

NANOKARBON ESASLI SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN FARKLI TARAMA HIZLARINDAKİ ÖLÇÜMLERİ

Utkan ŞAHİNTÜRK
Hamide AYDIN
Ümran KURTAN
Ahmet EKERİM

ÖZET

Elektrot malzemesinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesinde döngüsel voltametri (CV) sıklıkla kullanılan bir ölçme tekniğidir. CV tekniği ile elektrokimyasal bir sistemin akım-voltaj eğrisi çevrim sayısına bağlı döngüsel olarak ölçülerek elde edilen sayısal veriler elektrokimyasal tepkimelere ilişkin çeşitli hesaplamalarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada karbon esaslı nano-malzemeler olan; İndirgenmiş Grafen Oksit/Gözenekli Karbon Nano Fiberden hazırlanmış (rGO/PCNF) kompozit çalışma elektrotunun ve başka bir karşıt elektrottan oluşan iki elektrotlu sistemin 1 M H₂SO₄ elektrolit içerisinde farklı tarama hızlarındaki akım-voltaj eğrileri ölçülmüştür. Bu eğriler 0 ila 1V potansiyel çalışma aralığında döngüsel olarak takip edilmiştir. Çalışılan potansiyel aralıkta, çevrim eğrilerinin altında kalan alanların integre edilmesi ile hesaplanan kapasitans değerleri tarama hızına (miliVolt/saniye) bağlı olarak değişmektedir. Döngüsel tarama eğrileri; düşük tarama hızlarında (10 mV/s) başarılı bir süperkapasitör için paralelkenara yakın kapanırken; aynı aygıtın elektrolitik ortam içerisinde tarama hızındaki artışla birlikte, döngüsel eğriler bu paralelkenarlığı sağlayan simetriden uzaklaşabilmektedir. Özellikle yüksek tarama hızlarından itibaren (200 mV/s) bu sapma daha baskın hale gelmektedir. Bu sapma elektrot, elektrolit iyonları ve diğer birçok nedenle ilişkili olmakla birlikte; Elektriksel Çift Tabaka Kapasitansı (EDLC) oluşum mekanizmasına göre depolanan yüklerin dağıtıldığı elektrot malzemesinin nano-boşluklu karbon matriksi içerisindeki elektrolit hareketine karşı oluşan omik dirençle (IR düşüş) ilişkisi de mevcuttur.

Aynı malzemelerin dönüşümlü Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) (akımı sabit tutarak) potansiyellerinin ölçülmesiyle elde edilen eğrilerin; Düşük tarama hızlarında ikizkenar üçgen biçimine olduğu (yani ideale yakın tersinir bir kapasitif davranış göstererek CV tekniğinden elde edilen döngüsel akım-voltaj eğrilerinin paralel kenar kapanmasıyla örtüşürken) tarama hızı yükseldikçe tersi durumun gerçekleştiği ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Döngüsel Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD), Grafenoksit, Karbon nanofiber.

ABSTRACT

In order to determine the capacitive properties of any electrode material, cyclic voltammetry is generally preferred as technique. By using CV, the current-voltage curve of any electrochemical system can be measured as cyclic and numeric data can be used for the various electrochemical calculations. In this study, the electrochemical performances were investigated in a two-electrode configuration. The composite prepared from reduced graphene oxide and carbon nanofiber which are carbon based nano-materials, was directly used as working electrode. 1M H₂SO₄ solution was employed as electrolyte. First, supercapacitor device was assembled by using a pair of rGO/CNF papers as the working electrode, electrolyte and commercial separator. Then CV test was performed in the voltage window of 0-1V at different scan rates from 10mV/s to 100mV/s. Capacitance values are calculated by integrating the areas under the curves in the studied potential range and can be

changed depending on the scan rate (mV/s). CV curves generally move away from the symmetry with the increasing scan rate. This deviation is related to the electrode, electrolyte ions and many other reasons. Electrical Double Layer Capacitance (EDLC) is also associated with the ohmic resistance (IR drop) of electrolyte movement in the electrode material. In order to correlate this deviation over the scan rate, galvanostatic Charge-Discharge (GCD) (keeping the current constant) curves are obtained by measuring the potential.

