

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub> (M: Mn, Co, Ni, Cu) O<sub>3</sub> GÖZENEKLİ PEROVSKİTİN İNCELENMESİ  
VE SÜPER KAPASİTÖR UYGULAMA YAKLAŞIMI İLE KRİSTAL YAPI,  
ELEKTRİK VE İYON TAŞIMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Turgut SÜLEYMANOĞLU**

**Fizik Anabilim Dalı**

**AĞUSTOS 2023**



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub> (M: Mn, Co, Ni, Cu) O<sub>3</sub> GÖZENEKLİ PEROVSKİTİN İNCELENMESİ  
VE SÜPER KAPASİTÖR UYGULAMA YAKLAŞIMI İLE KRİSTAL YAPI,  
ELEKTRİK VE İYON TAŞIMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Turgut SÜLEYMANOĞLU**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Nagihan DELİBAŞ**

**Ortak Danışman: Prof. Dr. Aligholi NİAEİ**

**AĞUSTOS 2023**



Turgut SÜLEYMANOĞLU tarafından hazırlanan “ $\text{La}_x \text{Sr}_{1-x} \text{Fe}_y \text{M}_{1-y}$  (M: Mn, Co, Ni, Cu)  $\text{O}_3$  Gözenekli Perovskitin İncelenmesi ve Süper Kapasitör Uygulama Yaklaşımı ile Kristal Yapı, Elektrik ve İyon Taşıma Özelliklerinin Araştırılması.” adlı tez çalışması 22.08.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

<b>Jüri Başkanı:</b>	<b>Unvan Adı SOYADI</b> <b>Sakarya Üniversitesi</b>	.....
<b>Jüri Üyesi:</b>	<b>Unvan Adı SOYADI (Danışman)</b> <b>Sakarya Üniversitesi</b>	.....
<b>Jüri Üyesi:</b>	<b>Unvan Adı SOYADI (Ortak Danışman)</b> <b>Sakarya Üniversitesi</b>	.....
<b>Jüri Üyesi:</b>	<b>Unvan Adı SOYADI</b> <b>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi</b>	.....
<b>Jüri Üyesi:</b>	<b>Unvan Adı SOYADI</b> <b>Sakarya Üniversitesi</b>	



## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “ $La_x Sr_{1-x} Fe_y M_{1-y}$  (M: Mn, Co, Ni, Cu)  $O_3$  Gözenekli Perovskitin İncelenmesi ve Süper Kapasitör Uygulama Yaklaşımı ile Kristal Yapı, Elektrik ve İyon Taşıma Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığımı, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

08/08/2023

Turgut SÜLEYMANOĞLU





*Anneme ve Babama*



## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Nagihan DELİBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Aligholi NİAEİ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Elham MAHMOUDİ, Mohammed AHANGARİ, Cihan ATAŐ ve Nurarphisa YUSOH arkadaşlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman maddi-manevi desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Turgut SÜLEYMANOĞLU



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR .....	ix
İÇİNDEKİLER .....	xi
KISALTMALAR .....	xiii
SİMGELER .....	xv
TABLO LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları .....	2
1.2. Süper Kapasitör.....	3
1.2.1. Süper kapasitörün uygulamaları ve pazarları .....	4
1.2.2. Süper kapasitörlerin geliştirilmesinde karşılaşılan zorlukların araştırılması	4
1.2.3. Süper kapasitör çeşitleri .....	5
1.2.3.1. İki katmanlı elektrikli kapasitörler (EDL) .....	5
1.2.3.2. Sahte süper kapasitör .....	6
1.2.3.3. Kombine süper kapasitör .....	7
1.2.3.4. Asimetrik hibrit süper kapasitör.....	8
1.2.3.5. Pil tipi kombinasyon .....	9
1.2.3.6. Kompozit süper kapasitör.....	9
1.2.4. Süper kapasitörlerin yapısına dahil olan malzemeler ve bileşenler .....	10
1.2.4.1. Çift katmanlı süper kapasitörde kullanılan elektrot malzemesi (EDLC)	
.....	11
1.2.4.2. Elektrot malzemeler .....	12
1.2.4.3. Elektrolit .....	13
1.2.4.4. Sulu elektrolitler .....	13
1.2.4.5. İyonik sıvılar.....	13
1.2.4.6. Ayırıcı .....	14
1.2.4.7. Akış kollektörü .....	14
1.3. Perovskite .....	15
1.3.1. Perovskite yapısı.....	15
1.3.2. Goldschmidt tolerans faktörü .....	17
1.3.3. Perovskite kullanım alanları .....	17
1.3.4. Perovskite Önemi .....	18
1.4. Süper Kapasitörlerde Perovskitenin Rolü .....	18
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>23</b>
2.1. Sentezde Kullanılan Numuneler .....	23
2.2. Deneysel Hazırlık ve Malzemeler.....	23
2.3. Sentezde Uygulanan Yöntem .....	24
2.4. Yapısal Analizlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi .....	25

2.4.1. X-Işını kırılımı yöntemi (XRD) .....	25
2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	26
2.4.3. X-Işınının enerjilerinde saçılma analizleri (EDX).....	27
2.4.4. Sem haritası .....	27
2.4.5. FT-IR analizi.....	27
2.4.6. XPS Analiz incelenmesi (X-ışını foto elektron spektroskopisi) .....	28
2.5. Performans Testlerinin Analizleri .....	28
2.5.1. Performans testi için elektro kimyasal hücrelerin tasarımı .....	29
2.5.1.1. Üç elektrotlu test sistemleri.....	29
2.5.1.2. İki elektrotlu test sistemleri.....	29
2.5.2. Elektrotun üretilmesi.....	30
2.5.3. Elektrokimyasal performans verimliliğinin incelenmesi.....	31
2.5.3.1. Döngüsel voltmetre (CV) .....	31
2.5.3.2. Galvanostatik yük-deşarj incelenmesi (GCD) .....	31
2.6. Elektro Kimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	32
2.7. Enerji Yoğunluğu ve Güç Yoğunluğunun Hesaplanması.....	33
2.7.1. Enerji yoğunluğu .....	33
2.7.2. Güç yoğunluğu .....	34
2.8. Döngüsel Kararlılık .....	34
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>37</b>
3.1. Yapı ve Morfoloji Karakterizasyonu .....	38
3.2. Elektrokimyasal Performans .....	44
3.3. Çevrim Kararlılığı.....	49
3.4. Araştırmalar ve Öneriler.....	51
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>57</b>

## KISALTMALAR

<b>ABX3</b>	: Perovskite genel denklemi
<b>Al2O3</b>	: Alüminyum oksit
<b>BaTiO3</b>	: Ferromanyetik (Baryum titanat)
<b>BSE</b>	: Geri saçılan elektron
<b>C</b>	: Kapasitör
<b>Cö</b>	: Özgü kapasitör
<b>CaTiO3</b>	: Kalsiyum Titanat
<b>CH4</b>	: Metan
<b>CO</b>	: Kobalt oksit
<b>CO2</b>	: Karbondioksit
<b>CO3</b>	: Karbonat
<b>CV</b>	: Döngüsel voltmetri
<b>EC</b>	: Elektrokimyasal kapasitör
<b>EDLC</b>	: İki katmanlı süper kapasitör
<b>EDR</b>	: Eşdeğer direnç
<b>EDX</b>	: X-ışını dispertif enerjisi
<b>EIS</b>	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
<b>ESR</b>	: Hücre içinde ki eşdeğer direnç
<b>GCD</b>	: Galvanostatik şarj ve deşarj
<b>H2SO4</b>	: Sülfürik asit
<b>KCl</b>	: Potasyum klorür
<b>KOH</b>	: Potasyum hidroksit
<b>LaCoO3</b>	: Lantan kobalt oksit
<b>LaMnO3</b>	: Lantan mangan oksit
<b>MnO</b>	: Mangan oksit
<b>MWCNT</b>	: Çok duvarlı karbon nano tüpler
<b>Nb2O5</b>	: Niyobyum pentoksit
<b>NiO</b>	: Nikel oksit
<b>RuO2</b>	: Ruthenyum oksit
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron spektroskopisi

<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum dioksit
<b>Sr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	: Stransiyum nitrat
<b>SWCNT</b>	: Tek duvarlı karbon nano tüpler
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum dioksit
<b>XRD</b>	: X-ışını kırınım yöntemi
<b>XPS</b>	: X-ışını fotoelektrik spektroskopisi



## **SİMGELER**

<b>C</b>	: Karbon
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>Fe</b>	: Demir
<b>I</b>	: Akım
<b>La</b>	: Lantanyum
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>O</b>	: Oksijen
<b>SE</b>	: İkincil elektrik
<b>T(t)</b>	: Zaman
<b>V</b>	: Hız



## TABLO LİSTESİ

### **Sayfa**

<b>Tablo 1.1.</b> Kondansatör benzeri uygulamalar için metal oksitlerin morfolojisi ve verimi .....	13
<b>Tablo 2.1.</b> Sentezde kullanılan numuneler .....	23
<b>Tablo 2.2.</b> Deneyde kullanılan malzeme bilgileri .....	23
<b>Tablo 2.3.</b> Tensor 27 model özellik değerleri .....	28
<b>Tablo 3.1.</b> Numunelerin molar oranları .....	42



## ŞEKİL LİSTESİ

### **Sayfa**

Şekil 1.1. Geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynakları.....	1
Şekil 1.2. Türkiye’de kurulu gücün enerji kaynaklarının türlerine göre payları .....	2
Şekil 1.3. Genel süper kapasitör segmentasyonu .....	5
Şekil 1.4. EDL iki katmanlı süper kapasitör. ....	6
Şekil 1.5. Ticari süper kapasitörler (a): EDLC'ler (b) ve (c): sahte kapasitörler (d) ve (e) hibrit süper kapasitörler .....	10
Şekil 1.6. AC'nin gözenekli yapısı .....	11
Şekil 1.7. Karbon yapı nanotüp (CNT) sem görüntüsü.....	12
Şekil 1.8. Perovskite minareli.....	16
Şekil 1.9. ABO <sub>3</sub> perovskite yapısı .....	16
Şekil 2.1. 700 °C fırında jel yanması .....	24
Şekil 2.2. Kalsine oluşumu .....	25
Şekil 2.3. Üç elektrotlu bir sistemin şeması .....	29
Şekil 2.4. Elektrokimyasal deneyler için tam tüberkülozun damıtılmış ve bakır levhanın resimleri .....	30
Şekil 2.5. Kullanılan potasyum cihazının görüntüsü .....	33
Şekil 3.1. Perovskite XRD toz kırınımı .....	38
Şekil 3.2. Bütün elementlerin XPS veri analizleri.....	39
Şekil 3.3. Cu <sub>2</sub> XPS çözünürlük spektrumları.....	40
Şekil 3.4. Mn <sub>2</sub> XPS çözünürlük spektrumları.....	40
Şekil 3.5. O1 S XPS çözünürlük spektrumları .....	41
Şekil 3.6. Perovskite yapı morfolojisi SEM analizi .....	42
Şekil 3.7. Numunelerin EDX grafik sonuçları .....	43
Şekil 3.8. FT-IR Analizi .....	43
Şekil 3.9. Numunelerin EIS empedans nyquist analiz sonuçları.....	45
Şekil 3.10. Sentezlenen numunenin CV eğrisi .....	45
Şekil 3.11. B bölgesinde Pd numunelerinin CV eğrisi .....	46
Şekil 3.12. 1 A'lık sabit akım yoğunluğundaki numuneler için GCD eğrilerinin karşılaştırılması.....	48
Şekil 3.13. LSCMP GCD analizi farklı akım yoğunluklarında ölçüm grafiği.....	49
Şekil 3.14. Kapasitans performans verimliliği .....	50



**$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}$  (M: Mn, Co, Ni, Cu)  $\text{O}_3$  GÖZENEKLİ PEROVSKTİN  
İNCELENMESİ VE SÜPER KAPASİTÖR UYGULAMA YAKLAŞIMI İLE  
KRİSTAL YAPI, ELEKTRİK VE İYON TAŞIMA ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**ÖZET**

Günümüzde, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve fosil yakıtların yerini alacak alternatif enerji üretim ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu alanda, süper kapasitörler, önemli elektrokimyasal enerji depolama cihazları olarak öne çıkmaktadır.

Son yıllarda, oksit süper kapasitör malzemeleri geleneksel dielektrik kapasitörlere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, pillere kıyasla daha yüksek güç yoğunluğu sunmaları ve uzun çevrim ömrüne sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu bağlamda, lantan esaslı perovskitler elektrot materyal olarak kullanılacak ve perovskit bölgesi kasıtlı olarak değiştirilerek farklı sentez yöntemleri kullanılacaktır.

Bu çalışma kapsamında, süper kapasitörde kullanım için perovskitin en uygun kimyasal, fiziksel, elektriksel ve kristal yapısını elde etmeye odaklanılacaktır. Perovskit yapısındaki " $\text{ABO}_3$ " formülü, içerdiği çoklu geçiş metali iyonları sayesinde süper kapasitör uygulamaları için umut verici bir alanı temsil etmektedir. Bu sebeple, perovskitlerin sentezi sırasında kullanılan metalik iyonların oranının kontrol edilerek, farklı yük depolama mekanizmaları aracılığıyla süper kapasitör performansını artırmak ana hedef olarak belirlenmiştir.

Bu araştırma, yenilenebilir enerji depolama alanında önemli bir katkı sağlamayı hedeflemektedir. Umarız elde edilecek sonuçlar, süper kapasitör teknolojisini geliştirerek, daha verimli ve çevreci enerji depolama çözümlerine yönelik yeni bir adım oluşturacaktır. Fiziksel, elektriksel ve verim özellikleri ile kristal yapı ve morfoloji arasındaki sistematik ilişki XRD, SEM ve EIS teknikleri kullanılarak incelenecektir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, farklı süper kapasitör yapısında elektrot malzeme olarak verimlerin hem fonksiyonel analizleri hem de morfolojik yapıları hakkında daha detaylı veriler elde edilmesi amaçlanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra süper kapasitörlerin enerji depolama sistemlerinde enerjiiyi verimli bir şekilde döngüde tutması da önemlidir. Bu bağlamda, verimlilik, şarj ve deşarj süreleri, elde edilen enerji miktarı ve tüketim özellikleri gibi önemli noktalara değinilmiştir.





**La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub> (M: Mn, Co, Ni, Cu) O<sub>3</sub> POROUS PEROVSKITES  
INVESTIGATION AND INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURE,  
ELECTRICAL AND ION TRANSPORT PROPERTIES WITH  
SUPERCAPACITOR APPLICATION APPROACH**

**SUMMARY**

Perovskite type La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> (LSF) and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (LSFP) materials were prepared by sol-gel combustion and evaluated as supercapacitor electrode materials. The crystal structure, morphology and electrochemical performance of the synthesized materials were studied in detail. The partial substitution of Pd in region B of the LSF structure affected the electrochemical properties of this compound and improved its performance. In fact, the greatest effect of the Pd substitution was on the content of oxygen cavities, known as the active regions of the perovskite surface in the supercapacitor cell. The specific capacitance obtained for the sample containing Pd was about 80 F.g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A.G-1 in 1M KOH. In addition, this sample had a reduced intrinsic resistance to ion and electron diffusion. The remarkable structural and morphological properties of LSFP contribute to its superior electrochemical performance. At a power density of 1000 W.kg<sup>-1</sup> and a current density of 1A.g<sup>-1</sup>, an LSFP symmetrical cell had an energy density of 44.45 W.h.kg<sup>-1</sup>

The demand for environmentally friendly and sustainable energy sources is growing today. As a result, research into renewable energy sources, as well as the development of alternative energy generation and storage technologies to replace fossil fuels, is critical. Supercapacitors stand out as key electrochemical energy storage devices in this field.

Because oxide supercapacitor materials have been found in recent years to have a higher energy density than ordinary dielectric capacitors, a higher power density compared to batteries, and a lengthy cycle, they are of significant interest. Lanthanum-based perovskites will be employed as electrode materials in this study, and alternative synthesis methods will be used by purposefully modifying the perovskite site.

The goal of this research will be to find the best chemical, physical, electrical, and crystal structure of perovskite for usage in supercapacitors. Because of the many transition metal ions it contains, the "ABO<sub>3</sub>" formula in the perovskite structure is a promising region for supercapacitor applications. As a result, the primary goal has been defined to improve supercapacitor performance via various charge storage processes by changing the ratio of metallic ions employed during perovskite synthesis.

This study intends to make an important contribution to the field of renewable energy storage. We expect that the findings will help to advance supercapacitor technology and pave the way for more efficient and environmentally friendly energy storage systems. XRD, SEM, and EIS techniques will be used to investigate the systematic link between physical, electrical, and yield parameters, crystal structure, and morphology. More extensive data on both functional analysis and morphological

structures of yields as electrode materials in supercapacitor devices is anticipated to be obtained based on the results obtained. Along with renewable energy sources, supercapacitors are critical for keeping energy in energy storage systems running efficiently. Important elements such as efficiency, charging and discharge times, amount of energy obtained, and consumption characteristics were highlighted in this context. Supercapacitors are ideal for satisfying the quick charging and discharging requirements of renewable energy systems. The fast charging and discharging characteristics of supercapacitors, particularly when utilized in electric vehicles or energy storage systems, boost energy efficiency and allow for speedier use. Supercapacitors, through enabling techniques of energy storage and application of stored energy, can improve the efficiency of renewable energy sources.

