapacitor applications, *Journal of Energy Storage*, 46, 103912, 2022.
116. Chen J., Xia Z., Li H., Li Q., Zhang Y., Preparation of highly capacitive polyaniline/black TiO₂ nanotubes as supercapacitor electrode by hydrogenation and electrochemical deposition, *Electrochimica Acta*, 166, 174–182, 2015.
117. Zhou Q., Wei T., Yue J., Sheng L., Fan Z., Polyaniline nanofibers confined into graphene oxide architecture for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 291, 234–241, 2018.
118. Rajesh M., Raj C. J., Manikandan R., Kim B. C., Park S. Y., Yu K. H., A high performance PEDOT/PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes, *Materials Today Energy*, 6, 96–104, 2017.
119. Garcia-Torres J., Crean C., Ternary composite solid-state flexible supercapacitor based on nanocarbons/manganese dioxide/PEDOT: PSS fibres, *Materials & Design*, 155, 194–202, 2018.
120. Gupta A., Sardana S., Dalal J., Lather S., Maan A. S., Tripathi R., Punia R., Singh K., Ohlan A., Nanostructured Polyaniline/Graphene/Fe₂O₃ Composites Hydrogel as a High-Performance Flexible Supercapacitor Electrode Material, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (7), 6434–6446, 2020.
121. Chen Y., Jing C., Fu X., Shen M., Li K., Liu X., Yao H.-C., Zhang Y., Yao K. X., Synthesis of porous NiCoS nanosheets with Al leaching on ordered mesoporous carbon for high-performance supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 384, 123367, 2020.
122. Zhu J., Shi W., Xiao N., Rui X., Tan H., Lu X., Hng H. H., Ma J., Yan Q., Oxidation-etching preparation of MnO₂ tubular nanostructures for high-performance supercapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, 4 (5), 2769–2774, 2012.
123. Zhu X., Hou D., Tao H., Li M., Simply synthesized N-doped carbon supporting Fe₃O₄ nanocomposite for high performance supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 821, 153580, 2020.
124. Wu S., Zhu Y., Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices, *Science China Materials*, 60 (1), 25–38, 2017.
125. Dubal D. P., Ayyad O., Ruiz V., Gómez-Romero P., Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, *Chemical Society Reviews*, 44 (7), 1777–1790, 2015.
126. Xu K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chemical reviews*, 104 (10), 4303–4417, 2004.
127. Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J., Zhang L., Zhang J., A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 44 (21), 7484–7539, 2015.
128. Guillot S. L., Usrey M. L., Peña Hueso A., Hamers R. J., Characterization of the Intrinsic Thermal and High-Voltage Stability of

- Organosilicon-Containing Electrolytes, ECS Meeting Abstracts, MA2018-01 (3), 573, 2018.
129. Lewandowski A., Olejniczak A., Galinski M., Stepniak I., Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources*, 195 (17), 5814–5819, 2010.
 130. Scibioh A., Viswanathan B., *Materials for supercapacitor applications*. Elsevier, 2020.
 131. Xiong T., Tan T. L., Lu L., Lee W. S. V., Xue J., Harmonizing Energy and Power Density toward 2.7 V Asymmetric aqueous supercapacitor, *Advanced Energy Materials*, 8 (14), 1702630, 2018.
 132. Kim B. K., Sy S., Yu A., Zhang J., Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. In: *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 1-25, 2015.
 133. Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature materials*, 8 (8), 621–629, 2009.
 134. Ulihin A. S., Mateyshina Y., Uvarov N. F., All-solid-state asymmetric supercapacitors with solid composite electrolytes, *Solid State Ionics*, 251, 62–65, 2013.
 135. Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., Water-in-salt electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, *Science*, New York, 350 (6263), 938–943, 2015.
 136. Pal B., Yang S., Ramesh S., Thangadurai V., Jose R., Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review, *Nanoscale Advances*, 1 (10), 3807–3835, 2019.
 137. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R., Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (31), 14020–14027, 2009.
 138. Qu Q. T., Shi Y., Tian S., Chen Y. H., Wu Y. P., Holze R., A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor: Activated carbon//NaMnO₂, *Journal of Power Sources*, 194 (2), 1222–1225, 2009.
 139. Wang D., A high-performance carbon-carbon(C/C) Quasi-Solid-State Supercapacitor with conducting gel electrolyte, *International Journal of Electrochemical Science*, 2530–2543, 2018.
 140. Pan Q., Tong N., He N., Liu Y., Shim E., Pourdeyhimi B., Gao W., Electrospun Mat of Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Superior Electrolyte Performance, *ACS applied materials & interfaces*, 10 (9), 7927–7934, 2018.
 141. Philippe Azais, Johann Lejosne, Matthieu PICOT, Electrochemical supercapacitor device made from an electrolyte comprising, as a conductive salt, at least one salt made from an alkali element other than lithium Patent WO2014173891A1, France, 2014
 142. Xia L., Yu L., Di Hu, Chen G. Z., Electrolytes for electrochemical energy storage, *Materials Chemistry Frontiers*, 1 (4), 584–618, 2017.
 143. Mastragostino M., Soavi F., Arbizzani C., *Electrochemical Supercapacitors*. In: van Schalkwijk, W.A., Scrosati, B. (eds.) *Advances in Lithium-Ion Batteries*, pp. 481–505. Springer US, Boston, MA, 2002.
 144. Hashemi M., Rahmanifar M. S., El-Kady M. F., Noori A., Mousavi M. F., Kaner R. B., The use of an electrocatalytic redox electrolyte for pushing the energy density boundary of a flexible polyaniline electrode to a new limit, *Nano Energy*, 44, 489–498, 2018.
 145. Haque M., Li Q., Smith A. D., Kuzmenko V., Köhler E., Lundgren P., Enoksson P., Thermal influence on the electrochemical behavior of a supercapacitor containing an ionic liquid electrolyte, *Electrochimica Acta*, 263, 249–260, 2018.
 146. Rogers R. D., Voth G. A., *Ionic liquids*, *Accounts of chemical research*, 40 (11), 1077–1078, 2007.
 147. Xun Z., Liu Y., Gu J., Liu L., Huo P., A Biomass-based redox gel polymer electrolyte for improving energy density of flexible supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.* 166, A2300-A2312, 2019.
 148. Teoh K.H., Lim C.-S., Liew C.-W., Ramesh S., Electric double-layer capacitors with corn starch-based biopolymer electrolytes incorporating silica as filler, *Ionics* 21, 2061–2068, 2015.
 149. Railanmaa A., Lehtimäki S., Lupo D., Comparison of starch and gelatin hydrogels for non-toxic supercapacitor electrolytes, *Appl. Phys. A* 123, 2017.
 150. Wei J., Zhou J., Su S., Jiang J., Feng J., Wang Q., Water-Deactivated Polyelectrolyte Hydrogel Electrolytes for Flexible High-Voltage Supercapacitors, *ChemSusChem* 11, 3410–3415, 2018.
 151. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, V.A. Smimov, N.Y. Shulga, K.G. Belay, G.L. Gutsev, Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors, *Journal of Power Sources* 245, 33–36, 2014
 152. H. Yu, Q. Tang, J. Wu, Y. Lin, L. Fan, M. Huang et al., Using eggshell membrane as a separator in supercapacitor, *Journal of Power Sources* 206, 463–468, 2012.