The curves obtained by measuring the cyclic Galvanostatic Charge-Discharge (GCD) potentials of the same materials; showed that each charge-discharge cycle at constant current is completed close to the isosceles triangle at low scanning rates, while this symmetry is distorted at higher scanning rates.

Keywords: Supercapacitor, Cyclic Voltammetry (CV), Graphene oxide

1. GİRİŞ

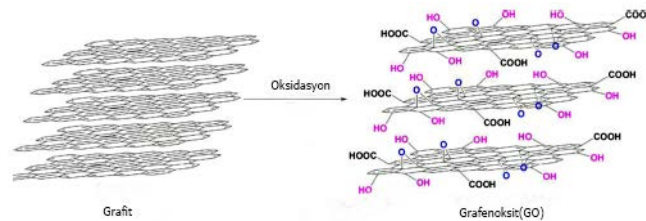
Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Elektrokimyasal tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları vardır. Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Herhangi bir çözelti içerisindeki çalışma elektrotuna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında akım-potansiyel eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse, bu tekniğin adı dönüşümlü voltametri olur [1]. CV tekniği birçok enerji depolama sistemlerinde kullanıldığı gibi süperkapasitörlerde de sıklıkla kullanılmaktadır [2].

Bu çalışmada Grafen Oksit/Gözenekli Karbon Nanofiberden (rGO/PCNF) hazırlanmış elektroda sahip süperkapasitör aygıtlar hazırlanarak farklı tarama hızlarındaki Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) ölçümleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL PROSEDÜR

2.1. Grafen Oksit Sentezi

Hummer's metodundaki bazı modifikasyonlar ile doğal grafit yükseltgenerek GO sentezlenmiştir [3-6].



Şekil 1. Grafitin oksidasyonu

2.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi (rGO)

GO saf suda dispers edilip önce manyetik karıştırıcıda sonra ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. İndirgeyici olarak 1 mg/mL GO konsantrasyonu başına 1 µL hidrazin hidrat (% 65) eklenerek kendi kapalı kap atmosferinde 1 dakika sürede 1600W ve 2450 MHz de çalışan mikrodalga destekli reaksiyon sisteminde indirgenmiştir. Soğuduktan sonra saf su, etil ve metil alkol ile 15000 rpm de

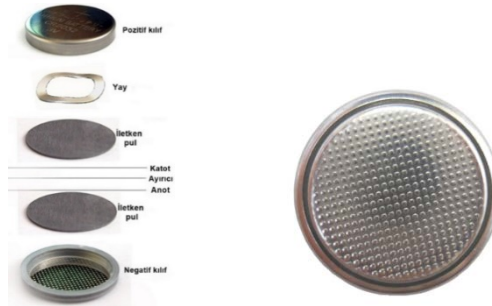
santrifüj edilerek yıkanmış ve dekantasyonu sonucunda elde edilen rGO (indirgenmiş grafenoksit) çökelti liyafilizatöre (dondurarak kurutucu) alınarak en az. $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de vakuma göre $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar inilerek en az 24 saat süre ile kurutulmuştur [3-7].

2.3. CNF ve 3rGO-PCNF elektrotlarının sentezi

Saf polimer nanofiberleri hazırlamak için ilk olarak toz halinde bulunan Poliakrilonitril (PAN) ve Polimetilmetakrilat (PMMA) polimeri uygun sıcaklıkta DMF (dimetilformamid) içerisinde çözülerek % 10'luk Polimer/DMF çözeltisi hazırlandı. rGO; PAN' a göre ağırlıkça % 3 oranında ayarlandıktan sonra DMF çözeltisi içerisine katılarak 2 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Bu dispersiyona PAN polimeri yavaş yavaş eklendi ve 1 gece manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra elektrospin yapılacak 3rGO/PAN çözeltisi hazırlanmış oldu. Hazırlanan çözeltiler 10 ml enjektöre alınıp perfüzör pompasına yerleştirildi ve 1 mL/saat hızla elektrospin cihazında beslendi. Toplayıcı altlık ve enjektör ucuna bağlı elektrot arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlanıp ve iki elektrot arasında 18 kV yüksek gerilim uygulandı. Altlık malzeme üzerinde elektro-eğrilmiş polimer Daha sonra kontrollü atmosfer fırınında $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de karbonizasyon işleminden sonra porlu karbon nano fiber (PNCf) üretilmiş oldu.