In recent years, perovskite materials have received a lot of attention in a number of electronic applications such as solar cells, LEDs, and electrical energy storage devices. Supercapacitors are high-energy density electrochemical energy storage devices with rapid charge/discharge characteristics. Perovskites are a type of crystal structure with the chemical formula  $ABO_3$ . The A and B ions in this structure dictate the varied properties of perovskite materials. Perovskites are frequently employed as electrode materials in supercapacitor applications.

Because of its high surface area, superior electrical conductivity, and good electrochemical characteristics, perovskite materials play an essential role in supercapacitors. These materials have the potential to expand electrode surface area and provide more active sites at the electrode-material contact. This can improve the supercapacitor's electrochemical performance. Furthermore, perovskite materials can have high dielectric constants, which means that supercapacitors with a high energy density can be used. Some perovskite materials have strong catalytic activity and can improve the efficiency of electrochemical reactions.

Our literature search led us to the conclusion that the recently found perovskite materials should be used as electrode materials in the supercapacitor structure. research were conducted to conduct experimental research in the laboratory setting at various stages, to assess both the functional and morphological structures of the produced samples using various methods and methodologies, and to gain information about the behavior of these analyses. These investigations were not conducted to obtain a different solution, but to improve the perovskite electrode material employed in the supercapacitor's structure. As a consequence of the analyses, recommendations for future generations' studies on this subject were made. Two types of investigations on functional and morphological studies were conducted, and it was determined that the accuracy of the information we had was high. As a result, we have been informed about the compatibility of super capacitors with perovskite in various research that will be conducted. Our thesis effort has yielded complete findings.

Graphic analyses of the sample's morphological results from the xrd results, which is one of the most successful ways, were investigated. Data on the samples was gathered. In contrast, SEM maps provided information about their approach to five different elements that I employed. Based on these, observations were made about the electrical conductivity of the samples during compound formation. When an additional element is added to the system for XPS analyses of all substances, it can make more comfortable comments regarding its nistic behavior.

Part B received pd material in addition to the system. This resulted in modifications in the shape of objects. It also resulted in the creation of additional oxygen deficiencies.

Before adding Pd to the system, the figures in the visuals were made regularly, but when Pd was added, the system developed an additional phase. As the electrical conductivity increased, the oxygen defect in the system increased. This is owing to probable oxidation of other elements during sample preparation and oxygen absorption on the surface of the perovskite material. As additional oxygen defects accumulated, the system suffered. The result of our literature research is to use the recently discovered perovskite materials as electrode materials in the supercapacitor structure. Studies were carried out to carry out experimental studies in the laboratory environment as different stages, to analyze both the functional and morphological structures of the obtained samples in different methods and methods and to have information about the behavior of these analyzes. These studies have not been carried out to find a different answer, but to improve the perovskite electrode material used in the structure of the supercapacitor in its structure. As a result of the analyzes, suggestions were made about the studies to be carried out by future generations on this subject. Two categories of studies were carried out on functional and morphological studies, and it was understood that the accuracy of the information we had was strong. For this reason, we have been informed about the compatibility between super capacitor and perovskite in all kinds of studies to be carried out. The work of our thesis has received full results.

Graphic analyzes of the morphological results of the sample from the XRD results, which is one of the most effective methods, were examined. Data on the samples were collected. SEM maps, on the other hand, gave information about their approach to five different elements that I used. Based on these, comments were made about the electrical conductivity of the samples while forming compounds. On the other hand, when an additional element is added to the system for XPS analyzes of all substances, it has the ability to make more comfortable comments about its nistic behavior.

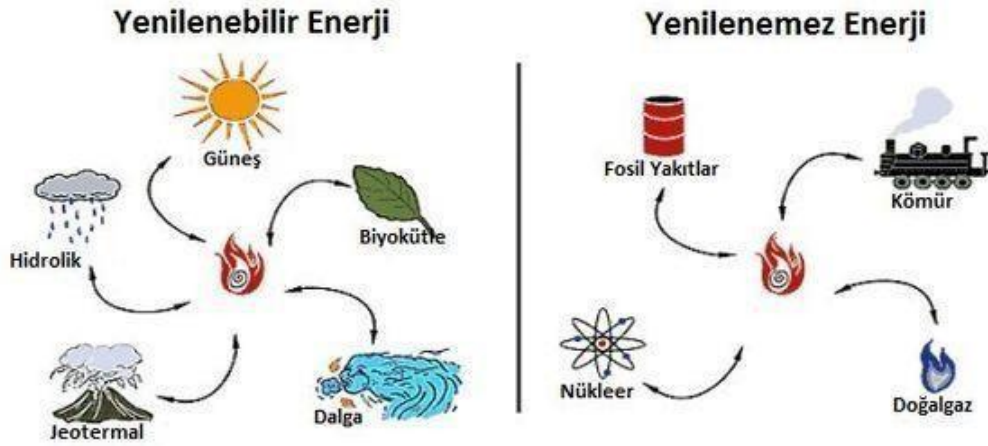
In addition to the system, pd material was added to part B. changes in the shape of objects. It also led to the formation of more oxygen defects. In the graphics before adding pd to the system, the figures were formed normally, but if Pd was added, an additional phase was created in the system. While the electrical conductivity was formed more, it caused more oxygen defect in the system. This is due to possible oxidation of other elements while obtaining the sample and the absorption of oxygen on the surface in the perovskite material.



## 1. GİRİŞ

Enerji, fizikte kısaca bir nesnenin yer değiştirmesi sonucu yaptığı iş yapabilme yeteneği ifade eder. Doğada farklı şekillerde karşımıza çıkan enerji türleri şunlardır: Elektrik enerjisi, Isı enerjisi, Işık enerjisi, Mekanik, Kimyasal ve Nükleer enerjidir. Enerji kaynakları, herhangi bir şekilde enerji üretilmesini sağlayan veya çalışma sonucu birbirlerine dönüşen kaynaklardır. Dünya üzerindeki enerji kaynakları, Yenilenemez (geleneksel) ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere iki farklı kategoride toplanır.

### Enerji Kaynakları ve Çeşitleri



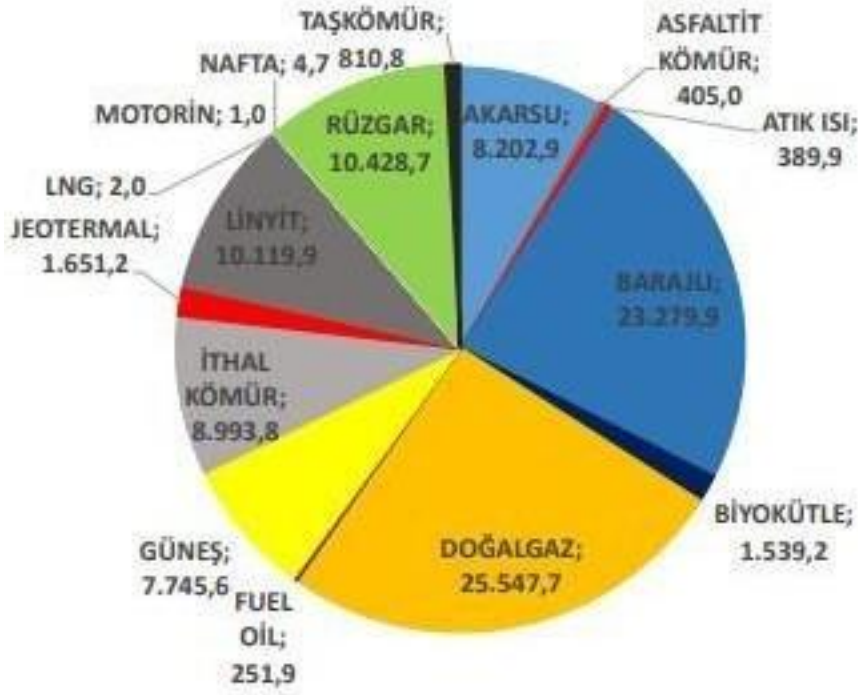
Şekil 1.1. Geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynakları.

Enerji kaynakları insanoğlunun günlük yaşantısını devamlı sürdürebilmesi için ihtiyacı olan enerjiyi karşılamak üzere kullandığı kaynak türleridir. Hızla ilerleyen teknolojinin yanı sıra dünya genelinde nüfusta parabolik bir artış olması nedeniyle arz talep eğrisinde yenilenebilir enerji artık sürekli bir ihtiyaç haline gelmiş durumdadır.

## 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji; çevremiz ile bütün halinde olması nedeniyle ekolojik sistemde var olan kaynakların kullanımıyla tekrar geri dönüştürülen ve sürdürülebilir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimleri esnasında CO2 emisyonlarını fosil yakıtlarla kıyaslandığında daha az seviyede ürettikleri için çevreye ve insanoğluna olumsuzluğu geleneksel enerji kaynaklarına kıyasla çok düşüktür. Geleneksel enerji kaynaklarının günden güne tüketimi artması, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli oluşu giderek daha da gündeme gelmektedir. Fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji aracılığıyla elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir.

Şekil 1.4'te ise Türkiye'de ki geleneksel ve yenilenebilir enerji paylarına göre yapılmış olan ölçek verilmiştir.



Şekil 1.2. Türkiye'de kurulu gücün enerji kaynaklarının türlerine göre payları.

Zamanla, yeni nesil yakıtların yerini aldığı gözlemlenen değişimler, enerji kaynaklarının yıllara göre meydana gelen değişimlerini daha net bir şekilde ortaya koymaktadır. Enerji paylarının diğer kısım barındıran %39,63' lük kısım içerisinde yenilenebilir enerji kaynakları %15,6 kısmını oluşturmaktadır. Bu durumda dikkat edilmesi gereken en önemli husus, geriye kalan enerji kaynaklarının yanması sonucu atmosfere karbondioksit, kükürt, azot gibi zararlı kimyasalların atık olarak yayılmasıdır.

Yer kürenin ve atmosfer katmanının işlevine kadar tehdit unsuru oluşturmaktadır ve küresel ısınma ile iklim değişikliği gibi birçok sorunları beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, dünya genelinde emisyonların azaltılması için çalışmalara yönelik ülkeler arasında anlaşmalar sağlanmıştır. Bu anlaşmalar kapsamında, fosil yakıtların tüketiminin azaltılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimine geçilmesi öngörülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin üretimi kadar depolanması da önemlidir; Enerjinin temiz ve yüksek verimli bir şekilde depolanarak ihtiyaç duyulduğunda hızlı bir şekilde sistemin kullanımına sunulması, araştırmacılar tarafından pek çok yeni araştırmanın konusu olmaktadır. Bu sayede kullanımı ve depolanması kolay olan süper kapasitör araştırmaları yaygın hale gelmiştir.

## **1.2. Süper Kapasitör**

Elektriksel kondansatörler, dielektrik (yalıtkan) katmanlarla ayrılmış iki elektrik iletken plakadan oluşan enerji depolama cihazlarıdır. Kondansatörlerde şarj işlemi oldukça basittir. İki iletken plaka bir güç kaynağına bağlandığında, potansiyel farkı yaratılır ve pozitif yükler bir bölümde, negatif yükler ise diğer bölümde birikir. Yükler, güç kaynağı kesilse bile plakalarda kalır; buna şarj işlemi denir. Deşarj sırasında, kondansatörler depoladıkları enerjiyi pozitif/negatif yükleri bir direnç yüküne bırakarak ileterek deşarj olur.

Geleneksel kapasitörler düşük enerji kapasitesine sahip olduklarından uygulama alanları sınırlıdır. Bu durum, yeni malzemelerin arayışını tetiklemiş ve süper kapasitör veya elektrokimyasal kapasitör (EC) adı verilen yeni tür kapasitörlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Süper kapasitörler, gözenekli karbon ve iyonların geçişine izin veren katı veya sıvı bir ayırıcı içeren elektrotlarla çalışırlar. Bu sayede elektrot ve elektrolit aynı ortak yüzeyi paylaşır ve elektrotlarda birden fazla devreyi aynı düzlemde toparlanma özelliği ile elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirilir. Süper kapasitörler, dielektrik kondansatörlere kıyasla daha yüksek enerji kapasitesine sahiptir. İyi enerji depolama yeteneğine sahiptirler. Elektrokimyasal tepkimeleri, bu tip süper kapasitörde yapılır. Çift elektrik katmanı olarak bilinen, dielektrik kondansatörlerden daha yüksek bir seviyeye sahiptirler. Bu durumdan dolayı fazla yük depolayabilme özelliği, geliştirilmiş EC yapısından daha iyi enerji depolamasına izin verdiği bilinmektedir.

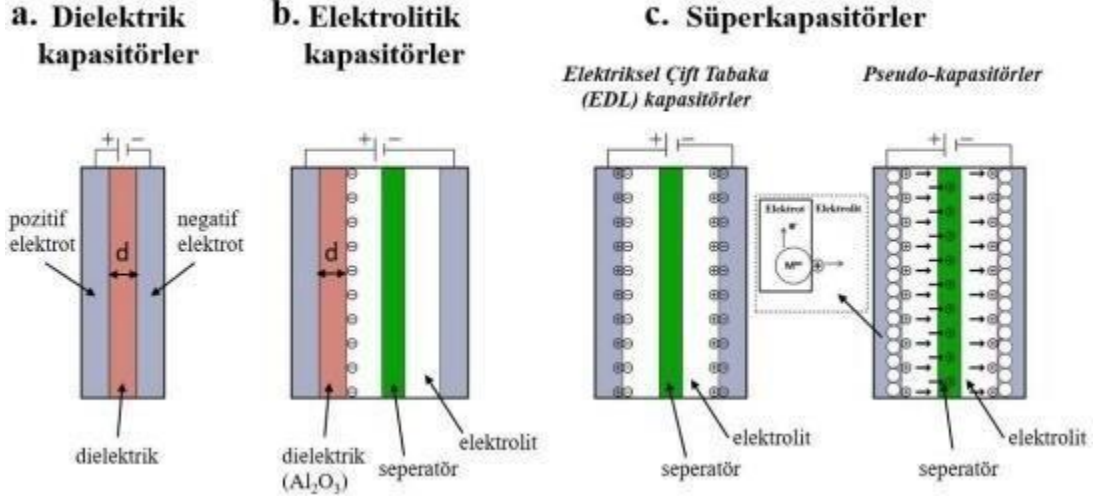
### **1.2.1. Süper kapasitörün uygulamaları ve pazarları**

Kullanım açısından oldukça çok fonksiyonlu olan süper kapasitörler, şarj ve deşarj özelliklerinden dolayı kullanım alanları oldukça geniş alanlara yayılmıştır. Bu hem askeri birliklerde hem sivil hayatta birçok işleri kısa süre de tamamlanabilmesi gündelik yaşam kalitesinin her açısından artmasına yol açmıştır. İlk kullanım alanları elektronik yerlerde dışardan güç kaynağı olan süper kapasitörler, daha sonra büyük ölçüde şarj ve deşarj yetenekleri sayesinde kesintisiz bir güç kaynağı olarak kullanılmaya başlandı. Bu takviye durumu diğer kullanılan piller için elverişli olmamasına rağmen hem süper kapasitörlerden daha pahalı hemde sıcaklık kontrolünün önüne geçilememiştir. Örneğin kullanılan süper kapasitörlerde çık hızlı enerji aktarmasından dolayı büyük devletler sanayilerde bunun için devasa bütçe ayırmışlardır. Günlük hayatta kullanılan büyük araçlar çok trafikte fazlasıyla dur kalk yapmasından dolayı tüketilen enerjiyi geri kullanma özelliğine sahip olabilir. Bu durum verimliliği fazlasıyla sağlamış olacaktır.

### **1.2.2. Süper kapasitörlerin geliştirilmesinde karşılaşılan zorlukların araştırılması**

Teknoloji hızla artmasına rağmen süper kapasitörlerde düşük enerji verimliliği yeni zorluklarla karşılaşmaktadır. Bunun önlemini almak için devletler sanayisinde endüstrilerde ve akademik kurumlarda süper kapasitör alanlarında yüksek enerji sağlanması adına yüksek enerjili elektrot ve elektrolit malzemelerinin gelişimi için dört bir yandan çalışmalar yürütülmektedir. Halen devam edilmekte olan araştırmaların günümüze yapılan katkılardan birkaç tanesi esnek yapıda süper kapasitör kullanımı yani elektronik malzemelerde özel karbon grubu ve polimer yapıda bileşenlerinin kullanılması için yeni türler geliştirilmiştir. Bütün bunlar araştırılırken elektrot verimliliği için yapılan çalışmalar ise elektrot hibridizasyon için çalışmalar yürütülmüştür. Uygulanan bu yöntemde, daha yüksek enerji yoğunluğunu elde etmek ve hibrit süper kapasitör performansı için akü de ki elektrot malzemeler ve süper kapasitörler birleştirilmektedir. Bu uygulama süper kapasitörlerde elde edilen enerji veriminin artmasının sağlanması hedeflenmektedir.





