

# DÜŞÜK AKTİF KARBON İÇERİKLİ SİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI

**Muzaffer BALBAŞI, Alpay ŞAHİN**

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06500, Ankara  
[mbalbasi@gazi.edu.tr](mailto:mbalbasi@gazi.edu.tr), [asahin@gazi.edu.tr](mailto:asahin@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 06.03.2015; Kabul/Accepted: 11.08.2015)

## ÖZET

Bu çalışmada, aktif karbon içeriği %40 olan simetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performansı farklı sulu elektrolitler içinde galvanostatik şarj-deşarj tekniği kullanılarak incelendi. Ortalama spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6,0 M KOH ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 104 F/g, 92 F/g ve 71 F/g olarak bulunmuştur. En yüksek ortalama spesifik kapasite değeri (104 F/g), muhtemelen karbon elektrotların yüzeyleri üzerinde daha yüksek iyonik iletkenlik değeri bulunduğu için elde edilmiştir. Şarj-deşarj çevrimleri sadece elektrostatik yük biriktirme mekanizmasına dayalıdır ve süperkapasitör bir elektrokimyasal çift-tabakalı kapasitör gibi yarı-kapasitif ve tersinir bir davranış sergilemektedir. Spesifik enerji yoğunluğu 4-10 W Saat/kg değerleri arasında elde edilirken, spesifik güç çıkışı 100-1100 W/kg değerleri arasındadır. Süperkapasitör yarı-kapasitif ve tersinir bir davranış gösterir ve grafitik karbon ilavesiyle düşük (1 Ω'dan küçük) eşdeğer seri direnç (ESR) değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, iyi bir elektrokimyasal performans düşük ESR ve üniform gözenek boyut dağılımı ve büyük yüzey alanı sağlayan elektrot materyalleriyle uyumlu elektrolitlerin kullanımına bağlıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Süperkapasitör, aktif karbon, çevrimli voltametri, galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri

## SYMMETRICAL SUPERCAPACITOR APPLICATION WITH LOW ACTIVATED CARBON CONTENT

### ABSTRACT

The electrochemical performance of a supercapacitor containing 40% activated carbon was investigated in different aqueous electrolytes using the galvanostatic charge-discharge technique. Average specific capacitance values were found to be 104 F/g, 92 F/g and 71 F/g respectively with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6.0 M KOH and 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The highest average capacitance value (104 F/g) were achieved with sulphuric acid probably due to its higher ionic conductivity was found on the surface of the carbon electrodes. Charge-discharge cycles is based on electrostatic charge accumulation mechanism only and supercapacitor exhibited semi-capacitive and reversible behaviour similar to an electrochemical double-layer capacitor. While specific energy density value was obtained between 4-10 W h/kg, the specific power output value was between 100-1100 W/kg. Supercapacitor shows semi-capacitive and a reversible behavior and low equivalent series resistance (ESR) values (less than 1 Ω) were obtained with graphitic carbon additive. However, a good electrochemical performance depends on low (ESR) and use of electrolytes compatible with electrode material that allowing uniform pore size distribution and high surface area.

**Keywords:** Supercapacitor, activated carbon, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge cycles

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çok yakın bir gelecekte global enerji krizinin kapıda olduğu ve ihtiyaç duyulan enerjinin üretimi kadar depolanarak kullanımının da son derece önem kazandığı kaçınılmaz bir gerçektir. Konvansiyonel

enerji depolama araçları ile karşılaştırıldıklarında, yüksek güç yoğunluğunda anlık enerji sağlayabilmeleri, uzun çevrim ömürleri ve hızlı şarj-deşarj özellikleriyle süperkapasitörler, elektrikli hibrit araçlar, taşınabilir cihazlar, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir çevre dostu enerji üretim

sistemleriyle kolaylıkla entegre olabilen potansiyel uygulamaları [1] sebebiyle son yıllarda çok sayıda araştırmacının yoğun ilgisini çekmektedir. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitör EDLC (Electrochemical Double Layer Capacitor) olarak da nitelendirilebilen süperkapasitörlerin yük biriktirme mekanizması, çift tabakada zıt yüklerin elektrostatik ayrımı [2, 3] prensibine dayanmaktadır. Yapısal olarak pillere benzemekle birlikte, süperkapasitör ilave olarak iki elektrodu (anot ve katot) birbirinden elektriksel olarak ayıran bir separatör membran içermektedir. Akım toplayıcı, elektrot, elektrolit ve ayırıcı membrandan oluşan bileşenler bir araya getirilerek oluşturulan elektrokimyasal sistemin pillerden temel yapısal farkı ise, pozitif ve negatif elektrotların aynı (simetrik süperkapasitörler) veya farklı (asimetrik süperkapasitörler) materyallerden yapılmış olmasıdır.

Elektrot materyali, elektrolit ve ayırıcı membran süperkapasitörün temel üç bileşenini oluşturmaktadır ve farklı materyallerden oluşan bileşen kombinasyonları, kapasitif büyüklük, çevrim ömrü, akım verimi, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve iç direnç gibi, performans değerlerini büyük ölçüde etkileyen faktörler arasında yer alırlar. Literatürde süperkapasitör elektrot fabrikasyonunda çok çeşitli elektrot bileşimleri ve elektrot hazırlama teknikleri rapor edilmekle birlikte, elektrotlar yapısal olarak farklı kaynaklardan elde edilebilen karbon materyaller [4-10, 39-41, 43], metal oksit karbon kompozitler [11-19], iletken polimerler [20-23] veya hibrit elektrot bileşenlerinden [21-27] oluşturulmaktadır. Elektrolitlerin cinsi de yığın elektrolit direnci açısından [28-31] süperkapasitör performans değerlerini doğrudan etkilemektedir. Bazı çalışmalarda [1, 32, 33, 34] elektro-aktif elektrot materyalleriyle uyumlu redoks-aktif elektrolitlerin de, tersinir yük transfer reaksiyonları yardımıyla Faradayık kapasite değerinin iyileştirilmesinde sinerjik bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir.