2.4. Süperkapasitör Hücrelerinin Hazırlanması ve elektrokimyasal analizler:

Süperkapasitörlerin hazırlanmasında Şekil 2'de görülen 2032 hücre kılıflarından yararlanılmış ve döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen karbon nanofiber elektrotlar anot ve katot olarak, $25\mu\text{m}$ gözenekliliğe sahip whatman camısı fiber (GF-D) separatör, 1M H_2SO_4 ise elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arasına yerleştirilmiş separatörler yeterince elektrolit çözeltisi ile ıslatılmış ve buton 2032 kılıflar arasına elektrotlar ve diğer parçalar Şekil 1'de belirtilen sıra ile yerleştirilerek elektronik kontrollü pil basma presi ile basılmıştır. Böylece Şekil 1'de gösterilen süperkapasitör(SK) aygıt hazırlanmıştır. Buton 2032 hücre kılıf kullanılmasının nedeni ticari olarak mevcut olan batarya basma presi ve batarya analizör test stantlarının 20XX hücre kılıflarına göre olmasıdır.



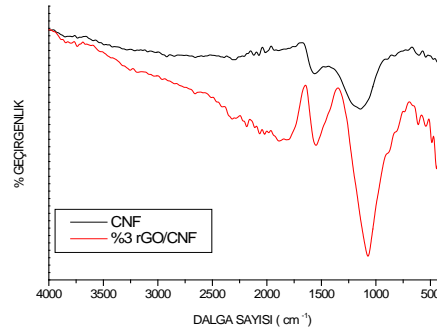
Şekil 2. Buton tipi SK hücresi.

SK elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarında kullanılan teknikler; Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Galvanostatik Şarj/Deşarj (GCD) metotlarıdır. CV ölçümleri Gamry marka 1010B model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. CV ölçümleri 10; 25; 50; 75; 100 ve 200 mV/sn tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. GCD ölçümleri ise MTI marka 10 mA akıma kadar ölçüm yapabilen batarya analizöründe yapılmıştır. Uygulanacak akım yoğunluğu değeri elektro aktif malzeme kütlesine bağlı olarak belirlenerek 1 A/g'da gerçekleştirilmiştir.

3. MALZEME KARAKTERİSYONLARI ve ÖLÇÜMLER

3.1. Fourier dönüşümlü IR spektroskopisi (FTIR) Analizi:

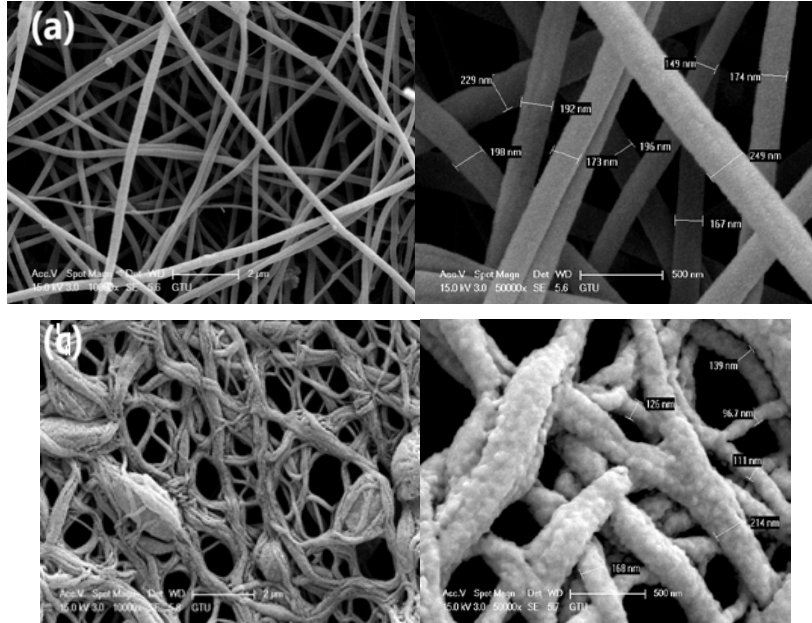
Saf CNF ve 3rGO-PCNF'nin fourier dönüşümlü IR spektrumları (FT-IR) Şekil 3'de gösterilmiştir. Spektrumlarda karbon nanofiberin karakteristik bağları görülmektedir. Bunlar sırasıyla C-C ve C=C bağ titreşimlerinden kaynaklanan yaklaşık 1100 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} deki piklerdir.