**Şekil 1.3.** Genel süper kapasitör segmentasyonu.

İkili veya üçlü Kombinasyon sağlanan süper kapasitörlerle temelde güç kaynağı değiştirilmeden sağlanabileceği şekilde gösterilmiştir. Bu da sürekli bir döngü haline getirilebilir anlamına gelmektedir. Bu ve buna benzer çalışmalar her zaman süper kapasitör veriminin en iyi şekilde devamlılığını koruması, sürekli yenilenen araştırmaların her zaman bu zorluğun üstesinden en iyi şekilde gelmesini hedeflemektedir. Süper kapasitör teknoloji pazarlarında yerini koruması için bu zorlu çalışmaların arasına her zaman yenilikler eklenecektir.

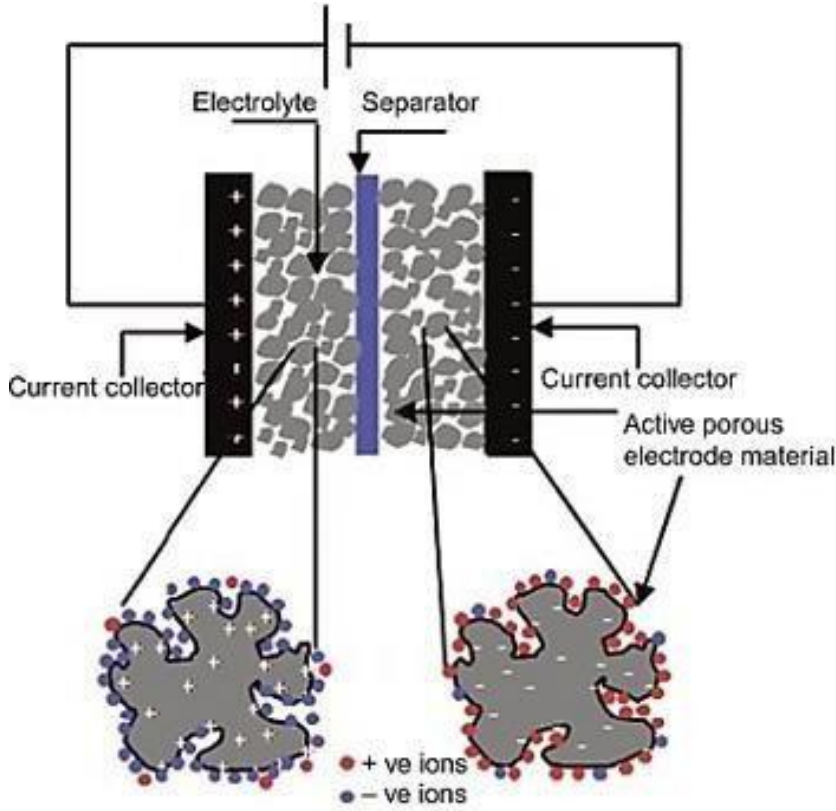
### 1.2.3. Süper kapasitör çeşitleri

20.yy'da ilk olarak kullanılan modellerde çift katmanlı süper kapasitörler araştırmacılar tarafından tasarlanmıştır. Yeterli olmadığından dolayı yerini elektrokimyasal kondansatörlere bırakacaktır. Hem yüksek enerji hem de cihaz içerisinde elektron ve elektrolitin aynı anda bulunmasından kaynaklıydı. Fakat hızlı artış gösteren teknoloji yerini süper kapasitöre bırakacaktır. Hibrit süper kapasitör, pseudo süper kapasitör geliştirildi. Süper kapasitörlerin alt bölümleri ve şekilleri detaylı bir formatta verilecektir.

#### 1.2.3.1. İki katmanlı elektrikli kapasitörler (EDL)

Bazen elektrokimyasal iki katmanlı kapasitörler ve elektrostatik çift katmanlı kapasitörler olarak adlandırılan iki katmanlı elektrikli kapasitörler (EDL'ler), geleneksel kondansatörlerle aynı yük depolama sistemine sahiptirler. İkisinin her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da aslında farklıdır. Çünkü EDL oluşan

potansiyel farklarda yükü dielektrik malzeme de depolanmaktansa, bunun yerine elektrot ve elektrolit çiftindeki döngü tercih edilir.



Şekil 1.4. EDL iki katmanlı süper kapasitör.

Şekilde gösterildiği gibi EDL’de ki potansiyel fark elektrolit iyonlarının elektrot iyonlarında en küçük gözeneklerinin içeriye geçmesine yol açan farklı bir polariteye sahip elektrotları indükler. Dielektrik işlemlerde işlem kapasiteyi ayırıcının kalınlığı ile belirlerken EDL lerde sistem elektrot/elektrolit döngüsünün çift tabaka kalınlığı ile belirlenir. Yani yüzeydeki elektrot malzemesine yakın içerisinde ki iyon tabakasının kalınlığı ile aynıdır. Çift katman seperatör (ayırıcı) dan çok daha küçüktür buda EDL nin geleneksel kondansatörlerden daha yüksek performans özelliğine sahip olduğunu düşündürmektedir. Veya başka bir deyişle elektrolit ısıtılması gözeneklerde iyon hareketliliğinin artmasıyla iç direnç azalmaktadır. Buda EDL’lerin verimliliğini artırmaktadır. Çoğunlukla Aktif karbon (AC) kullanılmaktadır.

#### 1.2.3.2. Sahte süper kapasitör

Süper kapasitörde ki özel elektrik ve yük depolama alanlarını daha fazla geliştirmek amacıyla bazı tepkimelerde redoks malzemeler ve süper kapasitörlerde yeni elektrot malzemeler oluşturmak için aktif karbon benzeri malzemelerle birleştirilir.

Gerçekleşen bu işlemlerde oluşan yeni elektrot/elektrolitin ortak yüzeylerinde elektron yükün depolanması halinde meydana gelen sadece fiziki bir değişim olmamakla birlikte karbon bazlı EDL'lerden yüzlerce kat daha fazla yük ve enerji depolayabilme yeteneğine sahip geri dönüşülebilir malzeme olmasıyla birlikte yapının oksidasyon ya da elektron verme özelliklerinden indirgenme reaksiyonları da meydana gelmektedir. Bu tür kondansatörlere sahte kondansatör denilir. Rutenyum oksit, sahte kapasitörlerin iyice araştırılan malzemelerden biridir. Bu değerli metal, proton bakımından zengin ortamlarda  $Ru^{4+} / Ru^{3+}$  ve  $Ru^{3+} / Ru^{2+}$  gibi çoklu redoks fazlarına sahiptir. Örneğin sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), bu da daha fazla kapasite elde etmek için elektron transferini kolaylaştırır. Hu ve ark elektrolyt ( $H_2SO_4$ ) ortalama F.g-1 1300 yük elektrik enerjisini depolayan  $RuO_2$  nano tüplerini sentezlediler. Üretilen bu malzemenin elektrotu her ne kadar yüksek bir elektrokimyasal güce sahip olsa da malesef maliyet ve malzeme yetersizliğinden dolayı süper kapasitörlerde sınırlı sayıda kalmıştır. Bu sayede AR-GE çalışmalarında maliyetin az olması ve malzeme yeterliliğinden Kobaltoksit ve Nikel oksit partiküllerine daha çok ağırlık verilmiştir. Bu aynı zamanda F.g-1 değeri 600-700 arasında kapasiteyi sağlanmayı başarmıştır. Bu ve benzeri çalışmalarda düşük enerjilerin aksine süper kapasitördeki elektrokimyasal gücünü artırmaya yöneliktir.

### **1.2.3.3. Kombine süper kapasitör**

Süper kapasitör yapısında kullanılan malzemelerin, örneğin grafen, karbon, polimer ve yapıya dahil olabilen diğer malzemeleri tek tek kullanmak yerine hepsini birlikte kullanarak yeni bir bileşik oluşturmayı hedeflemek hem maliyeti daha düşük tutabilmek, üretilen eski kapasitörlere nazaran daha sağlam ve daha iyi elektrokimyasal verimliliği elde edebilmek amacıyla süper kapasitörlerde hibrit kapasitör ve hibrit elektrot tercih edilmiştir. Kombine elektrot grafiği önemli bir potansiyele sahiptir. Bologna üniversitesinde polimerler üzerine yapılan çalışmalar negatif elektrottaki yüksek polimer gücünün olmadığı istenen verimin elde edilmediği tespit edilmiştir. Fakat pozitif elektrotlar için durum tersi olarak istenen verim elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Yapıya negatif elektrot ise aktif karbon bazlı kullanılmıştır. Kullanılan iki farklı polimer yeni oluşan hücrenin kombine süper kapasitörde performansının da iyi oluşu ile güzel bir sonuç alınmıştır. Kombine süper kapasitörden alınan verimlilikten, son zamanlardaki araştırmalar neredeyse tamamen yönünü kombine elektrokimyasal kapasitörlerin (HEC'ler) geliştirilmesine daha fazla

yönelim olmuştur. Kombine elektrokimyasal kapasitörlerin; yüksek enerjiye sahip pillerin, elektrikle çalışan araçların ve güç sistemleri için önemli bir kilit nokta haline gelmiştir.

Bununla birlikte, HEC'ler için verimliliği ve denge durumunu sağlayabilmesi için sağlanması gereken önemli konulardan birkaç tanesi şu şekilde sıralanır. Sistem içerisinde yük ve enerji depolayabilmesi için anot ve katot kollarından iç sistemden meydana gelen farklılıktan dolayı elektrotta oluşan şarj/deşarj oranlarında ki dengesizliğin oluşmasıdır. Bu da farklı malzemelerden kaynaklanan elektrokimyasal tepkimenin kinetik bir tepkime olmasından kaynaklanmasıdır. Meydana gelen bu dengesizlik sonucunda HEC sisteminde ki elektrotun kullanımının azaltılması ortamın pozitifliğini arttıracak ve verimliliğin azalmasına yol açacaktır.

Devrede kullanılacak anot malzemenin yüksek hızda yük depolama ve elektriksel iletkenliğin sağlanması için tercih edilen bu isteklerin olması sistemde ki her iki elektrotunda güç kapasitelerini dengede tutmayı hedeflemektir. Hibrit süper kapasitörlerin yapımında, daha iyi performansla sahip olabilmesi için bu özelliklerin daha iyi sonuçlar elde etmek için EDLC ve sahte kapasitörlerin nispeten dezavantajlarını azaltmak için avantajlar sağlanması için farklı yollar denenmiştir. Kombine kapasitörler, yükü ve enerjiyi depolamak için hem faradik hem de faradik olmayan süreçleri kullanır, böylece sahte kapasitörlerin denge durumunlarını sürdürüebilmek ve maliyet etkinliğini sınırlamadan EDLC'den daha fazla enerji ve güç yoğunluğunu elde eder. Yapılan araştırmalardan şu sonuca varılmıştır. Elektrot konfigürasyonları ile ayırt edilebilen üç farklı hibrit kapasitör türüne yoğunluk gösterilmiştir.

- Asimetrik hibrit süper kapasitör
- Pil tipi kombinasyonu
- Kompozit Kompozit

#### **1.2.3.4. Asimetrik hibrit süper kapasitör**

Enerjiyi depolamak için bir EDLC elektrodunu kapasitif özelliklerinin aynı olması ve benzeri elektrotlarla eşleşme faradik ve asferik yani her iki kutbu olan pozitif ve negatif döngüyü düzenli olarak tekrarlayabilmesi için işlemleri yapılır. Özellikle karbon bazlı negatif elektrotlar veya yapıya karbon dahil edilmesi malzeme birleştirme

işlemi istenmesi durumunda faradik ve asferik işlemi kullanılmaktadır. Bu iki elektrodu eşleştiren asimetrik kombine kapasitörler, EDLC'den daha yüksek enerji yoğunluğu ve güç elde eder. Üstelik, benzer simetrik sahte kapasitörlerden daha iyi döngüsel stabiliteye sahiptirler.

#### **1.2.3.5. Pil tipi kombinasyon**

Pil tipindeki hibrit süper kapasitörler için de iki farklı elektrot bulunmaktadır. Bununla birlikte, süper kapasitör, bir süper kapasitör elektrodunun batarya D.R.A. tipinin bir batarya elektrodu ile sürekli bir şekilde halinde bir döngünün olmasıdır. Bu sonuç süper kapasitörlerin gücünü, yaşam kolaylığının ve kullanılan pillerden elde edilen uzun süreli kullanım aynı zaman da daha fazla güç ve enerji yoğunluğunu elde etmek daha güçlü pillerin yapısında kullanılır. Ancak araştırmaların piller ve kondansatörlerin arasında mevcut boşlukların daha fazla sıklaştırılması ve doldurulması amacıyla araştırma ve iyileştirme çalışmaları hızla devam etmektedir.

#### **1.2.3.6. Kompozit süper kapasitör**

Hibrit süper kapasitörleri oluşturan kompozit modifiyeli elektrotlar, karbon yapılı malzemeleri iletken polimerik malzemeler veya metal oksitlerle birleştirir ve bir elektrotta birlikte fiziksel ve kimyasal yük depolama sistemlerin oluşmasını sağlar. Karbon bazlı malzemeler çift elektrik tabakası oluşturur ve elektrolit malzemesinin temas yüzeyini sağladıkları üst yüzey alanı ile artırır, böylece iyon değişimlerini artırır. İletken özelliğine sahip malzemeler daha fazla faraday reaksiyonu (anotta ve katotta aynı anda meydana gelen yük değişime orantılı) yoluyla.



**Şekil 1.5.** Ticari süper kapasitörler (a): EDLC'ler (b) ve (c): sahte kapasitörler (d) ve (e) hibrit süper kapasitörler

#### 1.2.4. Süper kapasitörlerin yapısına dahil olan malzemeler ve bileşenler

Süper kapasitörlerin yapısını güncel tutmak, onun performansı açısından her zaman en iyi şekilde verim almakla sonuçlanacaktır. Süper kapasitörü en verimli ve kullanımı en uygun hale getirmek için elektrot ve elektrolit çifti, yük toplama, akış toplayıcı, sızdırmamazlık ve iletkenlik ortak özelliklerin en hassas bir şekilde tasarımı yapılmalıdır. Bunların hepsi düşünülürken maliyeti göz önünde bulundurmamak gerekir. Sonuçta yapılan her yeniliğin tüm insanların en kolay ve en hızlı bir şekilde erişmesini sağlamaktır. Diğer yandan yapılan bu yeniliklerin sadece belli kesime ve hitap etmesi pozitif verilerin elde etmesine yol açmayabilir. Karbon yapılı malzemelerden meydana gelen EDLC'ler, elektrotların gözenekli yapılarındaki yükleri, diğer bir tabirle, elektrot / elektrolit malzemesinin ortak yüzeyindeki iyonları veya elektrostatik olarak depolanan çift elektriksel yük tabakasından aktararak daha net bir şekilde ayırma işlemi yapmaktadır. Elektrotlarının metal oksitlerden ve iletken polimerlerden oluşan kapasitör aynı süper kapasitörlerde, elektrotların aktif yüzeylerinde hızlı ve geri dönüşümlü Redoks Faraday kimyasal tepkime yoluyla enerjileri depolayabileceklerdir.

#### 1.2.4.1. Çift katmanlı süper kapasitörde kullanılan elektrot malzemesi (EDLC)

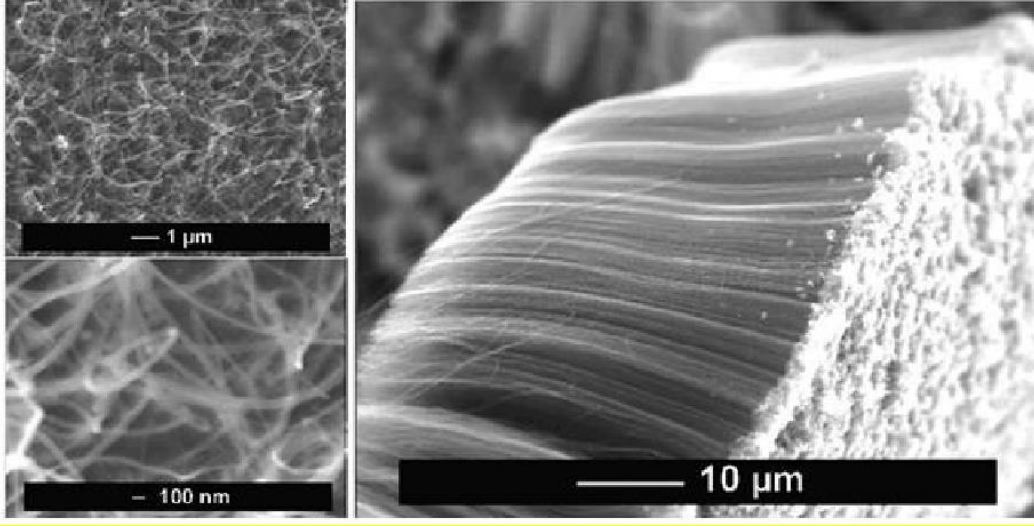
EDLC elektrotları olarak yaygın olarak kabul edilen malzemeler karbon yapılı malzemelere denilir. Düşük üretim maliyeti, bolluk, geniş aktif yüzey, kontrol edilebilir benzer özellikleri ve yüksek elektrik iletkenliği EDLC elektrotlarının ideal özellikleridir. Araştırmalar arasında en fazla AC, grafen ve karmaşık karbon yapı Nanotüpler (CNT) daha çok tercih edilenler listesinin ilk sıralamasında yer almaktadır. Ticari süper kapasitörlerde elektrot olarak AC kullanılır. AC, kömür, odun ve sert kabuklar gibi karbon öncüller ısı veya aktivasyon enerjisi yoluyla işlenir. Aktivasyon enerjisi esnasında, grafen tabakalar olarak da bilinen küçük altıgen karbon halkalarına yeterli enerji verilir, bu da bu plakalar arasındaki bağı koparır ve yapıya gözenekler yerleştirir ve değiştirir. Gözenekler oluşturmak, AC'nin yüksek kapasitif performansına katkıda bulunan yüzey alanını artırır.