Genel olarak selüloz, fiberglas, tekstil ve polimer esaslı olmak üzere üç grupta toplanabilen ayırıcı membran materyalleri ise çok farklı alt gruplara sahip olmakla birlikte, uygun membran seçimi de elektrot-elektrolit etkileşiminde anahtar [35] rol üstlenmekte ve bu seçim süperkapasitör performansını doğrudan etkilemektedir. Selülozik esaslı elektriksel yalıtım kağıtları yüksek gerilim güç kabloları, iletişim kabloları, tel sargılar ve kapasitörler gibi çok farklı mühendislik dallarında geniş kullanım alanlarına sahiptir ve selüloz kağıtlar bilinen elektriksel yalıtım materyalleri arasında polar yapıda ve uygun dielektrik özelliklere sahip, ucuz ve kolayca temin edilebilen materyallerdir [36]. Selüloz esaslı kağıt seperatörler, başlıca organik çözücülerini kullanarak çalışan süperkapasitörlerde [37] sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek spesifik yüzey alanına (> 1000 m<sup>2</sup>/g) sahip olması sebebiyle aktif karbon, süperkapasitörler için

uygun ve ucuz bir elektrot materyali olarak tercih edilmektedir. Literatürde, çeşitli kaynaklardan farklı tekniklerle elde edilebilen aktif karbonun ana elektrot materyali olarak kullanıldığı [5, 7, 39-41, 43] pek çok çalışma mevcuttur. Bununla birlikte, çalışmaların tamamında süperkapasitör elektrot bileşiminde aktif karbon minimum (% 80-90), iletken materyal (% 5-10) ve bağlayıcı materyal (% 5-10) oranlarında kullanılmıştır. Elektrokimyasal kapasitörlerin güç çıkış kapasitelerinin önemli derecede eşdeğer seri dirence (ESR) bağlı olduğu [40] çok iyi bilinmektedir. Bu çalışmada, aktif karbon içeriği grafit ilavesiyle %40'a düşürülen simetrik bir süperkapasitörün elektrokimyasal performansı, geleneksel üç farklı inorganik elektrolit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH) içinde, çevrimli voltametri (CV) ve galvanik şarj-deşarj (GCD) teknikleriyle incelenmiştir.

## 2. MATERYAL ve METOD (MATERIALS AND METHOD)

Su filtrasyonu için kullanılan granüle aktif karbon yerel bir firmadan temin edilmiştir. Grafit tozu (< 50 µm, % 99,5), izo-propil alkol (% 98), KOH (%85), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%95-97) ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% 99) Merck firmasından, PTFE (% 60) Sigma- Aldrich, Merk firmasından temin edilmiş ve sonradan herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Elektriksel yalıtım kağıdı COPA ISO (≤ 20 µm kalınlık) SPO (Spezial Papier Fabrik Oberschinitzen GmbH) firmasından temin edilmiştir.

### 2.1 Karakterizasyon (Characterization)

Aktif karbon granülleri 1,25 lt hacimli Pascall 9VS model bilyalı değirmende numene/bilye oranı 1:4 olacak şekilde 0,012 mm elek altı partikül boyutuna erişine kadar 24 saat süreyle 8 mm çapındaki seramik bilyeler kullanılarak öğütülmüş ve bu şekilde kullanılmıştır. İnce toz haline gelene kadar öğütülen aktif karbon 110 °C de 1 gün kaba nemi gidene kadar bekletildikten sonra, NOVA 2200e Sorbtometre cihazında yüzey analizi ölçümleri yapılmış ve BET spesifik yüzey alanı ~780 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür.

### 2.2 Süperkapasitör Elektrot Fabrikasyonu (Fabrication of Supercapacitor Electrode)

Elektrot hamuru 40:50:10 ağırlık oranı olacak şekilde, sırasıyla aktif karbon, grafit ve izopropil-alkol içinde homojenize edilmiş PTFE çözeltisinden oluşmaktadır. Süperkapasitör elektrotlarının fabrikasyon aşaması, ilk basamakta aktif karbonun öğütülerek ince toz haline getirilmesi ile başlamaktadır. Tipik bir uygulamada, bağlayıcı olarak PTFE (0, 33 g) izo-propil alkol (15 ml) içinde Bandelin Sonopuls marka sonik parmak ile 15 dk süreyle 30 kHz şiddetinde ses dalgalarına maruz bırakılmıştır. Bu süre sonunda berrak ve homojen bir görünüm alan PTFE çözeltisi içine önceden tartılmış miktarlarda (1,0 g) aktif karbon tozu ve (0,8 g) grafit tozu ilave edilmiştir.

Elde edilen karışım manyetik karıştırma altında ve sonik darbeler yardımıyla 10 dk süreyle homojenize edilmiştir. Bu süre sonunda homojen bir hale gelen karışım, geniş temiz bir petri camına aktararak bünyesindeki izo-propil alkolün oda sıcaklığında ve karıştırma altında yavaşça buharlaşması beklenmiştir. Kritik bir buharlaşma seviyesinde karışım kolayca şekil verilebilen yumuşak bir hamur haline gelmektedir. Bu hamur çelik bir silindir boru vasıtasıyla Decal [38] yöntemine göre geniş bir cam yüzey üzerinde 0,2 mm kalınlığında ince bir film haline getirilmiş ve bu filmden 25x25 mm boyutlarında düzgün kare biçimli parçalar kesilmiştir. Karbon esaslı filmler 60 °C vakumlu fırında izo-propil alkol karbon filmlerden tamamen uzaklaşana kadar bekletildikten sonra, tartılarak 400 mesh Cr-Ni paslanmaz çelik elekten (açık alan 38 µm) oluşan iletken bir akım toplayıcı ağ üzerine 25 MPa basınç altında preslenmiştir. Bu şekilde hazırlanan elektrotların her biri yaklaşık 10 mg/cm<sup>2</sup> aktif karbon içermektedir. Çelik eleklerin düzgün bir şekilde kalmasını sağlamak için karbon yüzeyin bir yanına çift taraflı bant yardımıyla 25x25 mm boyutlarında ve 0,5 mm kalınlığında kare şeklinde teflon plakalar yapıştırılmıştır. Karbon yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde konumlandırılmış bir çift elektrot, aralarına aynı zamanda membran vazifesi gören selülozik esaslı yalıtım kağıdı yerleştirildikten sonra, iki şeffaf plexyglass plaka arasında plastik klipsler yardımıyla sıkıştırılmıştır. Şekil 1 oluşturulan simetrik bir süperkapasitörün demonte edilmiş halini göstermektedir.

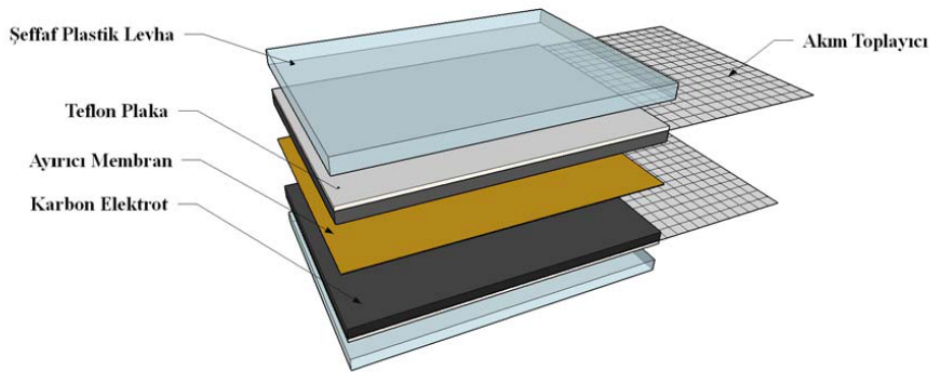
Monte edilmiş elektrot düzeneği sırasıyla 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 6,0 M KOH çözeltilerinden oluşan elektrolitler içine yerleştirilmiş ve elektrokapasitif davranış Solartron Marka 1287 Model Potansiyostat/Galvanosyat test cihazında çevrimli voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj teknikleriyle incelenmiştir.