Şekil 3. CNF ve 3rGO-PCNF'ye ait FTIR ölçümleri.

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

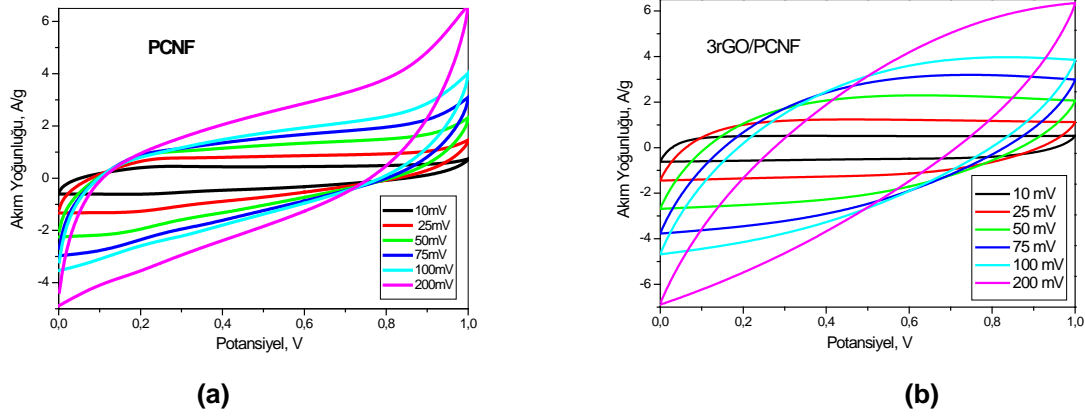
Şekil 4'te PCNF ve 3rGO/PCNF'ye ait SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere rGO eklenmiş PCNF'lerde yüzey morfolojileri saf haldeki karbon nanoliflere göre değişim göstermiştir. rGO eklenmesi ile lifler düzgün bir yapıdan örgüsel bir yapıya dönüşmüşlerdir.