Şekil 1.6. AC'nin gözenekli yapısı.

AC ye nazaran CNT yapılı süper kapasitörler çok daha fazla güçlü ve daha iyi tasarlanmıştır. Karbon yapılı nanotüpler, neredeyse tek boyutlu silindirler halinde monte edilmiş grafit duvarlardan oluşur. Boruların kalınlığı CNT'yi tek duvarlı karbon nanotüplere (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplere (MWCNT) böler. Karbon nanotüplerin uzun tek boyutlu yapısı en iyi şekilde mekanik özellikler sunar ve elektronların dağılmasını önleyerek AC'den daha fazla elektriksel iletkenlik sağlar. Yüksek oranda sıralanmış CNT dizileri, özellikle yapının yüksek gözenekliliği, elektron depolanması için birçok alan sağlayan önemli bir yüzey alanına sahiptir.





**Şekil 1.7.** Karbon yapı nanotüp (CNT) sem görüntüsü.

#### **1.2.4.2. Elektrot malzemeler**

Ara metal oksitler ve elektriksel olarak iletken polimerler genellikle sahte kapasitörler yapısında kullanılması için elektrot malzemeleri olarak tercih edilir. Kapasitör benzeri olan elektrotlar, elektrotun potansiyeline bağlılık göstererek elektrik malzemelerinin yüzeylerinde indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonları kullanır. Şarj ve deşarj ile değiştirilir, bu sistem saf karbon bazlı EDLC' ye kıyasla elektrik iletim ve depolamaya üstün enerji yoğunluğu sunar. Ancak bu faydalı özellikler genellikle döngüsel yaşam ile ilişkilidir. Kötü dengeli. Bunun nedeni, çoklu elektrokimyasal reaksiyon döngülerinin kapasitif malzemeye zarar verebilmesi ve iç yapısında istenmeyen olası değişimlere neden olmasıdır. Reaksiyon döngülerine devam ederek kapasitif performansta bir düşüşe yol açar. EDLC yarım milyon döngüye kadar ulaşabilirken, yanıt olarak, karbon yedekleri genellikle bu hasara eklenir.

Kapasitif benzeri elektrotlar için şu anda araştırılmakta olan yaygın metal oksitlere örnek olarak RuO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verilebilir. Bu metal oksitler, belirli potansiyelerde çeşitli oksidasyon durumlarına maruz kalır ve bu da elektriksel iletim ve elektriksel depolamada bir artışa yol açar.



**Tablo 1.1.** Kondansatör benzeri uygulamalar için metal oksitlerin morfolojisi ve verimi.

Metal oksit	Morfoloji	Kapasitif Kapasite (F.g-1)
Co3O4	Fırça benzeri nanotel	1525
MnO2	Nanotel	800
NiO	Nano Yaprakları	710
V2O5	Gözenekli Nano Izgara	316

Bununla birlikte, metal oksitler genellikle karbon malzemelerden daha az elektriksel iletkenlik gösterdiklerinden yapılarına karbon eklenerek sorun giderilebilir.

#### 1.2.4.3. Elektrolit

Elektrotların yanı sıra, elektrolitler süper kapasitör yapısına dahil olmasıyla ve en iyi derecede olması için önemli bir göreve sahiptir ve elektrolitler hücrenin sıvı potansiyel penceresini ve direncini doğrudan etkilerken iyon direnci elektrokimyasal hücrenin güç kabiliyeti ile ters orantılıdır. Bu nedenle uygun malzemelerin hassas seçimi voltaj penceresi karesi ile orantılıdır. Elektrolit, yüksek performanslı süper kapasitörlerin üretiminde çok önemli bir rol oynar. Süper kapasitörler yapısına dahil olan elektrolitler: sulu ve iyonik sıvı elektrolitlerdir.

#### 1.2.4.4. Sulu elektrolitler

Ucuzlukları ve bollukları çok olmasından araştırma ve çalışmaların başlangıç aşamalarında kullanılır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH ve KCl, kolay kullanım ve düşük iyonik direnç avantajına sahip yaygın sulu elektrolitlerdir. Ticari olarak temin edilebilen süper kapasitörler, geniş çalışma voltajı pencereleri (0 ila 2.2 ila V 2.7) nedeniyle asetonitril(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) ve karbonat propilen (PC) gibi organik elektrolitler tercih edilir.

#### 1.2.4.5. İyonik sıvılar

Düşük erime sıcaklıkları nedeniyle oda sıcaklığında sıvılar halinde seyreltilerek erimiş tuzlardan oluşur. Bu tip elektrolit zehirli değildir ve yanıcı değildir. Termal veya kimyasal kararsızlık olmadan en geniş voltaj penceresini (0 ila V 3 -5) sağlar. İyonik sıvılar buharlaşma olmadan 300° C'ye kadar ısıtılabilir. İyonik sıvıların performansı gelecek nesillerde iyi olsa da ticari amaçlarla kullanmak için yüksek maliyetler de dahil olmak üzere çeşitli zorluklar vardır.

#### **1.2.4.6. Ayırıcı**

Süper kapasitör elektrotların performansını iyileştirmede çok ilerleme kaydedilmiş olsa bile, uygun ayırıcıların geliştirilmesi konusunda çok az araştırma bulunmaktadır. Ayırıcılar süper kapasitörlerin performansını olumsuz yönde etkileyebilir, çünkü kötü tasarlanmış ayırıcılar hücrede daha fazla direnç meydana getirebilir. Risk oluşturacak önemli durum, ayırıcının elektrokimyasal devre üzerinde kısa devre oluşturma riskidir. Süper kapasitörlerde ayırıcı seçilirken maddenin yapısında her türlü risk oluşturacak etkenleri dikkate almak gerekir. Bu etkenler kısaca şu şekilde sıralanabilir.

- İletken olmayan (elektrotlar arasında elektron iletimini önler)
- Minimum iyon direnci ile elektrolit iyonunun iletimi
- Elektrolitlere elektrot malzemelerine karşı kimyasal direnç
- Basınç ve şişme gibi hacim değişikliklerine karşı mekanik direnç
- Elektrolitler tarafından kolayca ıslatılır.

Cam, selülozik, kağıt ve seramik gibi doğal malzemeler ilk başlarda süper kapasitörlerin yapılarında ayırıcı olarak kullanılmıştır. Yapılan yeniliklerle, polimer bazlı ayırıcının hızlanma süreci, düşük maliyeti, inanılmaz esnekliği ve yüksek gözenekliliği sebebiyle ayırıcı pazarlarına yer vermiştir.

#### **1.2.4.7. Akış kollektörü**

Çoğu enerji depolama cihazları, aktif elektrot malzemelerinin yetersiz iletkenliği nedeniyle işlevi tamamlayan toplayıcılara veya akış toplayıcılarına ihtiyaç duyar.

Kollektörün rolü, akımı elektrotlardan dış devreye aktarmaktır. Bu nedenle, elektriksel olarak iletken olmalı ve hücre ortamına (kimyasal ve mekanik) dayanıklı olmalıdırlar. Alüminyum, çelik, demir ve bakır yaygın akış toplayıcılarıdır. Ek olarak, aktif elektrot malzemelerinin doğrudan akış toplayıcılarının yüzeyine kaplanması, aktif malzeme katmanları ve akış toplayıcıları arasındaki yüzey direncini en aza indirerek hücre fonksiyonunu artıran daha iyi moleküler temas sağlayabilir. Bazen, süper kapasitörlerin geniş rotasyonu ve aktif elektrot malzemelerinin fiziksel yöneliminin olmaması nedeniyle, aktif elektrot malzemesi akış toplayıcı yüzeyinden ayrılabilir, bu sorunu çözmek için, aktif malzemelerin yer değiştirmesini önlemek için elektrot malzemesine polimerik bağlayıcı maddeler (nafion çözeltisi veya politetrafloroetilen) eklenir.

### 1.3. Perovskite

Perovskite günümüz teknolojilerinde (elektrot olarak) kullanılan önemli malzemelerden bir tanesidir. Oksijen gibi önemli bir atom ile aralarında ki tepkimelerden doğan, kimyasal tepkimeler ve esas yapısında meydana gelen değişimler (fiziksel ve kimyasal) bunlar arasında ki; hareket, ferromanyetik, süper iletkenlik, piezzo elektrik ve dielektrik gibi önemli alanlarda kullanılabilen malzemelerden biridir.

İlk olarak minarel halde bulunan bu yapının veya perovskitin genel adı olan Kalsiyum Titanat ( $\text{CaTiO}_3$ ) minerali, Gustov Rose tarafından tanımlanmış fakat daha sonra, Rus bilim adamı Count Aleksevich von Perovski tarafından günümüzde kullanılan perovskite ismini almıştır. Perovskiten kristal yapısını incelediğimizde. Evrenin en çok sahip olduğu kütlelerden bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır. 1970 ten günümüze Birden fazla yapılan araştırmalardan ve kristallerde ki bağlanmalardan. Perovskite yapısının, iletkenliğe sahip olduğunu görülmesi mümkündür.

ABX<sub>3</sub> Genel formüle sahip olan PEROVSKİTEler, denklemde ki X anyonuna oksijen atomugeldiğinde perovskite yapısını oluşturmaktadır. A ve B katyonları ise periyodik sistemde:

Alkali metaller (1A grubu hidrojen hariç), toprak alkali (2A grubu elementleri), geçiş elementleri (B grubu elementler) veya toprak elementlerden oluşmaktadır. A anyonun atomik yarıçapının daha büyük ve B anyonunun ise atomik yarıçaplarının daha küçük olduğu ve pozitif iyonlara sahip olduğunu göstermektedir.

A katyonunda genellikle Lantanyum, B katyonunda ise genellikle (Mn, Ni, Co, Cu, Pd) gibi geçiş elementleri kullanılmaktadır.

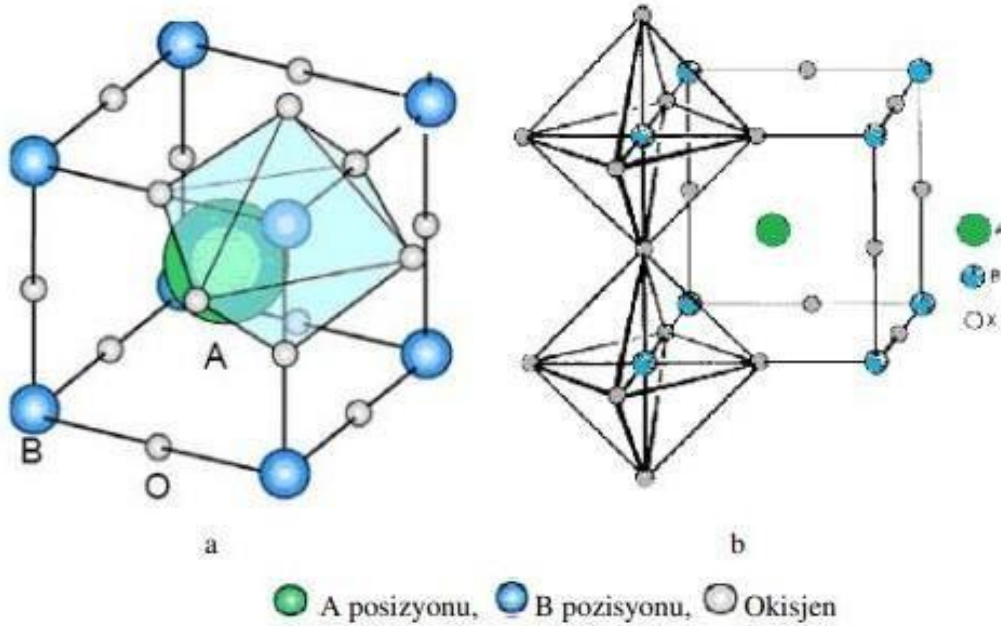
#### 1.3.1. Perovskite yapısı

Tanımlanan ilk perovskit yapısı  $\text{CaTiO}_3$  olduğundan bu yapıya benzerlik gösteren tüm  $\text{ABO}_{3\pm\delta}$  yapıları perovskit olarak adlandırılır. Genel denklemi ABX<sub>3</sub> olmasına rağmen yukarıda belirtilen kısımda x anyonunun genelde oksijen kullanıldığından dolayı genellikle  $\text{ABO}_3$  olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 1.10 da perovskite minarelerinin şekli görülmektedir.



Şekil 1.8. Perovskite minareli.

Perovskite ile ilgili yapılan tanım ve özelliklere değinildi. Genel denkleminde  $ABO_3$  olarak nitelendirilen denklemde A kasyonu daha büyük yarıçapa sahip olduğundan dolayı oksijen atomuyla 12 bağ kuracak, B kasyonu ise yarıçapın daha küçük olmasından dolayı oksijen atomuyla 6 tane bağ kuracaktır. Bu bağlardan A atomu ile oksijen kübik bir yapı, B atomu ile oksijen arasında ise kübün içerisinde oktahedral boşluklara yerleşecektir.



Şekil 1.9.  $ABO_3$  perovskite yapısı.

### 1.3.2. Goldschmidt tolerans faktörü

Tolerans faktörü ilk olarak 1926 yılında Viktor Moritz Goldschmidt tarafından formüle edilmiştir. Bu olasılık çift iyonlarının perovskit yapı oluşturacağını tahmin etmek için kullanılan geometrik şeklin parametresidir. İdeal perovskit yapısı esnek yapı olmadığı için, herhangi bir bileşim değişikliği örgü parametresinde bir değişiklik ile karşılaşmalıdır.

Perovskite yapısının oluşabilmesi için A ve B katyonlarının yarıçaplarının bilinmesi ve tolerans faktörünün atomik yarıçaplarla ilişkisinin (t) faktörünün 0,75 ile 1 değerleri arasında olması gerekmektedir.

Bu durumda;  $r_a$ ,  $r_b$  ve  $r_o$  atomik yarıçaplar olmak üzere tolerans faktörü şu şekilde hesaplanmaktadır.

$$t = (r_a + r_o) / \sqrt{r_b + r_o} \quad (1.1)$$

Tolerans faktörü şeklinde ifade edilir.

Perovskit yapısının oluşabilmesi için  $r_A > 0.090$  nm ve  $r_B > 0.051$  nm olmalıdır. Perovskit yapılarının tolerans faktörünü sağlamalarının yanı sıra yapıda A ve B iyonlarının elektron sayılarının oksijenle denkleşmesi gerekir. Bu düzenleme,  $A^{+1}B^{+5}O_3$ ,  $A^{+2}B^{+4}O_3$  ya da  $A^{+3}B^{+3}O_3$  biçiminde olabilir.

### 1.3.3. Perovskite kullanım alanları

Tolerans faktörü denklemini veren pek çok farklı element türü perovskit yapısına dahil olabilmektedir. Bu nedenle fiziksel özellikleri değişen perovskitler ferroelektrik ( $BaTiO_3$ ) ferromanyetik ( $SrRuO_3$ ) süper iletkenlik, termal iletkenlik ( $LaCoO_3$ ) davranışlar kazanabilirler. Bu durum perovskitlerin birçok uygulama alanına dahil olabilmesine imkân tanır. Perovskitler “Katı Oksitleri Yakıt Pili” (Solid Oxide Fuel Cell) teknolojisinde katot olarak, problemlerde sensör olarak da kullanılırlar.

Periyodik tablodaki çoğu elementler tolerans faktörüne bağlı olarak ideal veya farklı perovskitler oluşturabilir. Perovskit ailesinin bu geniş çeşitliliği onları elektronik materyaller olarak ilgi çekici kılar. Kristal seramikler olarak da bilinen perovskit-tipi metal oksitler elektriksel ve katalitik özelliklerinden dolayı endüstride çeşitli amaçlar için kullanılır.

#### 1.3.4. Perovskite önemi

Daha önce kullanılan piller ve güneş enerjisi ile üretilmiş piller verimlilik açısından %20 nin üstüne çıkamamıştır. Fakat yapılan bilimsel çalışmalardan ve kullanılan malzemelerden sürekli yenilenebilir kaynak arayışlarının ve sürekli yeniliklerin olması gerekmektedir. Her bir yenilik maliyet açısından oldukça sıkıntılar ve bununla birlikte başka sorunlarda yaratabilir. Perovskite hücresine bakıldığında yukarıda tanımlanmış ve tolerans faktörüne de uygun aralıkta olduğu takdirde her bir yapı için perovskite hücresi denilebilir. En önemli etken ise burada sınırsız bir kaynağın ve kullanılan malzemenin en az maliyete sahip olmasıdır.