### 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

#### 3.1 Çevrimli Voltametri Çalışmaları (Cyclic Voltammetry Studies)

Süperkapasitör elektrot sisteminin çevrimli voltametri deneyleri iki elektrotlu sistemde 0-0,75 V potansiyel aralığındaki farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2. elektrot düzeneğinin 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içinde farklı tarama hızlarındaki tipik voltametik çevrim eğrilerini göstermektedir. Çalışılan potansiyel aralığında, katodik çevrim eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplanmış ve tarama süresi boyunca kapasitör üzerindeki toplam yük değişimi “Kulon” cinsinden belirlenmiştir. Katodik çevrimdeki toplam tarama süresi yardımıyla, ortalama şarj/deşarj akım değerleri (Kulon/s) olarak elde edilmiştir. Hesaplanan bu ortalama akım değerleri galvanik şarj-deşarj çevrimlerinde kullanılmıştır. Şekil 2’den görüldüğü gibi,deşarj süresi boyunca hesaplanan toplam yükler tarama hızlarıyla ters orantılı olarak azalmaktadır. Bu durum düşük tarama hızlarında çevrim için geçen sürenin artması ve hücrede daha fazla yük birikmesi anlamına gelmektedir. Bu deneysel sonuçlar elektrot tepkisinin tarama hızı veya akım yoğunluğuna [39] bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

Voltametik eğriler düşük tarama hızlarında (5 mV/s) bir süperkapasitör için karakteristik olan ve dikdörtgene yakın eğriler verirken, tarama hızındaki artışla birlikte, eğriler karakteristik dikdörtgensel şekillerini kaybetmektedir. Bu davranış Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri için de geçerlidir. Yüksek tarama hızlarında bu sapma daha baskın hale gelmektedir. Bu olay çift tabaka oluşum mekanizmasına göre depolanan yüklerin dağıtıldığı gözenekli karbon matris içinde elektrolit hareketine karşı oluşan omik dirence [5] bağlanmaktadır.

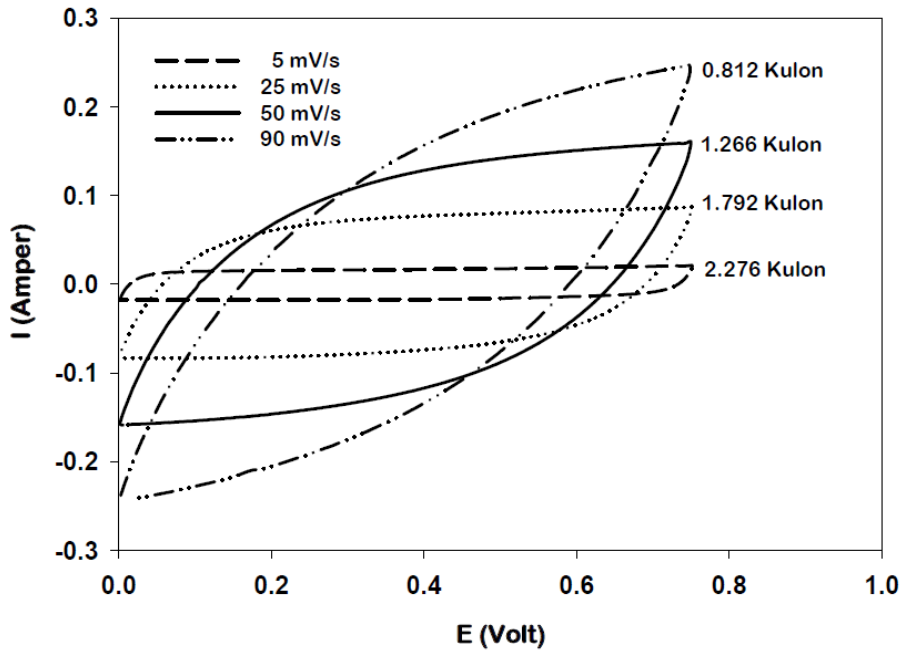


Şekil 1. Demonte elektrot sistemi (Demounted electrode assembly).

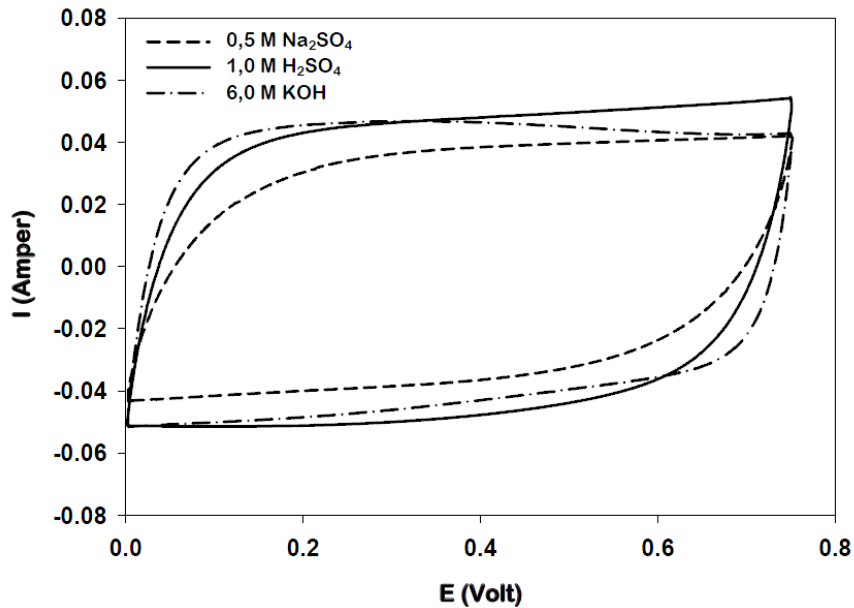
Şekil 3 de 15 mV/s tarama hızında farklı elektrolitler içindeki voltametrik çevrim eğrileri bir arada gösterilmiştir. Eğriler incelendiğinde, elektrot sisteminin yarı-kapasitif bir davranış sergilediği [6] görülmektedir. Şekil 3'den görüldüğü gibi, 0-0,75 V potansiyel aralığında bütün elektrolitler için, akım-potansiyel eğrileri düşük tarama hızlarında ideale yakın dikdörtgensel biçimli eğriler vermektedir. Bu, kapasitör üzerinde biriken elektriksel yükün sadece elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki elektrostatik yük birikiminden kaynaklandığına işaret etmektedir. Şekil 3 15 mV/s tarama hızına kadar voltametrik çevrim eğrilerinin hala dikdörtgensel şekillerini koruduğunu

göstermektedir. Bu davranış çift tabakanın yavaş oluşumu [5] durumunda gözeneklerde bulunan elektrolitin herhangi bir kısıtlama olmaksızın hareket edebildiğini göstermektedir. Her bir elektrolit içinde çözünmüş halde bulunan anyon ve katyonların ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) iyon yarı-çaplarındaki [40, 41] farklılıklar, iyonların aktif karbon elektrotların gözeneklerine erişimi ve bunun sonucu olarak elektro-kapasitif davranış doğrudan etkilenmektedir.