Şekil 4. (a)CNF (b) 3rGO/PCNF'ye ait SEM görüntüleri

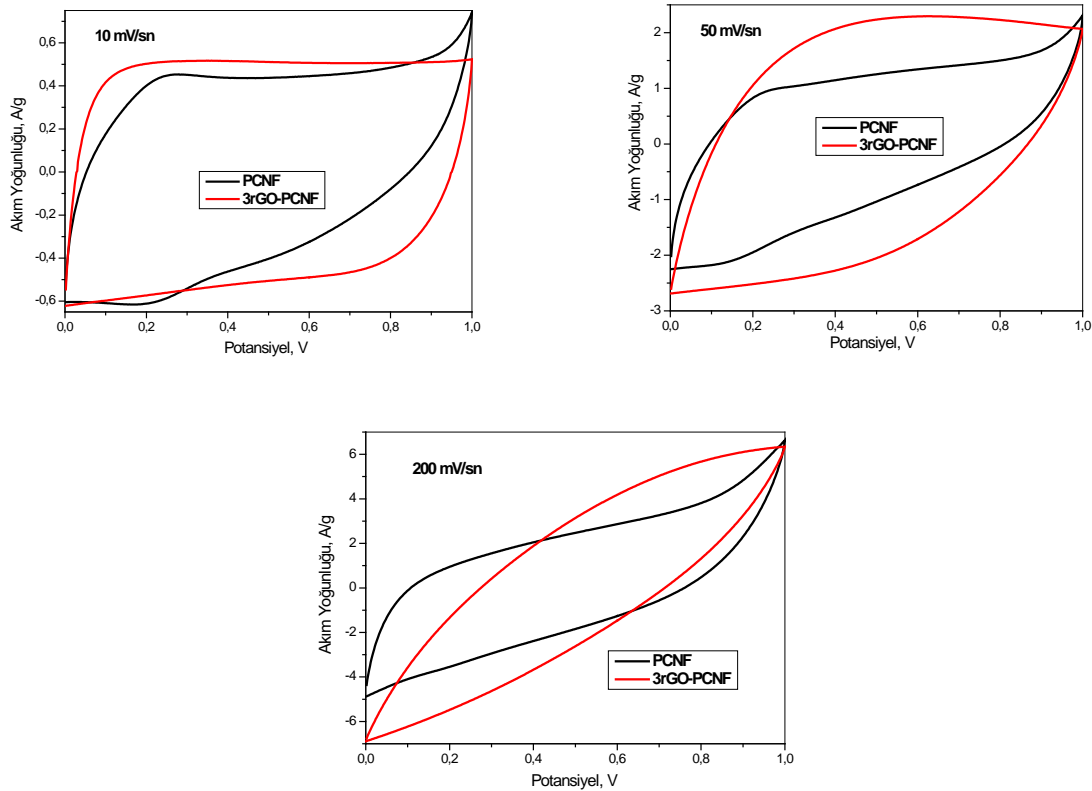
3.3 PCNF ve 3rGO/PCNF Elektrotlarının Kullanıldığı Süperkapasitörlerin Fiziksel Elektrokimya Ölçümleri

Sentezlenen PCNF ve 3rGO-PCNF'nin CV eğrileri Şekil 5' te gösterilmiştir. CV eğrileri incelendiğinde PCNF' nin akım değerinin arttığı görülmektedir. Ancak yüksek tarama hızlarında ideal dikdörtgenel şekilden sapma gözükmemekte bunun sebebi ise yüksek tarama hızlarında, elektrot porlarındaki yük taşınımının yavaşlamasıdır. Bu bozulma % 3 rGO katkılanması durumunda paralelkenar simetrisinden daha az ödün vererek devam etmektedir ki, bu yüksek kapasitans ve çevrim kararlılığı açısından olumludur.



Şekil 5. (a) PCNF ve (b) 3rGO/PCNF kullanılarak hazırlanmış süperkapasitör aygıtların farklı tarama hızlarından elde edilen CV eğrileri

Şekil 6.da ise en düşük tarama hızında, orta ve en yüksek tarama hızlarındaki CV eğrileri her iki elektrot ile birlikte karşılaştırmalı verilmiştir. % 3 rGO katkısının sağladığı ideal kapasitif davranış ölçülmüştür:



Şekil 6. 10, 50 ve 100 mV/s tarama hızından elde edilen karşılaştırmalı CV eğrileri.

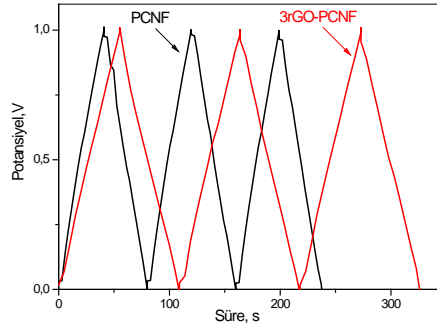
Tablo 1. de SK aygıt kapasitans değerleri verilmiştir. % 3 rGO katkısı yukarıda bahsedilen ideal kapasitif geometrileri sağlarken; ki bu durum yüksek çevrim sayılarına çıkılmasını sağlayacaktır; aynı zamanda kapasitans değerlerine de olumlu katkı sağlamaktadır.