#### 1.4. Süper Kapasitörlerde Perovskitenin Rolü

2014 yılında ilk kez, Mumford ve meslektaşları lantanyum bazlı perovskit oksitler (LaMnO<sub>3</sub>) için oksijen anyon füzyonunun mekanizmasını tanımladılar. Tanımlayıcı mekanizmaları aşağıdaki gibidir: İlk adım, elektrolit çözeltisinden OH<sup>-</sup> formunda oksijen salınmasıdır. Bundan sonra, oksijen boşluğu OH grupları tarafından doldurulur. (Aslında), bu oksijen kusuru bölgeleri perovskit yüzeyinin aktif noktalarıdır) ve kristal yapının sekizgen kenarları boyunca yayılırlar. Ve iki merkezin oksidasyonu ile eş zamanlı olarak, Mn<sup>+2</sup> Mn<sup>+3</sup>'e ve yan ürün olarak su üretimine ulaşacaktır. Reaksiyonun bir sonraki aşamasında, fazla oksijen, manganezin elektrot malzemesinin yüzeyine salınması ve iki merkezin Mn<sup>+3</sup> ila Mn<sup>+4</sup> oksidasyonu ile yapıya girer. Bu, perovskitin kütle yapısının yük depolamada rol oynadığı anlamına gelir, bu da perovskit oksidin yüksek enerji depolaması elde etmek için yüksek bir seviye gerektirmediği anlamına gelir.

Bu mekanizmada dikkate alınamayacak önemli nokta, perovskit aktif noktaları olarak bilinen yapının oksijen kusurlarının perovskit seviyesinde olmasıdır, bu nedenle yüzey genişliği bu aktif noktayı HO<sup>-1</sup> elektrolitiyonlarına daha fazla maruz bırakır, böylece uygun bir yüzeye sahip olmak perovskit performansını optimize edebilir. Bazı metal oksitlerde (TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve MoO<sub>3</sub> gibi) perovskit oksitlerle aynı karışma davranışı da vardır, ancak pozitif iyonlar (Li<sup>+</sup> veya Na<sup>+</sup> gibi) yük taşıyıcılarıdır. Bunlar kabul edilir ve oksijen iyonları da birim başına iki kat daha fazla negatif taşıyabilir, bu nedenle perovskit oksitlerin anyonik füzyonu, Li<sup>+</sup> anyonik füzyona göre bir şarj / deşarj döngüsünde yük depolamaktır. Bu nedenle, perovskit oksitler, süper kapasitörler için çok umut verici aday malzemeler olarak kabul edilir. Bugüne kadar,

enerji dönüşümü ve depolama uygulamaları için perovskit oksitler üzerindemükemmel araştırmalar yayınlanmıştır. Bununla birlikte, süperkapasitörlerde perovskit oksitlerin uygulanmasında ve geliştirilmesinde hala eksiklikler vardır [1-3].

Yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarından enerji depolama, üretimi kadar önemlidir. Lityum-iyon piller, tüm elektronik cihazlarda kullanılan neredeyse en iyi bilinen enerji depolama sistemidir. Bununla birlikte, düşük güç yoğunlukları, sınırlı döngü ömürleri ve hatta bunlarla ilişkili yangın tehlikeleri, araştırma topluluğunu daha iyi alternatifler aramaya itti [4,5]. Süper kapasitörler, pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna, daha yüksek şarj-deşarj oranlarına ve daha uzun çevrim ömrüne sahip elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Ek olarak, sıradan dielektrik kapasitörlerden daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptirler [6,7]. Süper kapasitör teknolojisi yüksek bir büyüme oranına sahiptir ve taşınabilir elektrik endüstrisinde özel bir yer bulmuştur. Airbus 380'deki bellek yedekleme sistemleri, başlatma ve durdurma cihazları ve acil kapı açma sistemlerinde kullanım gibi bazı uygulamaları, süper kapasitörü güvenilir bir enerji depolama sistemine dönüştürmektedir [8,9]. Bununla birlikte, elektrokimyasal süper kapasitörlerin ana zorluğu düşük enerji yoğunluklarıdır. Süper kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri, enerji yoğunluklarında önemli bir rol oynamaktadır. Çeşitli karbon malzemeler, metal oksitler, iletken polimerler ve perovskit oksitler (ABO<sub>3</sub>), süper kapasitörlerin en iyi bilinen elektrot malzemeleridir [10-12]. Perovskit oksitlerin eşsiz yapısı ve esnekliği nedeniyle, fiziksel ve kimyasal özellikleri kolayca kontrol edilebilir. Bu nedenle, güneş pilleri [13], manyetizma [14], katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) [15] ve katalizörler [16] gibi birçok alanda yaygın olarak çalışılmışlardır. A- katyonları genellikle B-bölgesinden daha büyük bir iyonik yarıçapa sahiptir. La<sup>3+</sup> ve Sr<sup>2+</sup> gibi katyonlar A-bölgesine yerleştirilir ve esas olarak geçiş metali katyonlarından oluşan B-bölgesi, perovskit oksit yapısının pozitif bölgesini oluştururlar ve oksijen iyonları negatif bölge olarak da bilinir. Perovskit oksitlerin yapısı ideal olarak bu küpün ortasında A- katyonuna sahip bir küptür ve B-bölgesi katyonları da küpün köşelerinde 6 oksijen iyonu ile çevrilidir [17-19]. Perovskit oksitlerin gözlenen elektrokimyasal özelliklerinin çoğu, bu B-bölgesi katyonundan ve etrafındaki 6 oksijen iyonundan kaynaklanır (BO<sub>6</sub>). B bölgesindeki geçiş metali tarafından oluşturulan farklı oksidasyon durumları, perovskit süper kapasitörlerde enerji depolama işlemini geliştiren karışık iyonik-elektronik iletkenlik (MIEC) özelliğine neden olur [8].

Süper kapasitörler, enerji depolama mekanizması açısından iki gruba ayrılır: Elektrokimyasal bir reaksiyon gerçekleştirmeden elektrostatik etkileşim yoluyla enerji depolayan elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC) ve geri dönüşümlü faradik redoks reaksiyonları kullanarak enerji depolaması gerçekleştiren sahte kapasitörler [20,21]. 2014 yılında ilk kez, Mefford ve ark. [17] perovskit oksitler tarafından enerji depolanmasını haklı çıkarmak için oksijen anyon interkalasyon (farklı türde atomların katmanları arasına başka molekül ve iyonların giriş çıkışını sağlamak) mekanizmasını ifade etti. Bu mekanizma aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonu da içeriyordu, bu nedenle, perovskit oksitlerin süper kapasitörleri sahte kapasitörler arasındadır. Mefford'un çalışmasına göre, perovskit oksit oksijen boşluğuna sahipse, daha yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olacaktır. Bu nedenle, anyon interkalasyon mekanizmasına göre, oksijen boşluk bölgeleri elektrokimyasal reaksiyon için aktif noktalar olarak kabul edilir. Elektrokimyasal özellikleri ve MIEC'i geliştirmek için etkili yöntemlerden biri, A ve B olmak üzere iki yerde kısmi veya hatta toplam ikamelerdir [8,22]. Katyonik pozisyonlarda kısmi ikame ile, perovskit yapısının elektriksel dengesi bozulur ve elektriksel dengeye geri dönmek için, B bölgesi katyonu oksidasyon durumunu değiştirir ve oksijen boşluğu ve elektron deliği bölgeleri oluşturulur. Perovskit yapısında oksijen boşluk bölgelerinin ve elektron deliklerinin varlığı, MIEC özelliğini ve perovskit oksidin elektrokimyasal performansını geliştirir [8]. Zhu ve ark. [23] B bölgesinde %10 mol Nb ikame edilerek SrCoO<sub>3</sub>'ün elektrokimyasal özelliklerini geliştirdi ve spesifik kapasitansı 0.5 A. g<sup>-1</sup>'de 773.6 F. g<sup>-1</sup>'e yükseltti.

Şimdi, Nb yerine, B bölgesinde aynı miktarda Ti kısmen değiştirilirse, SrCo<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>'ün spesifik kapasitansı 1 A.g<sup>-1</sup>'de [22] 625 F.g<sup>-1</sup>'e ulaşır. Buna ek olarak, George ve ark. [24] A bölgesinde Ba'yı değiştirerek SrMnO<sub>3</sub>'ün elektrokimyasal özelliklerini geliştirmeye çalıştı. Çalışmalarının sonucu, Sr yerine%20 mol Ba ilavesinin, 0.5A.g<sup>-1</sup>'de 446.8 Fg<sup>-1</sup>'lik spesifik bir kapasitans sağlayabileceğini göstermiştir.

La'nın Ba'nın ikame edildiği miktarla değiştirilmesi, 5 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında spesifik kapasitansı 492 F.g<sup>-1</sup>'e kadar artırabilir [25]. Rehman ve ark. [26] ayrıca A ve B bölgelerinde kısmi ikame ile La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> için 1 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında 270 F.g<sup>-1</sup>'lik spesifik bir kapasitans bildirilmiştir.



Yapılan bu çalışmaların araştırmaları sonucunda perovskite oksitlerin süper kapasitörde elektrot malzeme olarak yapılarına dahil olması verimliliğın daha iyi olması yönünde çalışmalar önerildi. Bu çalışmalarda Lantanyum ve Stronsiyum bazlı perovskitelerin süper kapasitörün yapısında elektrot malzeme olarak analiz edilecektir.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Sentezde Kullanılan Numuneler

Bu çalışmada,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  (LSCM), ve  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  (LSF) örnekleri, A ve B bölgelerinde kısmi ikamenin etkisini araştırmak için Sol-jel yanma yöntemi ile sentezlendi.

Ek olarak, Pd, B bölgesinin elemanlarına kıyasla %10mol ile değiştirildi ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$  (LSCMP), ve  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$  (LSFP) geçiş metallerinin yanındaki B bölgesinde asil bir metalin ikame etkisini araştırmak için. Sentezde kullanılan numuneler Tablo 2.1. de gösterilmiştir.

**Tablo 2.1.** Sentezde kullanılan numuneler

Numunelerin şekilleri ve kısaltmaları	Numunelerin tam isimleri
LSCM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$
LSCMP	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$
LSF	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$
LSFP	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$

### 2.2. Deneysel Hazırlık ve Malzemeler

**Tablo 2.2.** Deneyde kullanılan malzeme bilgileri.

Malzeme adı	Formülü	Verimlilik	Tedarik Firma
Stronsiyum nitrat	$(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$	% 98.0	SAMCHUN, Güney Kore
Lantan (II I) nitrat heksahidrat	$(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	% 98	SAMCHUN, Güney Kore
Demir (III) nitrat nonahidrat	$(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$	% 99	Merck, Almanya
Manganez (II) nitrat tetrahidrat	$(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	% 97	Merck, Almanya
Bakır (II) nitrat trihidrat	$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	% 99	Merck, Almanya
Glisin	$(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH})$	% 99	SAMCHUN, Güney Kore
N-Dimetil formamid (DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7$	%99,9	Merck, Almanya
Potasyum Hidroksit	$\text{KOH}$	%85,0	Merck, Almanya

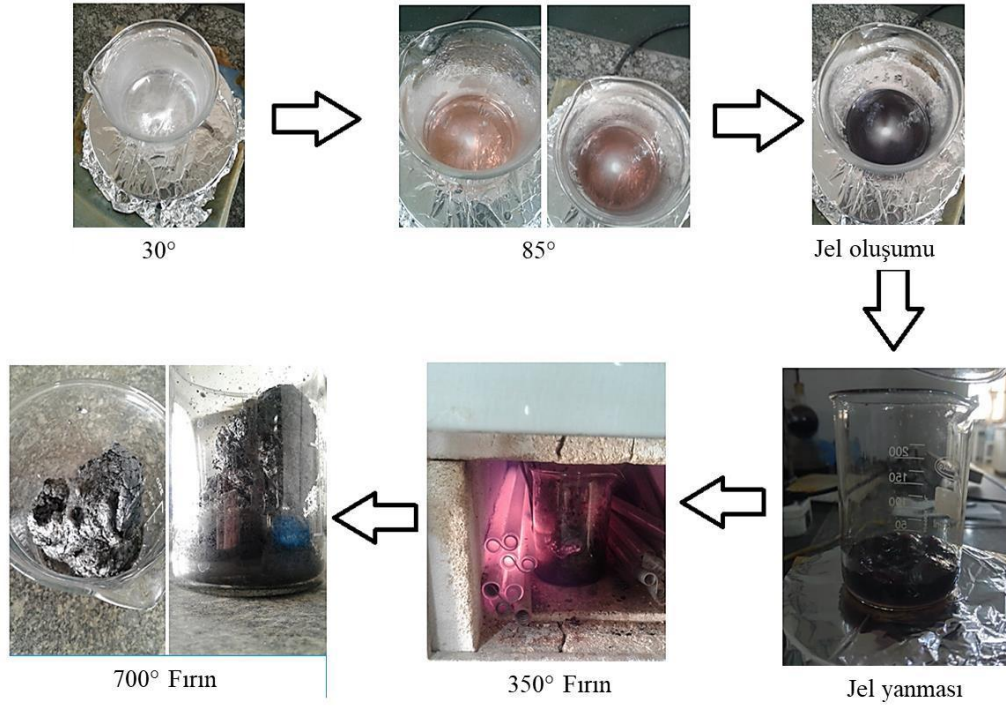
Aktif karbon, Nafion çözeltisi (düşük alifatik alkollerde ve suda ağırlıkça%5, %15-20su içerir, Sigma Aldrich), Selüloz ayırıcı (düzkağıt). Perovskite örnekleri, A ve B

Bölgelerinin elementlerinin nitratlarının 70 ml de iyonize suya eklendiği sol-jel yanma yöntemi ile sentezlendi.

### 2.3. Sentezde Uygulanan Yöntem

Perovskitenin sentezi sırasında yaygın olarak kullanılan yöntem sol jel yöntemi olmakla birlikte güvenilir yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntem şu şekilde sıralı olarak nasıl yapıldığı konusunda detaylı bir şekilde aktarılacaktır.

Başlangıçta, elimizde bulunan 50 ml'lik beheri manyetik karıştırıcı yardımıyla 60°C'ye kadar ısıtırız. Sonra ki adımda perovskite yapısına dahil olan elementlerin oranlarını hesaplayarak nitrah ham maddelerini deiyonize yani nötrlenmiş suya ekleriz. Daha sonra çözelti sıcaklığı 60°C'ye kadar ısıtma işlemi devam edilir. Ulaşılan bu sıcaklık değerine yanan madde yani glisin perovskite yapısına 4.1 perovskit/glisin molar oranına sahip çözeltiye ekleriz, daha sonra jeli oluşturmak için ısıtıp karıştırırız, 350° C'nin üzerinde bir sıcaklıkta fırına koyarız, yanma elde etmek için, yukarıdaki tüm adımlar Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. 700 °C fırında jel yanması.

Isıtma 80 ° C'ye kadar devam ettirildi, daha sonra yukarıdaki çözeltiye glisin eklendi. Çözeltinin pH'ı 7'ye ayarlandı, jel oluşana kadar ısıtma ve karıştırma devam etti.

Bundan sonra, karıştırma durduruldu ve jel tutuşana kadar ısıtma devam etti. Yanmadan siyah bir toz elde edildi ve 6 saat boyunca 800 ° C'de kalsine edildi.

Yanma işleminden sonra şekil 2.2 de görüldüğü gibi toz haline dönüşen bir katı elde edildi. Saflaştırma ve perovskit fazının daha fazla oluşumu için katı toz elde edildikten sonra, elde edilen toz 5 saat boyunca 700 ° C'de kalsine (yakarak toz haline veya kireç haline getirmek) edildi. Bu sayede tekli (kirecimsi yapı) aşamasından elde edilen tozun şeklini (2.2) gösteren katı toz (siyah) perovskit elde edilmiştir.



**Şekil 2.2.** Kalsine oluşumu.

#### **2.4. Yapısal Analizlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi**

Test edilmiş numunelerin birleşiminden hemen sonra sonuçlar ve bulgular üzerinde yapısal analizler yapılarak, numune hakkında genel bilgiler elde edilebilir. Örneğin; numunenin faz saflığı, partikül boyutları, gözenek yapısını, yüzeysel alanlarını ve yapısal şeklini hesaplamak mümkün olabilir. Çünkü perovskite kullanılan numelerde hem fiziksel hem kimyasal sentezlerde oluşan bağlar fazla olması sebebiyle, analizlerimizi ne kadar yoğun ve sıklıkla tekrarlırsak oluşan yapı hakkında çok daha fazla genel bilgiler elde edebiliriz. Bu da konunun makro seviyede araştırılması sonucu beklenen ve istenen sonuca kolay bir şekilde yaklaşabiliriz.