Bu sonuca, elektrot-elektrolit ara-yüzeyindeki iyonik iletkenlik ve iyon mobilitelerindeki farklılıkların da [40] önemli ölçüde katkısı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. 1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektroliti içinde değişik tarama hızlarındaki voltamogram eğrileri (Cyclic voltammogram curves in 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte at different scan rate).



Şekil 3. 15 mV/s tarama hızında farklı elektrolitler için voltamogram eğrileri (Cyclic voltammogram curves at scan rate of 15 mV/sec for different electrolytes)

### 3.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneylemleri (Galvanostatic Charge-Discharge Experiments)

Süperkapasitörün hücre kapasitans değeri  $C$  (F/g) şarj-deşarj eğrilerinden aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır [19, 39, 42].

$$C = \frac{I}{\left(\frac{dV}{dt}\right) \times m_{ac}} \quad (1)$$

Enerji yoğunluğu 'E' (W Saat/kg), eşdeğer seri direnç 'ESR' ( $\Omega$ ), güç yoğunluğu 'P' (W/kg) ve kulombik verim ' $\eta$ ' değerleri ise aşağıda verilen bağıntılara göre hesaplanmıştır [5,42].

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1000}{3600} \quad (2)$$

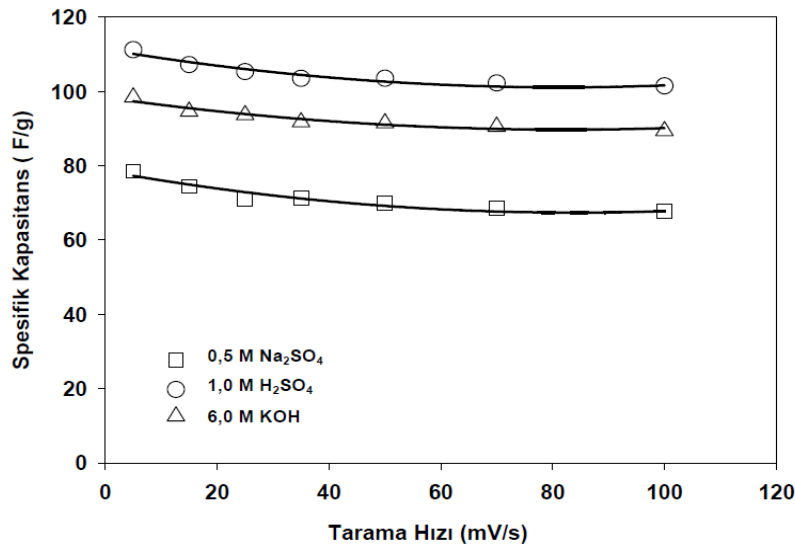
$$ESR = \frac{IR_d}{2 \times I} \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{t_d} \times 3600 \quad (4)$$

$$\eta = \frac{t_d}{t_s} \times 100 \quad (5)$$

Bu bağıntılarda,  $I$  deşarj akımı (Amper),  $m_{ac}$  tek elektrot üzerindeki aktif madde (aktif karbon) ağırlığı (g),  $\Delta t$  deşarj süresi (s),  $\Delta V$  süperkapasitörün çalışma voltajı (Volt) ve  $IR_d$  (Volt) şarj-deşarj boyunca iletken fazın iki ucu arasındaki elektriksel potansiyel farkı olarak tanımlanmıştır. Şekil 4 de tarama hızındaki artışla spesifik kapasite değerlerindeki değişimin azalarak sabit bir değere doğru yaklaştığı

görülmektedir. En yüksek spesifik kapasite değeri 1,0 M  $H_2SO_4$  içeren elektrolit içinde çalışan elektrot çiftinde elde edilmiş ve sistemin enerji depolama kapasitesi, tarama hızı ve aynı zamanda akım yoğunluğundaki artışla 110 F/g değerinden 100 F/g değerine kadar düşmüştür. Bununla birlikte, elektrodu oluşturan bileşenlerde aktif karbon miktarının (minimum %80) pek çok literatür çalışmasında [5, 7, 39-41, 43] verilen değerlerin yarısı oranında kullanılmasına rağmen, elde edilen spesifik enerji depolama kapasitelerinin kabul edilebilir büyüklüklerde [45] çıkmıştır. Diğer elektrolitlerle elde edilen spesifik kapasitans değerleri ise 70-100 F/g arasında değişmektedir. Literatürde yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda [23] çok farklı spesifik kapasitans değerleri rapor edilmesine karşın, iki elektrotlu sistemlere göre çok daha büyük değerler [14, 19] rapor edilmesi, genellikle referans ve karşı elektrot içeren üç elektrotlu sistemlerde çalışılmış olması ve birim alan başına çok düşük miktarlarda elektro-aktif materyal kullanılmasıdır. Spesifik kapasite hesaplamalarında (1) numaralı eşitlikte kullanılan aktif madde miktarı ' $m_{ac}$ ' çok farklı şekillerde tanımlanmıştır ve açık literatür de bu konuda kabul edilmiş ortak bir anlayış yoktur. Bazı çalışmalarda [39] ' $m_{ac}$ ' elektrot ana gövdesini oluşturan diğer materyalleri (grafit ve bağlayıcı) içerirken, bazı çalışmalarda [13, 26, 34] ' $m_{ac}$ ' sadece aktif maddenin tek elektrot üzerindeki ağırlığı olarak kabul edilmiştir. Hesaplamaların sadece aktif bileşenin ağırlığına baz edilmesi ise, çıkması gerekenden çok daha yüksek ve doğruluğu tartışma götürür spesifik kapasite değerleri rapor edilmesine yol açabilir. Bu çalışmada aktif karbon, elektrot hamurunun ağırlıkça %40'ını oluşturmaktadır. Bu aktif karbon oranına sahip elektrot hamurundan Decal [38] metodu ile pratik olarak 105  $\mu m$  kalınlığında film elde edilebilmiş ve hamur içindeki oranlara bağlı olarak birim alan başına elektrotlara 5-12 mg aktif