Tablo 1. CV ölçümlerinden elde edilen SK aygıt kapasitansları

mV	PCNF	3rGO
10 mV/sn	81,44 F/g	95,12 F/g
25 mV/sn	62,27 F/g	84,65 F/g
50 mV/sn	47,68 F/g	72,14 F/g
75 mV/sn	39,77 F/g	62,33 F/g
100 mV/sn	34,59 F/g	54,47 F/g
200 mV/sn	25,44 F/g	36,04 F/g

Dolayısıyla CV ölçümlerinden elde edilen sonuçlar; düşük tarama hızlarında paralelkenara yakın davranışlar ile şarjın depolanması ve geri boşaltılması aşamalarının hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştiğini ve potansiyel değişimlerine karşı elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşumunun hızlı bir şekilde yeniden organize olduğunu göstermektedir. Tarama hızı arttığında ise iyonlar ve elektrolit arasındaki etkileşimin de azalmasıyla voltamogram dörtgenel geometrisinden sapmaktadır. Bu durum tarama hızı 200 mV/s'ye çıkana kadar belirginleşir, ancak grafen malzeme ile bu durum olumlulaştırılmıştır. % 3rGO/PCNF'den hazırlanmış SK aygıtın daha yüksek alana dolayısıyla daha yüksek kapasitansa sahip olduğu görülmektedir. % 3rGO eklenmesi ile saf PCNF'nin kapasitesi de artırılmıştır.

Şekil 7.de ise 0-1 V potansiyel tarama aralığında Süperkapasitör aygıtın 1 A/g sabit akım yoğunluğundaki dönüşümlü Şarj-Deşarj grafikleri verilmiştir.

**Şekil 6.** PCNF ve % 3rGO/PCNF'nin 1A/g akım yoğunluğundaki döngüsel GCD eğrileri

Şekil 7'den Eşitlik 1' e göre; spesifik kapasitanslar tekrar hesaplanmıştır. Deşarj prosesinin başlangıcında meydana gelen ohmik potansiyel düşmesi miktarları çıkartılmıştır. Şarj-Deşarj koşullarında da benzer değerler elde edilmesi gerçek çalışma koşulları için önemlidir:

$$C_{\text{spesifik}} = (2 * i * t_d) / (m * \Delta V) \quad (\text{Eşitlik 1})$$

- C_{spesifik} : spesifik kapasitans, F/g
- i : akım, mA
- ΔV : potansiyel fark, V; omik düşüşleri çıkartılarak.
- t_d : deşarj süresi, sn.
- m : bir elektrotun yüzeyindeki aktif madde kütlesi, mg

1 A/g sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD ölçümlerinden; spesifik kapasitans değerleri 1A/g akım yoğunluğunda **PCNF** elektrotlardan hazırlanmış simetrik süperkapasitör için kapasitans **80 F/g** ve **3rGO/PCNF** elektrotlardan hazırlanan için ise artarak **108 F/g** olarak hesaplanmıştır. SK hücresi için GCD eğrileri incelendiğinde çıkan değerlerin CV ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Ek olarak farklı iki elektrot malzemesinden hazırlanmış bu SK aygıtların GCD ölçümlerindeki deşarj sürelerinden, Eşitlik 2 ve 3' e göre Enerji ve Güç yoğunlukları 1 A/g akım yoğunlukları için hesaplandığında;

$$\text{Enerji yoğunluğu, } E \text{ (Watt.saat/g)} = 0,5 C_s \times \Delta V^2 / 3600 \text{ (Eşitlik 2)}$$