##### **2.4.1. X-Işını kırılımı yöntemi (XRD)**

Kristal yapıda ki bir malzemenin periyodunda ki değişimi tanımlamak için kullanılan hemen sonuç almak için kullanılan yaygın tekniklerden biridir. Bu yöntemi, ilk defa 1912'de Max Theodore VonLae tarafından keşfedilen kristalin yapılarındaki fazlarında ki değişimlerin incelenmesi için uygulanmıştır. X-ışını bir katot tüpü tarafından hedef numuneyi yağdırarak üretilir. Daha sonra tek renkli dalga boyunasahip ışınlar üretmek

için filtrelenir ve numuneye yönlendirilir. Belirli bir açı ile kristalin yüzeyine x-ışınları tüpü yollandığı zaman meydana gelen bir saçılma olacaktır. Bu etkileşim sonucu Bragg yasası ( $n \lambda = 2d \sin \alpha$ ) oluşturur.

Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun ( $\lambda$ ) dalga boyunu kristalin bir numunede ki kırınım açısına ( $\alpha$ ) ve ardaki uzaklığa ( $d$ ) bağlı olarak orantılı bir şekilde ifade edilir. Eğer belli bir açıyla gönderilen x-ışınları atomların ilk katmanlarında saçılması olup istenen sonuçlar elde ediliyorsa formülden hareket ederek dalga boyunun büyüklükleri ile atomun katmanları arasında ki mesafelerin eşit büyüklüğe sahip olması beklenir. Bu sayede her nesnenin kendine ait bir XRD ışını spektrum kimliği bulunmaktadır. Sadece belirli şekillere göre X-ışını saçılmasının bükülmesine neden olur.

Sonuç olarak, bu spektrum her malzeme için kimlik niteliğindedir ve iki malzemenin spektrumunun benzer olması mümkün değildir. Bu çalışmadaki sentezlenen numuneler, toz ve dökme ve ince film numuneleri üzerinde X-ışını kırınımını taramak için uygun olan Çin'de üretilen Tongda X-ışını kırınım cihazı modeli TD-3700 kullanılmıştır.

#### **2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

Taramalı elektron mikroskobu, alınan görüntüyü 10 ile 500.000 kareden oluşturup yeni bir görüntü elde edebilen elektron mikroskobu çeşididir. SEM cihazlarının çalışma ilkeleri, elektron kaynağında gerilim oluşturarak elektron ışını oluşturmaktır. Oluşan elektron ışınlarının ışını önce yoğunlaştırıcı lenslerden geçerek kırınımına uğrar. Odaklandığı numuneler üzerine çarptıktan sonra örneklerin(numuneler)üzerinde yer alan dedektörler tarafından alınan bir dizi elektron ışını yüzeyden çıkarılır ve son olarak, bu elektronları sinyallere dönüştürerek, numune tanımlanabilir.

Bu çalışmada, Çek Cumhuriyeti Tescan Şirketi tarafından yapılan MIRA3 FEG-SEM özelliklerine sahip SEM cihazı, numunelerin görüntülenmesi için kullanılmış ve bu cihaz saha yayılma filmlerine sahiptir ve iki yüksek vakum ve düşük vakum modunda çalışır, bu cihazın büyütme gücü 1 nm'ye kadar çıkarılabilir yüzeyleri dedektörlerle donatılmıştır. SE (İkincil Elektronlar), BSE (Geri Saçılan Elektronlar), LVSTD (Düşük Vakumlu İkincil Elektron Tescan Dedektörü) ve EDX (Enerji – Dispersif X-ışını Analizi) bulunmaktadır.

### **2.4.3. X-Işınının enerjilerinde saçılma analizleri (EDX)**

X-ışını enerjisinin kullanılan örneklerin değer grafiği, birleştirme işlemi yapılan numunelerin element bileşimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir, ifade edildiği gibi, bu çalışmada EDX analizi, Tebriz Üniversitesi'nin SEM sistemi EDX sistemi ile donatıldığından, SEM sistemi kullanılarak ölçülmüştür. EDX analizinin çıktısı, numune yüzeyinden enerji alımına dayalı olarak çizilmiş bir diyagramdır. Bu grafiğinin tepe noktalarının her biri bir elemanı temsil eder ve daha yüksek yoğunluğa sahip karbon içeren demirleri, istenen elementin daha yüksek performansa sahip olduğu anlamına gelir.

### **2.4.4. Sem haritası**

Kimyasal çalışmalarda yapılan haritalama değeri, özellikle yapının içinde ki boşluklar kapsamında, bileşikdeki elementlerin ortalama değerinden (0) varyans (1) değerine kadar araştırmak için yaygın bir yöntemdir, bu analizin sonuçları, SEM analizi ile belirlenen alandaki elementlerin dağılımının polikromatik haritaları şeklindedir ve Tebriz Üniversitesi'ndeki SEM cihazı da kimyasal haritalama sistemi ile donatılmıştır.

### **2.4.5. FT-IR analizi**

Aynı fonksiyonel gruba dahil olan eldeki örneklerin benzeri kimyasal tepkimelere girebileceğinden örneğin(malzemenin) yapısında ki titreşim hareketlerini Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi yardımıyla incelenir. ışık bu fonksiyonel gruplara çarptığında, mevcut kimyasal bağlarda esneme titreşimleri veya bükülme titreşim hareketi yapacaktır, böylece örnekteki kimyasal grup (geri kalanının yapısından bağımsız olarak). Moleküller belirli bir dalga boyu aralığında kızılötesi ışınları emme eğiliminde olacaktır. Örneğin, karbonil grubunun C = O'sunun çekme bağı, 0 170cm<sup>-1</sup> aralığında farklı moleküllerde görülür, bu nedenle dalga boyu konumu ile kimyasal yapısının arasındaki durumu ele alınacak olursa, örnekteki farklı fonksiyonel grupların tanımlanması kolayca yapılabilir. Fonksiyonel grupların pozisyonunun hemen hemen sabit olduğu ve sıcaklık, basınç, moleküllerin yapısının değişmesi gibi değişikliklerle birlikte söylenebilir. Bunlar d ile uyumludur.

Mevcut FT-IR cihazı, aşağıdaki özelliklere sahip Almanya'da (Brucker Company) üretilen bir TENSOR 27 modelidir:

**Tablo 2.3.** Tensor 27 model özellik değerleri.

Ölçülen vaka	Geçiş yüzdesi (TR) ve adsorpsiyon yüzdesi (AB)
Ölçüm birimi	$^{-1}$ cm
Spektral aralık	400-4000 $\text{cm}^{-1}$
Ölçüm hassasiyeti	0.1 $\text{cm}^{-1}$

#### **2.4.6. XPS Analiz incelenmesi (X-ışını foto elektron spektroskopisi)**

X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS), elde edilen malzemelerin yüzeyini, yapıya dahil olan elementlerin incelenmesi, kimyasal bağlanmaları ve bağlı durumun belirlenmesi için başvurulan yüzey analiz yöntemidir. Gerek mühendislik gerek Fen bilimler dallarında çok rahatlıkla değişkenlik gösteren malzemelerin incelenmesinde kullanılır. Kullanılan bu yöntemde istenen yüzey X-ışını bombardımanına tabi tutulur. Bombardımandan sonra malzemedan çıkan foto elektronların enerjisi, atomların türü, miktarları ve atomların hangi kimyasal durumda olduğu hakkında bilgi edinmek için XPS analiz yöntemleri kullanılarak elde edilebilir. XPS analizinde dikkat edilmesi gereken, bombardımana tabi olan malzemenin dış katmanlardan gelen çıkış elektronların ele alınmasıdır, çıkış elektronlarının sahip oldukları kinetik enerjileri, elektronu almak için gereken enerji eksi X-ışını enerjisine eşittir (dalga boyuna bağlıdır) eksi elektronu almak ve atomun yörüngesinden çıkmak için elektronun alması gereken enerjiye işin iş görebilme yeteneğidir denir. Bu nedenle, malzeme yüzeyinden koparılan elektronlar XPS analizinde oldukça hassas bir dedektöre girer ve bu dedektör, girişteki elektronlarının sayısını ve enerjisini ölçebilir, giriş X-ışını enerjisinin özgülüğü ile, elektronun her enerjisinin hangi elemente karşılık geldiğini belirlemek mümkündür ve her bir elemente karşılık gelen enerjilerle çıkan elektron sayısına dayanarak, o elementin miktarı belirlenebilir. Sentezlenen örneklerin bir kısmının XPS analizi de Kratos Axis Ultra DLD DLD XPS spektrometresi kullanılarak Türkiye'deki Erzurum Atatürk Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

#### **2.5. Performans Testlerinin Analizleri**

Süper kapasitör malzeme yapısına dahil olan bileşikler ve hücrelerinin performans gücünün verimliliğinin incelenmesi, bu teknolojinin süreklilik halinde olması hayati bir öneme sahiptir. Süper kapasitör performansının sayısal verilerle incelenmesi ve yapı oluşturabilmesi için kullanılan önemli parametreler kondansatör kapasitesi, enerji ve güç yoğunluğu, iç direnç ve yaşam döngüsü kararlılığıdır. Bu parametreleri elde etmek için kullanılan tüm yöntemler, açıklandığı gibi, elektrokimyasal yöntemlerdir.



### 2.5.1. Performans testi için elektro kimyasal hücrelerin tasarımı

Süper kapasitörlerde test analizlerini tamamlayabilmek için iki farklı test kategorisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar: üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistemlerdir. Üç elektrotlu sistemlerde temel halde elektrot davranışlarına bakılırken, iki elektrotluda durum tersi olacak şekilde malzemelerin tamamen montajı yapıldıktan sonra malzemelerin değerlendirilmesi yapılmaktadır.

#### 2.5.1.1. Üç elektrotlu test sistemleri



Şekil 2.3. Üç elektrotlu bir sistemin şeması.

Şekilde gösterilen değerlerin hepsi ortak bir potansiyele bağlı olarak çalışmaktadır. Çalışma prensibinde ki temel amaç elektrotta meydana gelen değişimlerin akıma potansiyel farka göre nasıl değişkenlik ve nasıl direnç gösterdiğidir. Gösterilen değişkenlikler yeniden düzenlenmek için tamamlanır.

#### 2.5.1.2. İki elektrotlu test sistemleri

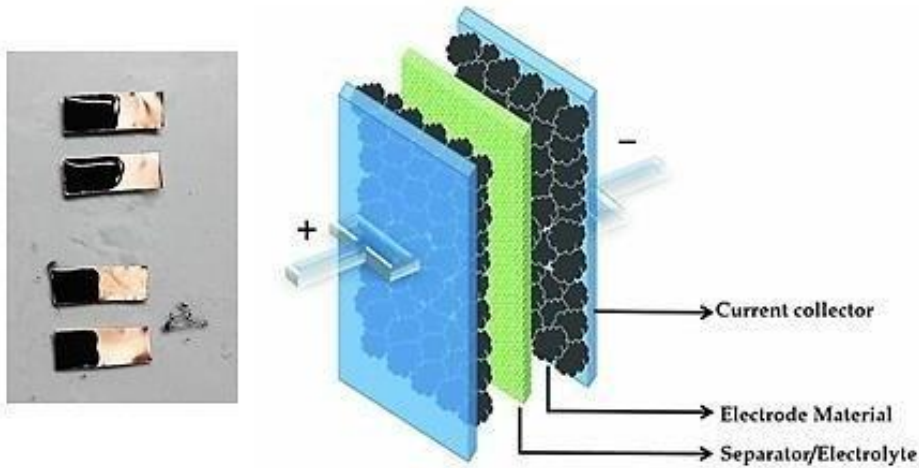
İki elektrotlu sistemin yapısı sadece anot ve katot kısmından oluşmaktadır. Anot ve katot arasında meydana gelebilecek kısa devre riskini ortadan kaldırmak için sisteme bir tane ayırıcı bağlanır. Ayırıcı görevine ek görev olarak elektrolit çözeltinin yapısında ki kimyasalları absorbe işlemi uygular. Yani sistemde elektrolit görevi görmektedir. Metal plakalar arasında iki elektrot ve bunların ayırıcılarına akış toplayıcıları olarak bağlanır. Anot ve katot malzemeleri, aktif maddelerden mürekkep veya hamur yapılarak sentezlenir. Mürekkepler daha sonra kararlı elektrot plakalarına (örneğin, karbonkağıdı veya karbon fiberler) yapıştırılır veya püskürtülür ve belirli ebatlarda kesilir. Her bir elektrotun potansiyelini ölçmek için, hücreye bir referans

Elektrodu monte edilebilir. Bu çalışma iki elektrotlu bir sistemdir, çünkü bu test yöntemi daha somut bir cevap verecektir.

### 2.5.2. Elektrotun üretilmesi

Süper kapasitörler için tercih edilen elektrot malzemelerin perovskite ve karbon yapıları malzemeleri bağlayıcı bir polimer kombinasyonu oluşturmaktır. Keşfedilen karbonun özelliği iletkenliğin fiber gücünde olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı maddeyi akış toplayıcıya bağlamak için polimerler kullanılır.

Elektrot yapım aşaması şu şekilde izlenecektir. İlk olarak, aktif malzemenin (perovskit oksit, karbon malzeme ve polimer bağlayıcı kombinasyonu) akış toplayıcıya damlaması için mürekkep elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla perovskit oksitleri aktif karbon ve nafion çözeltisi (suda çözünür %5 nefion ve etanol karışımları) ile birlikte sırasıyla %5-15-85 oranında birleştirilerek kullandık. Yukarıdaki bileşik dimetil formamid çözücü (DMF) içinde ve 1 saat boyunca ultrasonik banyoda çözüldü, daha sonra bakır plakalar belirli ebatlarda kesildi, böylece bu plakaların kapalı yüzeyi 1-2 cm oldu. Bakır plakalar hazırlandıktan sonra, plakaların yüzeyinde özel şırıngalar yardımıyla, kurutulmuş damlacıklar (atmosferik koşullar altında) ve böylece aktif madde akış toplayıcıların yüzeyine kaplandı ve daha sonra ayırıcı olarak KOH M1 elektrolit çözeltisi ile absorbe edilmiş geleneksel bir filtre kağıdı kullanıldı. Bu sayede kaplanan bakır levhalar bir araya getirilerek bir kağıt ayırıcı kullanılarak ayrıştırılmış, bu levhaları bir arada tutmak için termal shrinkler kullanılmış, bakır levhaların şekli kurutulmuş, kaplanmış ve tam tüberküloz gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** Elektrokimyasal deneyler için tam tüberkülozun damıtılmış ve bakır levhanın resimleri.

### 2.5.3. Elektrokimyasal performans verimliliğinin incelenmesi

Kapasitif kapasite (C), süper kapasitörlerin analizi sırasında değerlendirilen temel performans parametrelerinden biridir. SI sisteminde farad birimi (F) cinsinden ölçülür. Aktif maddenin kütlesi ile normalleştirilmiş kapasite olan özel kapasite ( $C_s$ ), farklı kütlelere sahip elektrotlar arasındaki performansı karşılaştırmak için hesaplanır. SI'daki birimi Farad/gramıdır (F.g-1). Malzemelerin kapasitif kapasitesini değerlendirmek için iki elektrokimyasal teknik, çevrim voltametri (CV) ve Galvanostatik yük-deşarj (GCD) kullanılır.

#### 2.5.3.1. Döngüsel voltmetre (CV)

CV, çalışma elektrodunun aktif materyallerinde meydana gelen elektrokimyasal olayları sayısal veri analizleri ve gözlemsel veri analizleri ele alınarak incelenir. Bu yöntem, referans elektrodunun sabit potansiyeline göre çalışma elektroduna bir potansiyel uygulanır bu da önceden tanımlanmış iki potansiyel arasında doğrusal olarak ileri geri hareketlerini yapar. Potansiyel sahip olduğu aralık, elektrolit performansının devamlılığı ile sınırlıdır. Tarama, zamana bağlı bir akımın potansiyel aralığını oluşturur ve bu akımı (I, A), kondansatör kapasitör kapasitesini belirlemek için döngüsel voltamogram eğrisinin (CV) taranan potansiyeline (E, V) karşı çizer ve elde edilecek grafik bir dikdörtgene benzeyecektir.

$$C_s = \frac{\int I dV}{2mv\Delta V} \quad (2.1)$$

Bu denklemde, diyagramın eğrisi altındaki yüzey CV'den türetilir ve I (A) akışı, v (V.s-1) tarama hızı,  $\Delta V$  (V) potansiyel penceresi ve aktif maddenin m (g) kütlesidir. Bu denklem ve elde edilen verilerden hareketle hızın denklem üzerinde ki etkisi en nihai biçimde görülmektedir. Yani daha düşük hızlarda CV eğrileri tam dikdörtgen davranışı sergilemesiyle ideal kapasitif davranış gösterebilir.

#### 2.5.3.2. Galvanostatik yük-deşarj incelenmesi (GCD)

Bu sistem kapasitif kapasitesinin ne kadar olduğunun bilgisini veren uygulama yöntemidir. GCD tekniği sabit akım uygulanarak, zamana göre davranışlarını inceler. Yaygın olarak, çalışma elektrodu önceden belirlenmiş bir potansiyele kadar yüklerle şarj edilir. Sonra kapasitenin ne kadar olduğunun değerlendirmesi için yük boşaltma işlemi ölçümü yapılır.