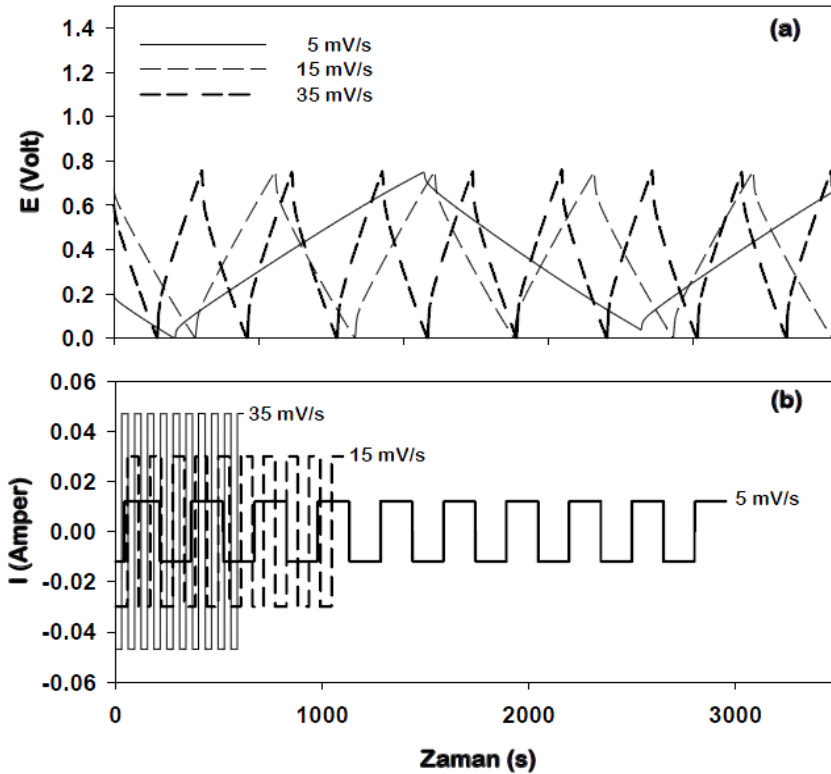


Şekil 4. Farklı elektrolitler içinde süperkapasitör performanslarının karşılaştırılması (Comparison of supercapacitor performances in different electrolytes)

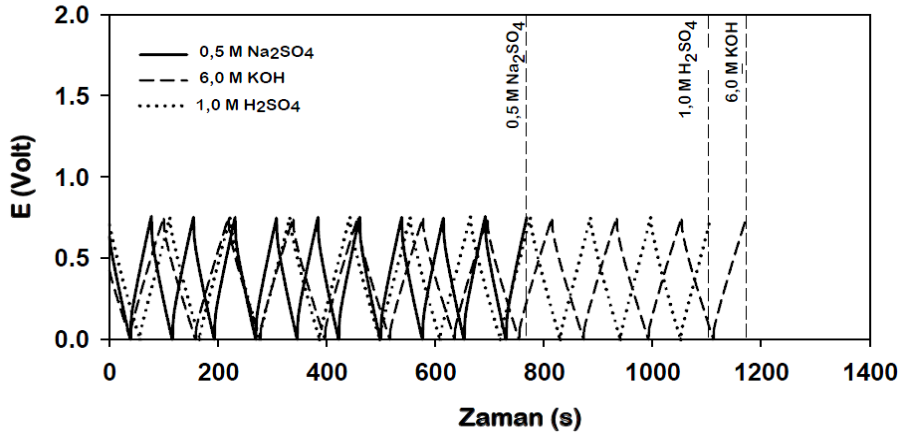
karbon yüklenebilmiştir. Bu ise 105  $\mu\text{m}$  kalınlığında 6,25  $\text{cm}^2$  lik tek bir elektrolit yüzeyi için en az 45-60  $\text{mg}$  aktif karbon yüklemesi anlamına gelmektedir. Buraya kadar olan tartışmalar göstermektedir ki, (1) numaralı eşitlikte hücre kapasitesi büyük ölçüde aktif maddenin ağırlığıyla ters orantılıdır ve kabul edilebilir spesifik kapasite değerleri için elektrot üzerine yüklenen aktif madde miktarı iyi kontrol edilmelidir.

Şekil 5 de 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektroliti içinde farklı tarama hızlarında potansiyel-zaman ve akım-zaman eğrileri gösterilmiştir. Potansiyelin zamanla değişiminden deşarj eğimlerinde meydana gelen değişimler kolayca görülebilir. Deşarj eğrileri süperkapasitörün iç direnç " $\text{IR}_d$ " düşüşünden sonra

doğrusal bir davranış göstermektedir. Deşarj doğrusunun eğimi ise tarama hızındaki artışla doğru orantılı olarak artarken, tek bir çevrimdeki toplam şarj-deşarj süresi de kısalmaktadır. Benzer şekilde akım-zaman grafikleri, 10 çevrimlik şarj-deşarj döngüsü için geçen toplam sürenin açık bir şekilde artan tarama hızıyla ters orantılı olarak azaldığını göstermektedir. Düşük tarama hızlarında ikizkenar üçgen biçimine sahip bütün şarj-deşarj profilleri, ideale yakın tersinir bir kapasitif davranışa [15] işaret etmektedir. Süperkapasitörün sırasıyla  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitleri içindeki ortalama spesifik kapasitans değerleri, sırasıyla 104 F/g, 92 F/g ve 71 F/g olarak bulunmuştur. En yüksek ortalama spesifik kapasitans değeri büyük bir olasılıkla karbon



Şekil 5. 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektroliti içinde farklı tarama hızlarında (a) E-t ve (b) I-t eğrileri  
(a) E-t and (b) I-t curves in 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte at different scan rate.)

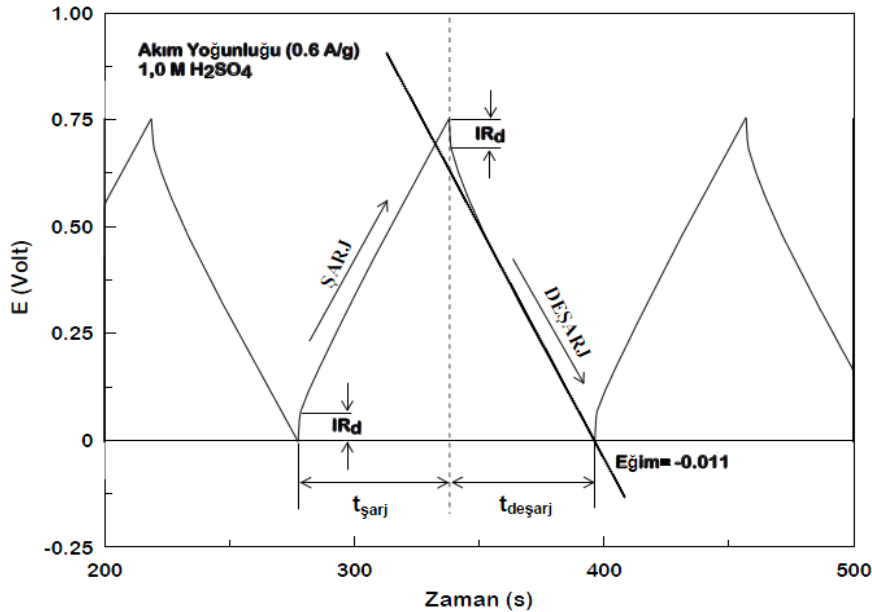


Şekil 6. Sabit akım yoğunluğunda farklı elektrolitler içinde potansiyel-zaman eğrileri  
(Potential-time curves for different electrolytes at the constant current density.)

elektrotlar üzerindeki yüksek iletkenliğinden dolayı 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içinde elde edilmiştir. Bütün elektrolitler için akım yoğunluğunda ortalama %85 oranında gerçekleşen artış, başlangıçtaki kapasite değerlerinden ortalama %10 oranında bir azalmayla sonuçlanmaktadır.