$$\text{Güç Yoğunluğu, } P \text{ (Watt/g)} = E \times 3600 / t_d$$

Enerji yoğunlukları PCNF ve % 3 rGO katkılı PCNF den mamül SK aygıt için; 0,011 ve 0,015 Wattsaat/g olarak hesaplanıp; yani % 3 rGO katkısı % 36 lık bir artış sağlamaktadır. Güç yoğunlukları ise; 0,99 Watt/g ve 1 Watt/g dir. Dolayısıyla rGO katkısının yüksek enerji yoğunluğu hedeflenen SK ler için olumlu karşılanabilir. Çünkü yüksek güç yoğunluklarına sahip SK lerin enerji yoğunluklarının da artırılarak mevcut geleneksel kapasitörlere alternatif bir segmente oturabilmesi için güncel ihtiyaçtır. Ancak deşarj süresi de SK segmentini enerji ve güç yoğunluğu değerleri açısından yakalayan bir Süperkapasitör için önemlidir. Yani SK olabilmek için; yeterli enerji ve güç yoğunluğu kesişimi hangi deşarj süresinde yakalayabilmektedir. Saniye mertebeleri olumlu olmakla birlikte geliştirilerek daha da düşürülmesine ihtiyaç vardır. Daha sonra çevrim sayıları ve kararlılıkları ile ürün oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] SIMON, P., GOGOTSI, Y., 2008., "Materials for electrochemical capacitors", Nat. Mater. 7(11):845-54.
- [2] ZHANG, LL., ZHAO, XS., 2009., "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", Chemical Society Reviews, 38,9, 2520-2531.
- [3] AKYÜZ, D., KESKİN, B., ŞAHİNTÜRK, U., KOCA, A., 2016. "Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on reduced graphene oxide electrode decorated with cobaltphthalocyanine", Applied Catalysis B: Environmental, 188, 217-226.
- [4] BERBER, H., UCAR, E., SAHİNTURK, U., 2017. "Synthesis and properties of waterborne few-layer graphene oxide/poly (MMA-co-BuA) nanocomposites by in situ emulsion polymerization", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 531, 56-66.
- [5] BOZDOĞAN, A., AKSAKAL, B., ŞAHİNTÜRK, U., YARGI, Ö., 2018. "Influence of heating on spectroscopic, mechanical, and thermal properties of reduced graphene oxide-poly (vinyl alcohol) composite films", Journal of Molecular Structure, 1174, 133-141.
- [6] YARGI, Ö., GELİR, A., SAHİNTURK, U., OZER, T., CALISKAN, M., AKSAKAL, B., 2019. "How the Reduced Graphene Oxide Prepared at Different pH Values Affect the Optical Transmittance and the Electrical Properties of Polystyrene Latex Films?", Polymer Composites, 40 (S2), E1441-E1450.

ÖZGEÇMİŞ

Hamide AYDIN

1984 yılı Sinop doğumludur. 2008 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirmiştir. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine devam etmektedir. 2014 yılında Teknogirişim Sermayesi Desteği ile kurduğu Biyonanotronik şirketinde yöneticilik ve aynı zamanda AB Projesi (Eranet-Incomera) yürütücülüğü yapmaktadır. Enerji depolama sistemlerinde (özellikle Lityum iyon bataryalar ve Süperkapasitörler) kullanılan malzemeler (nanokarbon esaslı) üzerine çalışmalar yapmaktadır.

Ümran KURTAN

1987 yılı İstanbul doğumludur. Kimya lisans ve yüksek lisans eğitimlerinden sonar, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji alanında 2018 yılında Doktora eğitimini tamamlamıştır. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Teknokent'te yer alan Biyonanotronic firmasında süperkapasitörler üzerinde çalışmaktadır.

Utkan ŞAHİNTÜRK

1982 yılı Malatya doğumludur. 2006 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bitirmiştir. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden 2011 yılında Yüksek Mühendis ve 2016 yılında Yıldız Teknik Üniversitesinden Doktor ünvanını almıştır. 2012-2016 Yılları arasında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde Araştırma Görevlisi, 2017'den beri İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'da Dr. Öğr. Üyesi olarak görev yapmaktadır. Grafen esaslı nanomalzemeler ve elektrot hazırlanması konularında çalışmaktadır.

Ahmet EKERİM

1950 yılı doğumludur. 1972 yılında İstanbul Devlet Mühendislik ve Mimarlık Akademisi Makina Mühendisliği bitirerek, 1974 yılında Yüksek Mühendis, 1982'de Doktor, 1986 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Yardımcı Doçent, 1996 yılında Doçent ve ve 2003 yılında Profesör ünvanını alarak 2017 yılında emekli olmuştur. Ölçme ve Kalibrasyon, Elektrometalurji ve Termodinamik konularında çalışmaktadır.