## 2.6. Elektro Kimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Çoğu süper kapasitör, iç dirençler sebebiyle normal kapasitif davranış göstermez, süper kapasitörlerin iç dirençlerini anlamak, eşdeğer seri direnci (örneğin L-kotrolit direnci) içeren güç yoğunluğu performansları hakkında bilgi akışının olmasına yardımcı olmaktadır. Ve akış toplayıcılar ve elektrotlar arasındaki temas direnci ESR, bir hücrenin güç iletimini doğrudan etkiler ve süper kapasitörlerin şarj ve deşarj hızını sınırlayarak güç yoğunluğunun ve enerji kaybının azalmasına neden olur. ESR'nin belirlenebileceği iki yöntem GCD ve elektrokimyasal empedans spektroskopisidir (EIS).

EIS, ESR'yi ölçmek ve hesaplamak için uygulanan en ideal tekniktir. Ek olarak, EIS, elektrot için kullanılan bileşiğin diğer elektriksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi verir. Bu yöntemde, 0,01Hz ila 1 MHz frekans aralığındaki süper kapasitörlere çok küçük bir alternatif akım (AC) uygulanır. Sistemin tepkisi, gerçek dirence ( $Z$ ) karşı hayali direnci (" $Z$ ") gösteren Nyquist diyagramına çizilir. Nyquist diyagramından, empedans eğrisinin x eksenini üzerindeki kesişimi ESR'ye karşılık gelir. Bununla birlikte, süper kapasitör empedans tepkisi, düşük frekanslarda ideal kondansatörden sapmaktadır. Bu sapma, elektrolitin elektrotların gözeneklerindeki iyon direncini gösteren eşdeğer dağıtılmış dirençten (EDR) kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, aktif bir elektrottaki gözenek miktarının artırılması EDR'yi artırır.

Belirtildiği gibi, GCD tekniği ESR'yi hesaplamak için de kullanılır, bu teknik şarj ve deşarj sırasındaki zamana göre hareketini inceler. Şarjdeşarjının başlangıcında, IR damlası olarak adlandırılan potansiyelde ani bir düşüş gözlenir. ESR hesaplaması, IR düşüşünün (ilk deşarjdaki potansiyel değişim) akımın iki katına bölünmesini gerektirir. Bu yöntem, üç elektrot sistemi için olduğu kadar tamamen monte edilmiş süper kapasitörler dahil olmak üzere iki elektrot sistemi için de kullanılabilir. Bu araştırmada, araştırma laboratuvarında potansiyostat cihazının elektrokimyasal analizi yapılmıştır. Tebriz Üniversitesi Elektrokimya Kimya Fakültesi Özellikleri ile PGSTAT30 Serisi Potansiyostat-Galvanostat Kullanıldı. Şekil (2.5) kullanılan potasyum cihazının görüntüsünü göstermektedir.



**Şekil 2.5.** Kullanılan potasyum cihazının görüntüsü.

## **2.7. Enerji Yoğunluğu ve Güç Yoğunluğunun Hesaplanması**

Bir süper kapasitörde enerji ve güç yoğunluğunun analizini, teknolojiye yapılan uygulamalarda sahip olduğu performansını, CV ve GCD yöntemleri sayesinde hem enerji yoğunluğunu hem de güç yoğunluğunu belirleyebiliriz.

### **2.7.1. Enerji yoğunluğu**

Süper kapasitörün enerji yoğunluğu aşağıdaki ilişkiyi kullanılarak hesaplayabiliriz:

$$E = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \quad (2.2)$$

CV veya GCD ve  $\Delta V$  tekniklerinden elde edilen C'nin kapasitif özel kapasitesinin potansiyel aralığı hareketli olduğu durumda kare potansiyel aralığı, çalışma voltajı penceresinin enerji yoğunluğunu önemli ölçüde etkilediğini gösterir. Daha önce de ifade edildiği gibi, elektrolit hareketli potansiyel aralığını belirler. Araştırmalar, operasyonel pencereyi genişletmek ve nihayetinde süper kapasitörlerde yüksek enerji yoğunluğu eksikliğini gidermek için organik ve IL elektrolitleri bulmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, daha geniş bir voltaj penceresiyle elektrolitlere doğru ilerlemek güç yoğunluğunu azaltacaktır.

### 2.7.2. Güç yoğunluğu

Özel güç yoğunluğu (W.h.kg-1), bir cihazın sabit akım yoğunluğu altında harici yüklerle ne kadar hızlı enerji iletebileceğini belirler. Sahip olunan maksimum güç yoğunluğu maksimum güç yoğunluğu aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilecektir:

$$P = \frac{(\Delta V)^2}{4mR_{ESR}} \quad (2.3)$$

Bu  $\Delta V$  potansiyel aralığı, aktif maddelerin  $m$  (g) kütlesi ve  $R_{ESR}$ , hücre içindeki eşdeğer seri direncidir (ESR). ESR, elektrolitlerin ohm direncini, hücre tasarım dirençlerini ve diğer dirençleri içerir. Elektrolit olarak organik çözeltilerin veya IL'nin kullanılması voltaj penceresini artırabilir. Bununla birlikte, düşük iyon iletkenlikleri, genel güç performansını azaltabilen  $R_{ESR}$ 'yi artırmaya yardımcı olur. Maksimum güç, enerji yoğunluğu ile (2-6) denklemi ile ifade edilen güç yoğunluğu arasında şeffaf bir ilişki uygulanarak elde edilebilir.

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (2.4)$$

Burada  $\Delta t$ , hücre yükünün sn cinsinden boşalma süresidir.

### 2.8. Döngüsel Kararlılık

Süper kapasitörlerin bir diğer önemli özelliği döngüsel stabiliteleridir. Ticari süper kapasitörler, yarım milyon döngüden sonra bile tam kapasitede çalıştıkları uzunömürlü döngülere sahip oldukları için iyi bilinir.

Laboratuvar ölçeğindeki deneylerde, hücre döngüsünün kararlılığını kontrol etmek için genellikle 1.000 ila 10.000 döngü gerçekleştirilir. Bir döngü, sabit akım yoğunluğunda bir şarj-deşarj şarj döngüsüne eşdeğerdir. Test için şarj vedeşarj gerektiğinden, yaşam döngüsünü kontrol etmek için GCD yöntemi kullanılır. Yüksek şarj-deşarj döngülerinin sayısı, elektrotların aktif malzemesini tahrip ederek hücre bileşenlerinde korozyona neden olur, bu da kapasitede bir azalmaya ve ESR'de bir artışa neden olur. Bu nedenle, yaşam döngüsü testinin ilk ve son performansının karşılaştırılması, malzemelerin çok büyük miktarlarda şarj-boşaltma döngülerinin kullanıldığı gerçek uygulamalarda nasıl çalıştığına dair bir tahmin sağlar. Ek olarak, kullanılan elektrot malzemesinin türü, döngünün stabilitesini etkiler. Elektrostatik

depolama mekanizmasına sahip EDLC malzemeleri, kapasitif malzemelerden daha kararlıdır.

ZView® yazılımı kullanılarak EIS verileri fitte edilmiş ve aynı yazılım üzerinden yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) hakkında bilgi edinilmiştir. Hem CV hem de GCD yöntemlerini kullanarak numunelerin spesifik kapasitansını hesaplamak mümkündür. Yukarıda belirtilen analizlerin her biri gerçekleştirildikten sonra, spesifik kapasitans sırasıyla denklem 1 ve 2 kullanılarak CV ve GCD eğrilerinden hesaplanabilir [27-29].

$$C_s = \frac{1}{2 \times m \nu |\Delta V|} \int_{V_a}^{V_c} i(V) dV \quad (2.5)$$

$$C_s = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2.6)$$

Burada (A) akım, (g) elektrot malzemesinin kütlesi (V.s-1)  $imv$  CV analizinde tarama hızı, (s) boşaltma süresi ve (V) potansiyel penceresidir.  $\Delta t$   $\Delta V (= V_c - V_a)$

Enerji yoğunluğu (E, W.h.kg-1) ve güç yoğunluğu (P,  $W.kg^{-1}$ ) da spesifik kapasitans kullanılarak elde edilmiş ve sırasıyla 3 ve 4 numaralı denklemlerle hesaplanmıştır [30].

$$E = \frac{1}{2} C_s V^2 \times \frac{1}{3 \cdot 6} \quad (2.7)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad (2.8)$$

(V) potansiyel düşüş.  $V$





### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan literatür çalışmalarda hayatımıza çok hızlı bir şekilde giren süper kapasitör ve perovskite, hakkındaki bilgiler ne denli bir hayati önem ve ne kadar hayatımızda kolaylık kazandırdığı açısından, gerek kullanım alanları olsun hepsi 1. ve 2. Bölümler de detaylı olarak aktarıldı.

Bu araştırmaların hepsi deneysel ve bulgularla yeniden araştırılıp farklı bir sonuç elde etmek değil, aynı zamanda perovskite ve süper kapasitörün yapısında nasıl elektrolit malzeme olarak kullanılabilir ve bunun başarılı bir performans sağlamış olduğu ön analizleri ve çalışmaları değerlendirilmesi için kullanılmıştır.

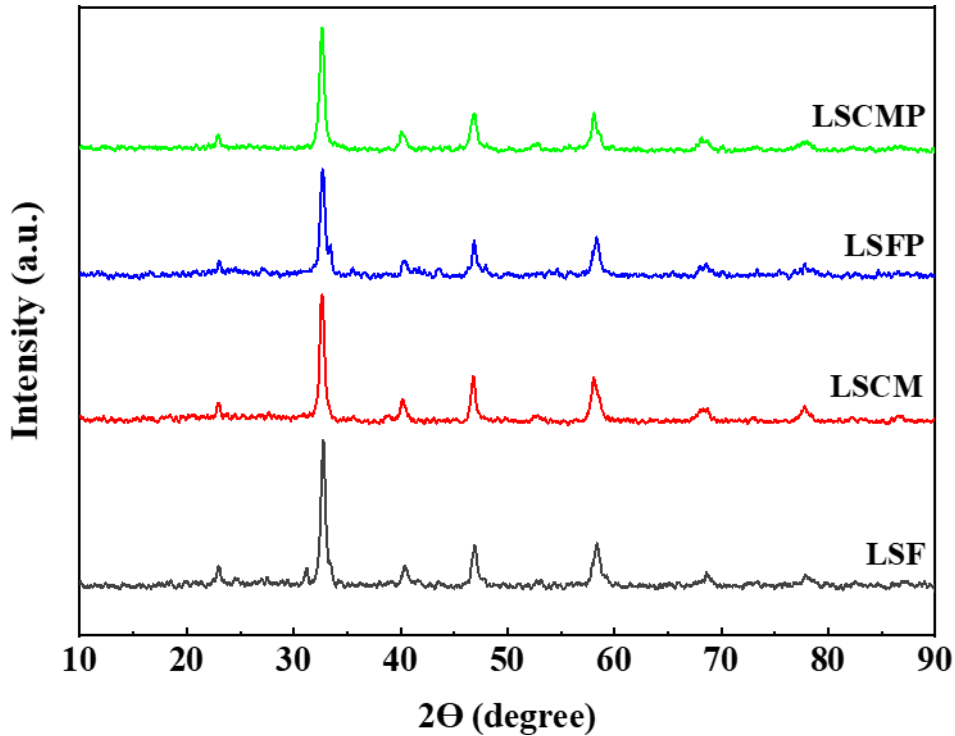
Perovskite tanımı yapılırken gold smitch tolerans faktörüne ve perovskitenin genel formülüne uygun olan bütün yapılar perovskite yapısına dahil olabilmekteydi. Genel formülü  $ABX_3$  olan perovskite X denilen belirsizlik aslında Oksijen ile yapılan bağların kaynaklı olduğunu bilinmektedir. Bu bilgilerden ve elde edilen sentezlerin yapıları dikkatle analiz edilirse bu durum perovskite yapısının hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi konusunda çok önemli bir kilit rol oynayacaktır. Çünkü perovskite süper kapasitör denklemine dahil edilmesi anlatılırken sentezlenen perovskite beklenen davranışını rahatlıkla görebiliriz.

Perovskitenin araştırmalarda ek bilgi sağlanabilmesi için sentezlenen numunelerin kendilerine özgü test edilmesini sonuç olarak verebilir. Fakat istenen tam sonuca ulaşılabilmesi için LS1FyM1-y in elektrokimyasal fonkyonlarının ve performansının tam verimliliği için bölüm 3'te aktarılan veriler ve analizlerin hepsi gerekli olmaktadır. Elektrokimyasal fonksiyonel analiz ve performans gücü için kullanılan deney düzenekleri ve uygun olan test yönteminin seçilmesi en doğru cevabı almamızı sağlayacaktır.

### 3.1. Yapı ve Morfoloji Karakterizasyonu

Perovskite yapı ve morfolojisi elektrokimyasal performansının gücünü hem olumlu hemde olumsuz etki yaratacak kadar müthiş bir öneme sahiptir. Çünkü perovskite içyapısında, nesnelere denge durumundaki elektronlarda oluşan boşlukların hepsinde oksijende oluşan denge kusuru etki edecektir. Bu nesnelere yapılarında küçük bir dokunuş veya bir değişiklik yapılarak yeniden denge durumu oluşturulabilir. Bunların hepsini gözlemlemek ve hepsini kontrol altında tutabilmek için olası birden fazla yöntem bulunmaktadır. Fakat en önemli yöntem uygun sentez yönteminin seçilmesi ve bu sentez koşulları sürekli denetlenmesidir.

Sentezlenmiş perovskit oksit s fazını tanımlamak için, XRD toz kırınımı, Şekil 3.1’de gösterildiği gibi 10 ila 90 derecelik  $2\theta$  aralığında gerçekleştirilmiştir.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  (LSF),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  (LSCM) ve  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3)$  (LSCMP), için elde edilen kırınım modelinden de görülebileceği gibi, LSCM0.3 ve LSCM 0.6’nın keskin zirvesi, LSF’nin keskin zirvesinin sağ tarafına kaymıştır.

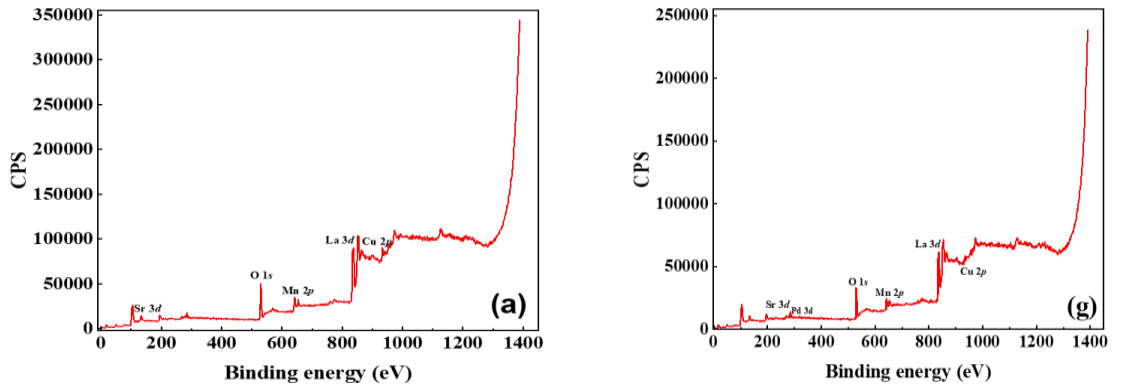


Şekil 3.1. Perovskite XRD toz kırınımı.