Şekil 6 da, farklı elektrolitler içinde ~0,6 Amper/g sabit gravimetrik akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Eğriler incelendiğinde, sabit akım yoğunluğunda 10 çevrimden oluşan toplam şarj-deşarj sürelerinin her bir elektrolit için farklı olduğu görülebilir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri için bu süre çok farklı olmamakla birlikte, toplam şarj-deşarj süresi 0,6 Amper/g sabit gravimetrik akım yoğunluğunda büyükten küçüğe doğru sırasıyla Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > KOH şeklinde değişmektedir. Bu sonuç sabit akım yoğunluğunda farklı elektrolitler için her bir kapasitörün şarj-deşarj sürelerinin de farklı olduğunu ve dolayısıyla kapasitörün yük biriktirme performansının da farklı olduğunu göstermektedir. Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri boyunca sabit akım yoğunluğunda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitleri için eşdeğer seri dirençler sırasıyla 0,10 Ω/cm<sup>2</sup>, 0,07 Ω/cm<sup>2</sup> ve 0,12 Ω/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, birim alan başına direnç değerlerinin sırasıyla literatür [6] değerleriyle karşılaştırılabilir mertebede olduğunu göstermiştir. Şekil 7 de 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içinde sabit şarj-deşarj akımı altında meydana gelen voltaj düşüşü IR<sub>d</sub> grafiksel olarak gösterilmiştir. Seri direnç değerleri elektrolitlerin iyonik dirençleri ve elektrot ve akım toplayıcı arasındaki temas direnciyle [6] doğrudan ilişkilidir. Bununla birlikte elektrolit direnci, karbon elektrotlar üzerinde bulunan mikrogözeneklerde iyon

difüzyonuna karşı ortaya çıkan iç dirençten [40] kaynaklanmaktadır. Sonuçlar, en iyi iyonik tepkinin hızlı bir şarj-deşarj işlemi için eşdeğer seri direnç'in (ESR) en küçük olduğu 6,0 M KOH elektroliti içinde meydana geldiğini göstermektedir. 6,0 M KOH elektroliti içinde çalışan süperkapasitörün gösterdiği performans, elektrotlara yapılan grafitik karbon takviyesinin elektronik iletkenliği artırması [7] ve buna bağlı olarak yük transfer hızının artması şeklinde yorumlanmıştır. Eşdeğer seri direnç elektronik ve iyonik olarak düşünülmektedir. Eşdeğer direncin bileşenlerinden biri [41] karbon taneciklerinin yapısal özelliğinden gelen elektrikselsel direnç, tanecikler arası direnç ve taneciklerle akım toplayıcı arasındaki dirençler toplamı olarak ortaya çıkmaktayken, diğer bileşeni ise gövde elektrolit ve gözeneklerdeki elektrolit direnci olarak düşünülmektedir. Eşdeğer seri direnci oluşturan bileşenler basit dirençlerle ifade edilemediğinden, sadece çevrimli voltametri ve galvanik şarj-deşarj teknikleri her bir bileşen için ayrıntılı direnç büyüklükleri hakkında tahminde bulunmak için yeterli değildir. Bunu başarmak için, CV ve GCD teknikleri empedans spektroskopisi tekniğiyle birlikte kullanılmalıdır. Bu şekilde elektrokimyasal sistemde ESR'yi oluşturan kompleks olaylara ait bileşenlerin daha detaylı bir şekilde açıklanması mümkündür. Çünkü, empedans spektroskopisi (EIS) tekniği, elektrokimyasal sistemin topyekün tepkisini basit kapasitif ve rezistif bileşenler cinsinden tanımlayarak bunların eşdeğer elektriksel bir devre analogisi içinde modellenmesine müsaade etmektedir. ESR değeriyle doğru orantılı olan IR<sub>d</sub> düşüşü süperkapasitörün akım çıkışını doğrudan [3, 7, 9] etkilediği için, şarj vedeşarj esnasında süperkapasitör içinde biriken ve boşalan enerjinin bir bölümü ESR



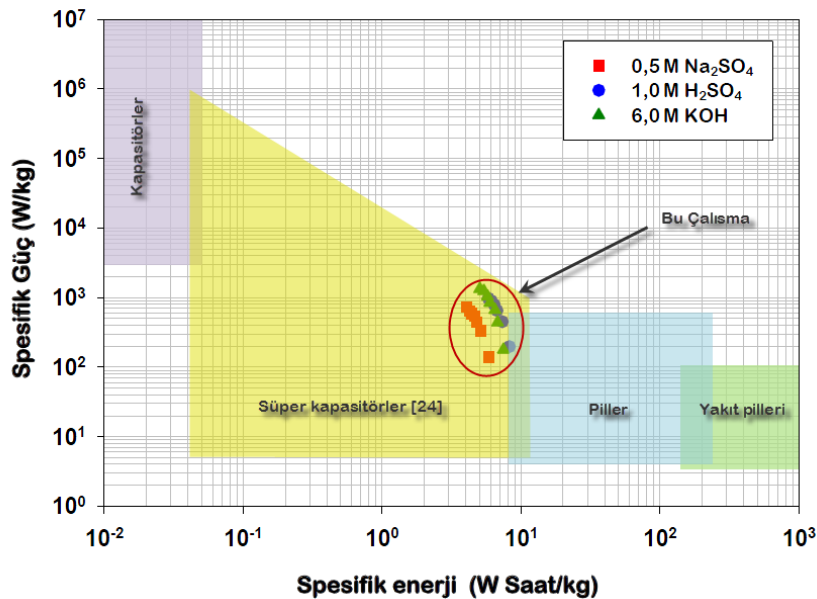
Şekil 7. Sabit akım yoğunluğunda 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için IR düşüşü (IR drop for 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at the constant current density)

üzerinde kaybolmaktadır. Bu nedenle  $IR_d$  düşüşü değerlerinin mümkün olduğu kadar küçük olması istenmektedir. Literatürde gösterilmiştir ki, elektrot fabrikasyonu ve süperkapasitörün çalışması esmasında uygulanan basınç ta elektrokimyasal davranışı önemli ölçüde [9] etkilemektedir. Bu çalışmada, elektrot fabrikasyonunda herbir akım toplayıcı elek ve karbon film üzerine uygulanan 25 Mpa büyüklüğündeki basınç  $1,0 \Omega$  değerinin altında ESR değerleri sağlamıştır. Bu değerler literatürde [8] verilenlerle karşılaştırılabilir büyüklüklerdedir.  $50 \mu S/cm$  iletkenlik değerine sahip olan ayırıcı membran deneyler boyunca kullanılan elektrolitlerle kimyasal etkileşime girerek yapısal özelliğini kaybetmediği gibi ESR değerinde hissedilir bir artışa da neden olmamıştır. Selülozik esaslı ayırıcıyla, süperkapasitör elektrotları arasında etkin bir elektriksel yalıtımın yanısıra şarj-deşarj çevrimleri boyunca elektrotlar arasındaki iyon mobilitesinde süreklilik sağlanmıştır. Eşitlik 6'ya göre sabit akımdadeşarj süresinin ( $t_{deşarj}$ ) şarj ( $t_{şarj}$ ) süresine oranı şeklinde ifade edilen kulombik verimler ( $\eta$ ),  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ve  $KOH$  ve elektrolitleri içinde sırası ile %96,2, % 94,6 ve % 99,7 olarak hesaplanmıştır. Şekil 7 de  $0.6 A/g$  gravimetrik akım yoğunluğunda  $1,0 M H_2SO_4$  içinde klombik verim için kullanılan veriler grafiksel olarak gösterilmiştir. Sonuçlar,  $6,0 M KOH$  elektroliti içinde çalışan süperkapasitörün yüksek bir şarj-deşarj performansı ve iyi bir tersinirlik [41] sergilediğini göstermektedir.

### 3.3 Ragon Grafikleri (Ragone Plots)

Süperkapasitörün en önemli performans değerlendirme kriterlerinden bir diğeri ise 'Ragon' grafikleridir. Logaritmik yapıdaki bu grafikler lityum pillerden geleneksel kapasitörlere kadar uzanan geniş bir yelpazede yer alan enerji depolama cihazlarının

spesifik enerji ve spesifik güç açısından karşılaştırılmasına [9, 24] olanak tanımaktadır. Şekil 8 de bu çalışmada kullanılan süperkapasitör elektrot düzeneğinin spesifik enerji-güç değerlerinin literatürde verilen sınır değerler [24] içinde kaldığı görülmektedir. Spesifik enerji değerleri  $4-10 W$  Saat/kg ve spesifik güç yoğunluğu değerleri ise  $0,1-1,1 kW/kg$  olarak hesaplanmıştır. Spesifik enerji değerleri tarama hızındaki artış ile azalırken, spesifik güç yoğunluk değerleri ise artış göstermektedir. Güç yoğunluğu değerleri nisbeten küçük [27, 30] çıkmakla birlikte, bu durumun simetrik süperkapasitörü oluşturan materyalin yüzeyi üzerinde herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşmaması ve elektriksel yükün sadece elektrostatik mekanizmayla birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim, elektrot materyalinin yüzey alanı enerji depolamayla katkı yapan fraksiyonlardan sadece biri olmakla birlikte, enerji ve güç yoğunluklarını iyileştirmek için, yüksek yüzey alanı yanında geliştirilmiş elektriksel iletkenlik özelliklerinin de bir arada bulunması [9] gerekmektedir. Aktif karbon'un homojen olmayan bir gözenek dağılımı göstermesi sebebiyle, yapısında bulunan mikro-gözeneklerin elektrolit içindeki iyonlara erişememesi ve makro-gözeneklerin de düşük yüzey/hacim oranı göstermesi, düşük spesifik kapasitans değerleriyle sonuçlanmaktadır. Şarj-deşarj mekanizmasına bağlı olarak aktif karbon esaslı süperkapasitörlerin büyük çoğunluğu, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitör [44] gibi davranmaktadır. Kabul edilebilir bir yük biriktirme kapasitesi için, düşük bir eşdeğer seri direnç (ESR) yanında, elektrot materyalinin gözenek yapısı ve elektrolit içindeki iyon boyutları da çok önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden aktif karbon bazlı simetrik süperkapasitörlerde optimum enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitans değeri için, yüksek yüzey alanına ve homojen gözenek dağılımına sahip elektrot materyalleri uygun elektrolitler ile birlikte kullanılmalıdır.



Şekil 8. Süper kapasitörün Ragon grafikleri. (Ragone plots of Supercapacitors)



#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar özetle aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir.

Simetrik süperkapasitör 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6,0 M KOH ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitleri içinde sırasıyla 104 F/g, 92 F/g ve 71 F/g spesifik kapasitans değerleri sergilemiştir. Bu çalışma, grafit bakımından zenginleştirilmiş aktif karbon esaslı simetrik süperkapasitörden literatürle karşılaştırılabilir spesifik kapasitans değerleri elde edilebileceğini göstermiştir.

Elektrot sistemi yarı-kapasitif bir davranış göstermektedir ve ağırlıkça %40 aktif karbon içeren materyalden oluşan elektro-kapasitif düzende grafitik karbon katkısıyla 1 Ω değerinden küçük ESR değerleri elde edilmiştir.

Galvanostatik deneylerde elde edilen sonuçlar şarj-deşarj profillerinin zamana bağlı olarak karakteristik ve testere dişine benzer tepkiler verdiğini ve çevrimlerin iyi bir tersinirlik sergilediğini göstermiştir. Aktif karbon esaslı süperkapasitör bir elektrokimyasal çift tabakalı kapasitör (EDLC) gibi çalışmaktadır.

Süperkapasitör performansının iyileştirilmesi için yapılacak olan bir çalışma, sadece eşdeğer seri direncin' (ESR) düşürülmesi ile sağlanabilecek kadar basit değildir. İyi bir performans için, ESR 'nin yanında yüksek yüzey alanına ve homojen gözenek dağılımına sahip elektrot materyalleriyle uyumlu elektrolitler, birlikte düşünülmelidir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Zhu Y., Liu E., Luo Z., Hu T., Liu T., Li Z., Zhao Q., A hydroquinone redox electrolyte for polyaniline/SnO<sub>2</sub> supercapacitors, **Electrochimica Acta**, Cilt 118, 106-111, 2014.
- Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, **Kluwer Academic, Plenum Publ.**, NY, 1999.
- Min S., Zhao C., Chen G., Qian X., One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)<sub>2</sub> films on nickel foam for high performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, Cilt 115, 155-164, 2014.
- Diez N., Díaz P., Álvarez P., González Z., Granda M., Blanco C., Santamaría R., Menéndez R., Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors, **Materials Letters**, Cilt 136, 214-217, 2014.
- Peng C., Yan X., Wang R., Lang J., Oub Y., Xue Q., Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes, **Electrochimica Acta**, Cilt 87, 401-408, 2013.
- Calvo E.G., Lufano F., Staiti P., Brigandì A., Arenillas A., Menéndez J.A., Optimizing the electrochemical performance of aqueous symmetric supercapacitors based on an activated carbon xerogel, **Journal of Power Sources**, Cilt 241, 776-782, 2013.
- Jiang L., Yan J., Hao L., Xue R., Sun G., Yi B., High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors, **Carbon**, Cilt 56, 146-154, 2013.
- Hu S., Zhang S., Pan N., Hsieh Y., High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes, **Journal of Power Sources**, Cilt 270, 106-112, 2014.
- Li X., Wei B., Supercapacitors based on nanostructured carbon, **Nano Energy**, Cilt 2, 159-173, 2013.
- Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, **Journal of Power Sources**, 157, 11-27, 2006.
- Lei W., He P., Wanga Y., Zhang X., Xia A., Dong F., Solvothermal preparation of microspherical shaped cobalt-manganese oxide as electrode materials for supercapacitors, **Composites Science and Technology**, Cilt 102, 82-86, 2014.
- Wu M., Snook G.A., Chen G.Z., Fray D.J., Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors, **Electrochemistry Communications**, Cilt 6, 499-504, 2004.
- Wang H., Yi H., Chen X., Wang X., Facile synthesis of a nano-structured nickel oxide electrode with outstanding pseudocapacitive properties, **Electrochimica Acta**, Cilt 105, 353-361, 2013.
- Lokhande C.D., Dubal D.P., Joo O-S., Metal oxide thin film based supercapacitors, **Current Applied Physics**, Cilt 11, 255-270, 2011.
- Zhang Y., Li G., Lv Y., Wanga L.Z., Zhang A., Song Y., Huang B., Electrochemical investigation of MnO<sub>2</sub> electrode material for supercapacitors, **International Journal of Hydrogen Energy**, Cilt 36, 11760-11766, 2011.
- Muthalakshmi B., Kalpana D., Pitchumani S., Renganathan N.G., Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors, **Journal of Power Sources**, Cilt 158, 1533-1537, 2006.
- Wu Z.S., Feng X., Cheng H-M., Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage, **National Science Review**, Cilt 1, No 2., 277-292, 2014.
- Tan Y.B., Lee J-M., Graphene for supercapacitor applications, **J. Mater. Chem. A**, Cilt 1, 14814-14843, 2013.
- Chen T., Dai L., Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials, **J. Mater. Chem. A**, Cilt 2, 10756-10775. 2014.
- Mastragostino M., Arbizzani C., Soavi F., Conducting polymers as electrode materials in

- supercapacitors, **Solid State Ionics**, Cilt 148, 493-498, 2002.
21. Huang Y., Tao J., Meng W., Zhu M., Huang Y., Fu Y., Gao Y., C. Zhi, Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability, **Nano Energy**, Cilt 11, 518-525, 2015.
  22. Li X., Liu Y., Guo W., Chen J., He W., Peng F., Synthesis of spherical PANI particles via chemical polymerization in ionic liquid for high-performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, Cilt 135, 550-557, 2014.
  23. Ramya R., Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M.V., Conducting polymer-based electrochemical supercapacitors-Progress and prospects, **Electrochimica Acta**, Cilt 101, 109-129, 2013.
  24. Peng C., Zhang S., Jewell D., Chen G.Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, **Progress in Natural Science**, Cilt 18, 777-788, 2008.
  25. Snook G.A., Kao P., Best A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, **Journal of Power Sources**, Cilt 196, 1-12, 2011.
  26. Frackowiak E., Khomenko V., Jurewicz K., Lota K., Beguin F., Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, **Journal of Power Sources**, Cilt 153, 413-418, 2006.
  27. Bavio M.A., Acosta G.G., Kessler T., Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline-Carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors, **Journal of Power Sources**, Cilt 245, 475-481, 2014.
  28. Gao H., Lian K., Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: A review, **RSC Adv**, Cilt 4, 33091-33113, 2014.
  29. 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**, Cilt 195, 5814-5819, 2010.
  30. Kularatna N., Energy Storage Devices for Electronic Systems: Rechargeable Batteries and Supercapacitors, **Elsevier Inc.** London, Ch 5, 149-182, 2015.
  31. Qun P., Wenmao TU., Lan D., Guomin MI., Characteristics of Electric Double Layer in Different Aqueous Electrolyte Solutions for Supercapacitors MI Guomin, Wuhan University, **Journal of Natural Sciences**, Cilt 17 No 3, 2012.
  32. Akinwolemiwa B., Peng C., Chen G. Z., Redox Electrolytes in Supercapacitors, **Journal of The Electrochemical Society**, Cilt 162, No 5, A5054-A5059, 2015.
  33. Wang G., Zhang L., Zhang J., A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, **Chem. Soc. Rev.**, Cilt 41, 797-828, 2012.
  34. Senthilkumar S.T., Selvan R.K., Lee Y. S., Melo J.S., Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte, **J. Mater. Chem. A**, Cilt 1, 1086-1095, 2013.
  35. Szubzda B., Szmaja A., Ozimek M., Mazurkiewicz S., Polymer membranes as separators for supercapacitors, **Appl. Phys. A**, Cilt 117, 1801-1809, 2014.
  36. Dutt D., Singh V., Ray A.K., Development of Specialty Papers is an Art: Electrical Insulation Paper from Indigenous Raw Materials-Part IX, **Journal of Scientific and Industrial Research**, Cilt 62, 1145-1151, 2003.
  37. Cameron C.G., Fitzsimmons S.M., Supercapacitor separators and polypyrrole composites, Defence R&D Canada-Atlantic, Technical memorandum, DRDC Atlantic TM 2008-219, 2008.
  38. Shao Z-G., Hsing I-M., Zhang H., Yi B., Influence of anode diffusion layer on the performance of a liquid feed direct methanol fuel cell by AC impedance spectroscopy, **Int. J. Energy Res.**, Cilt 30, 1216-1227, 2006.
  39. Yu H., Wu J., Fan L., Xu K., Zong X., Lin Y., Lin J., Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte, **Electrochimica Acta** 56, 6881-6886, 2011.
  40. Zhang X., Wang X., Jiang L., Wu H., Wu C., Su J., Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, **J. Power Sources** Cilt 216, 290-296, 2012.
  41. Qu Q.T., Wang B., Yang L.C., Shi Y., Tian S., Wu Y.P., Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes, **Electrochem. Commun.** Cilt 10, 1652-1655, 2008.
  42. Perera S.D., Liyanage A.D., Nijem N., Ferraris J.P., Chabal Y.J., Balkus Jr K.J., Vanadium oxide nanowire e Graphene binder free nanocomposite paper electrodes for supercapacitors: A facile green approach, **Journal of Power Sources**, Cilt 230, 130-137, 2013.
  43. Yu H., Wu J., Fan L., Lin Y., Xu K., Tang Z., Cheng C., Tang S., Lin J., Huang M., Lan Z., A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance Supercapacitor, **Journal of Power Sources**, Cilt 198, 402-407, 2012.
  44. Roldan S., Gonzalez Z., Blanco C., Granda M., Menendez R., Santamaria R., Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, **Electrochimica Acta**, Cilt 56, 3401-3405, 2011.
  45. Deyang Qu and Hang Shi, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, **Journal of Power Sources**, Cilt 74, 99-107, 1998.