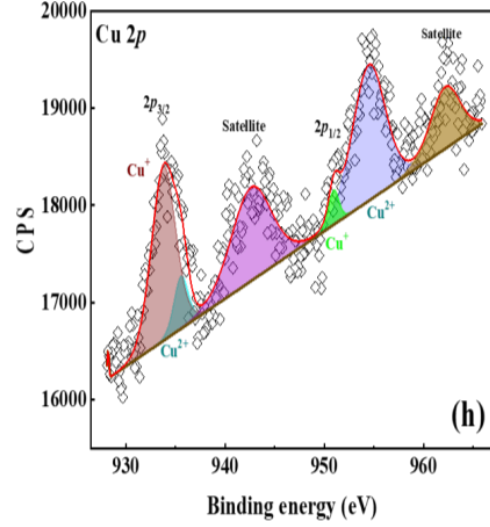
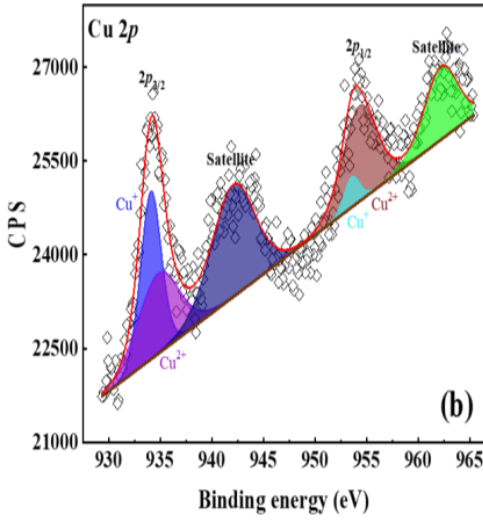
Bu fenomen kristal yapının dramatik çarpıtılmasıyla ilgilidir [27-31]. Bu bozulma, A-bölgesinden ziyade B-bölgesi elementleri ile daha fazla ilişkilidir, çünkü A-bölgesi

elementleri yer değiştirmez, sadece element olarak değiştirilir. Goldschmidt'in iyon yarıçap değişikliklerinin perovskit oksidin kristal yapısı üzerindeki etkisini ifade eden tolerans faktörüne [32] göre, Fe yerine Mn ve Cu ile toplam ve kısmi ikame, şeklin bozulmasına neden olmuştur. Perovskit yapısındaki Mn ve Cu'nun değeri, Fe'nin değerliğinden farklıdır. Bu nedenle, yüksek oksidasyon durumlarına sahip Mn n+ gibi bir katyonun varlığı, daha fazla oksijen boşluk alanı yaratmayı daha kolay hale getirir. Ek olarak, Pd'nin her üç perovskit örneğinin B bölgesinde ikame edilmesi, keskin zirvenin daha sağa kaymasına neden oldu. Bu nedenle, B bölgesinde asil metalin (Pd)varlığı, perovskit yapısının bozulmasını yoğunlaştırmış ve yapıda daha fazla oksijen boşluğunun olasılığını sağlamıştır. B bölgesinde Pd ikamesinin etkisini daha doğru bir şekilde araştırmak için, iki LSCM ve LSCMP örneği için XPS analizi yapıldı. (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>(Cu<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>)<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (LSCMP)

Tüm tepe konumları C1s tepe noktası (284,8eV) kullanılarak kalibre edildi. XPS, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi LSCM ve LSCMP'daki B-bölgesi katyonlarının başarılı element yerleşimini, kimyasal bileşimini ve oksidasyon durumlarını kanıtlamaktadır. Ayrıca, az miktarda Pd nedeniyle elde edilen spektrumda zayıf bir zirvesi gözlemlendi. Şekil 3.3.'deki Cu 2p'nin çözünürlük spektrumları, sırasıyla Cu<sup>+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> 'ya karşılık gelen 932.2 ve 934.1 eV civarında bağlanma enerjilerinde iki tepe noktası gösterdi [33].

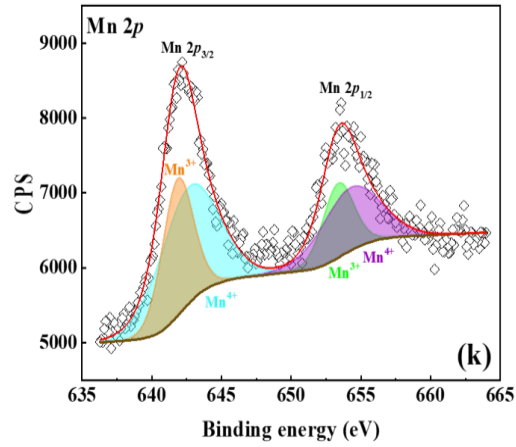
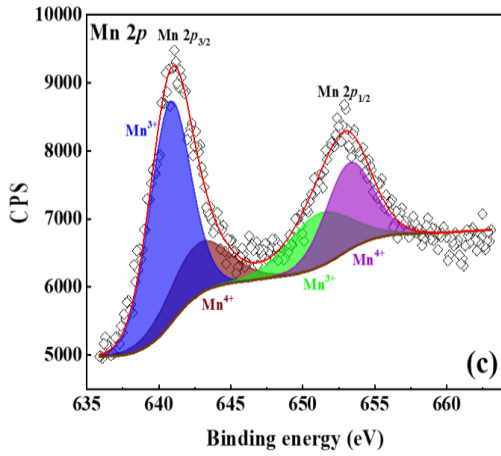


Şekil 3.2. Bütün elementlerin XPS veri analizleri.



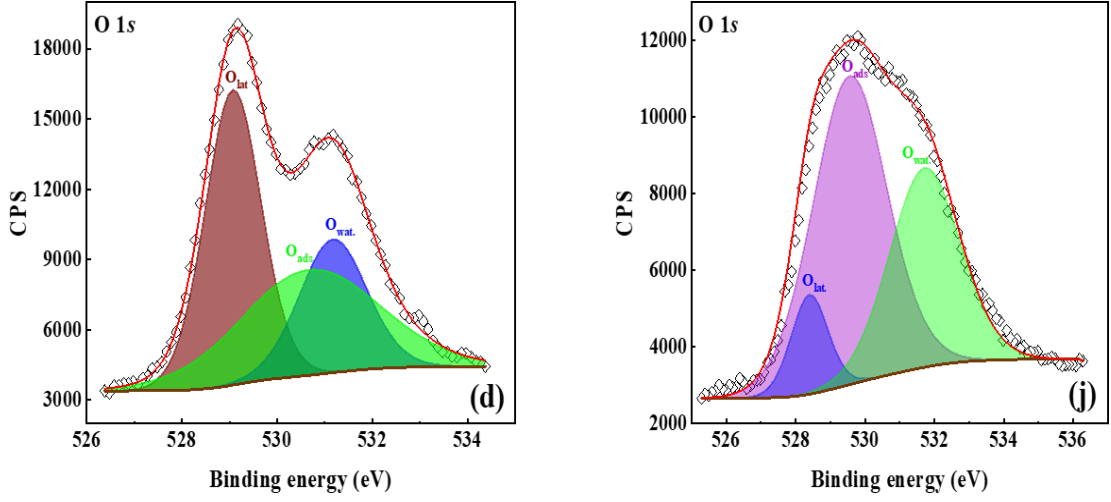
Şekil 3.3. Cu2 XPS çözünürlük spektrumları.

Şekil 3.4.c ve k' da ki Mn 2p çözünürlük spektrumunda, biri Mn 2 p 1/2'ye, diğeri Mn 2p 3/2'ye ait iki spin yörüngesi gözlenir.



Şekil 3.4. Mn2 XPS çözünürlük spektrumları.

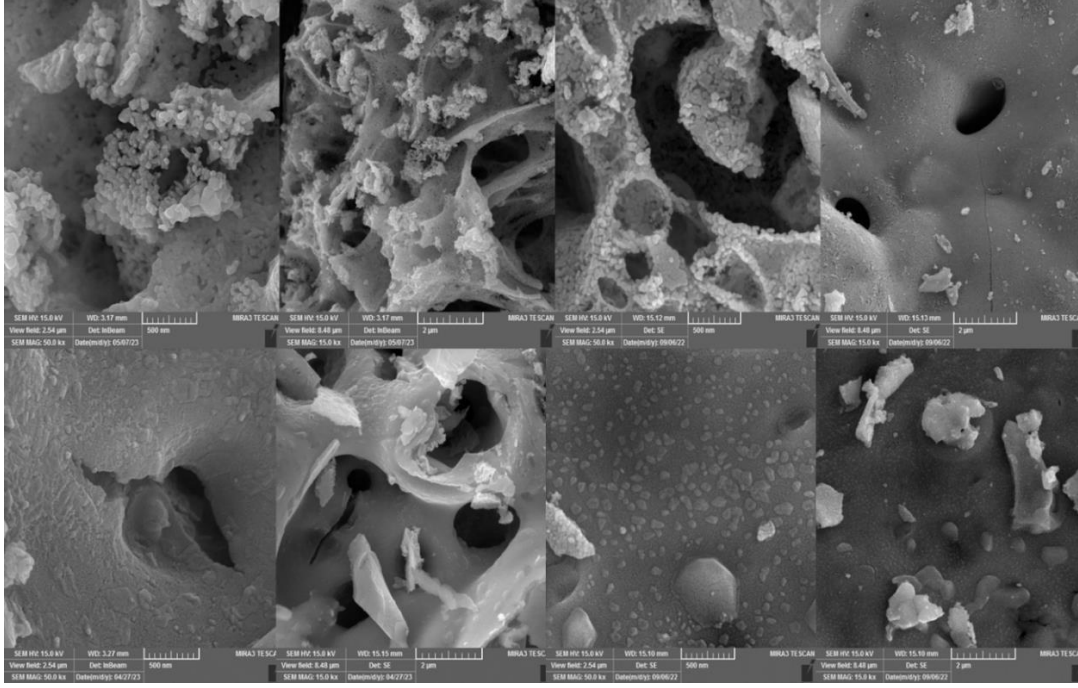
Önceki çalışmalara göre 2 p 1/2 ve 2 p 3/2 spinler arasındaki bağlanma enerjisi farkının 11.7 eV olduğu bildirilmiştir [34]. 641.5 eV ve nd 642.9 eV civarındaki zirveler sırasıyla Mn 3+ ve Mn 4+ durumlarına atanmıştır (Şekil 3.3 k grafik) [35]. Mn 2 p'nin çözünürlük spektrumlarından görülebileceği gibi, Pd yapının B bölgesinde katkılıandığında Mn 4+ miktarı daha yüksektir. Aslında, Mn 4+ 'nın artmasıyla, perovskit oksidin elektron-hole (elektronda ki boşluk artışı) konsantrasyonu artmış ve yapı elektron iletkenliği açısından iyileşmiştir [8]. O 1 s spektrumu üçe ayrılmıştır: O<sub>lat</sub>. (529.081/528.408 eV), O<sub>ads</sub> (530. 685/529.568 eV) ve O<sub>wat</sub> (531.200/531. 727 eV) (Şekil 3.4 d ve j).



**Şekil 3.5.** O 1 S XPS çözünürlük spektrumları.

Yüzey kafes oksijeni ( $O_{latt}$ ), oksijen boşluğunu ( $O_{ads}$ ,  $O^{2-}/O^-/OH^-$ ) ve hidroksil yüzeye adsorbe edilmiş suyu ( $O_{wat}$ ,  $H_2O$ ) [36] belirtmek için kullanılırlardı. Perovskit oksidin oksijen boşluk konsantrasyonu, iyonik iletkenliği ile yakından ilişkilidir ve  $O_{ads}$  konsantrasyonu, OH-adsorpsiyon kapasitesi ile doğru orantılıdır. Bu nedenle,  $O_{ads}$  miktarının konsantrasyonunun artırılması, perovskit elektrot malzemesinin süper kapasitör performansını iyileştirmek için yüzey elektrokimyasal reaksiyon dinamiklerini hızlandırır [37]. Şekil 3.4. d ve j'de gösterildiği gibi, B bölgesindeki Pd dopingi, elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleştirmek için perovskit oksidin aktif bölgelerini artıran  $O_{ads}$  miktarını arttırdı. Sonuç olarak, Pd'li numunedeki perovskit süper kapasitördeki enerji depolama işleminin, Pd'siz numuneden daha iyi olması beklenmektedir.

Sentezlenen perovskit materyallerinin morfolojisi, Şekil 3.6 'de gösterildiği gibi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir.



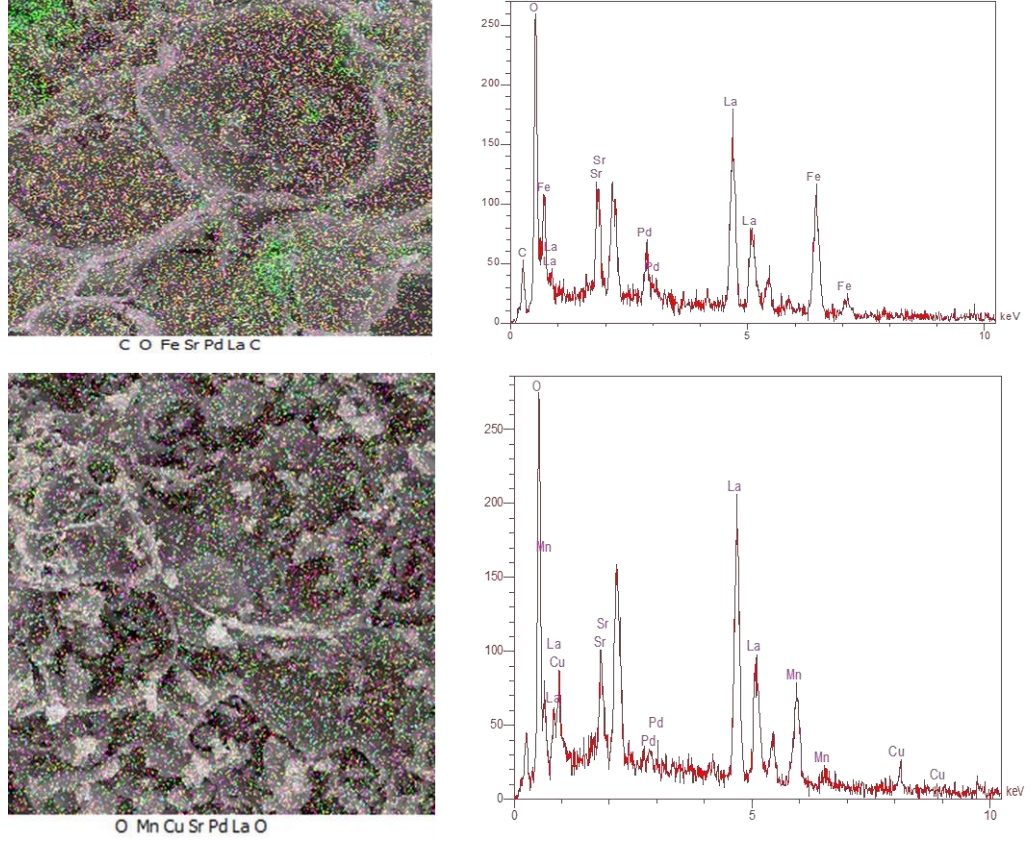
**Şekil 3.6.** Perovskite yapı morfolojisi SEM analizi.

Dört perovskit materyalinin hepsi neredeyse aynı morfolojiyi gösterdi. Tüm bileşikler yoğunlaştırılmış formdaydı, çoğunlukla daha yüksek sıcaklıklarda hazırlanan tipik perovskit oksitler bu morfolojiye sahipti [38]. SEM görüntüleri, Pd katkılı perovskit tozlarının esas olarak birkaç 10 nm boyutunda parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir; bu, elektrotun aktif bölgeleri ile elektrolit arasındaki teması iyileştirmek için geniş bir spesifik yüzey alanı sağlar.

Şekil 3.6 gösterildiği gibi  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  (LSCM0.6) için enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) da gerçekleştirilmiştir. La, Sr, Cu, Mn, Pd ve O'nun molar oranı yaklaşık 19.106: 5.502: 6.960: 12.190: 0.981: 54.850 olarak bulunmuş ve Pd doping miktarının teorik miktarla aynı olduğunu göstermiştir.

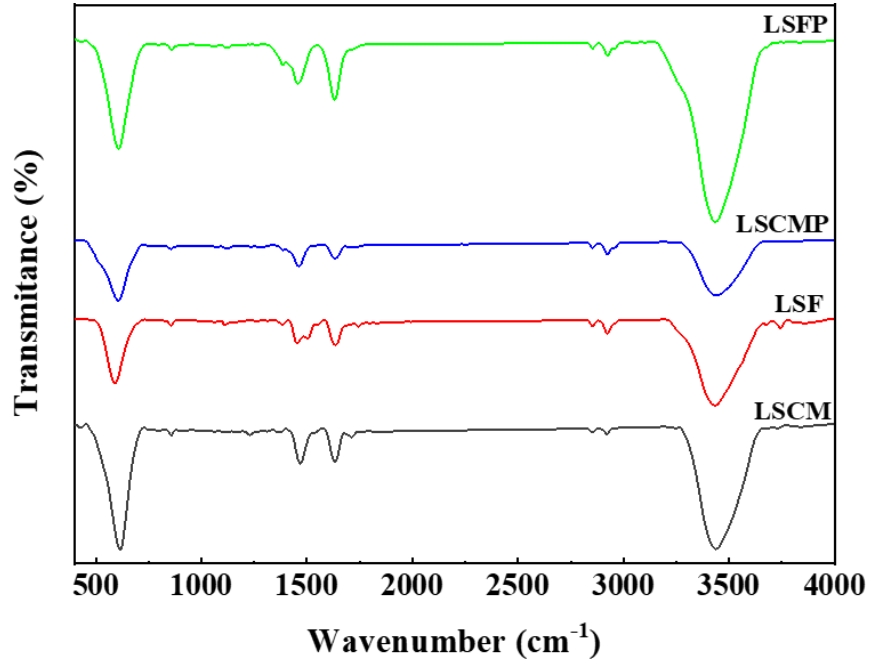
**Tablo 3.1.** Numunelerin molar oranları.

Numune	La	Sr	Cu	Mn	Pd	O
Molar oran	19.106	5.502	6.960	12.190	0.981	54.850



**Şekil 3.7.** Numunelerin EDX grafik sonuçları.

Malzemelerin kimyasal bileşimini kontrol etmek için en önemli tekniklerden biri FTIR spektroskopisidir. Şekil 3.8, sentezlenmiş perovskitlerin FTIR spektrumunu göstermektedir.



**Şekil 3.8.** FT-IR Analizi

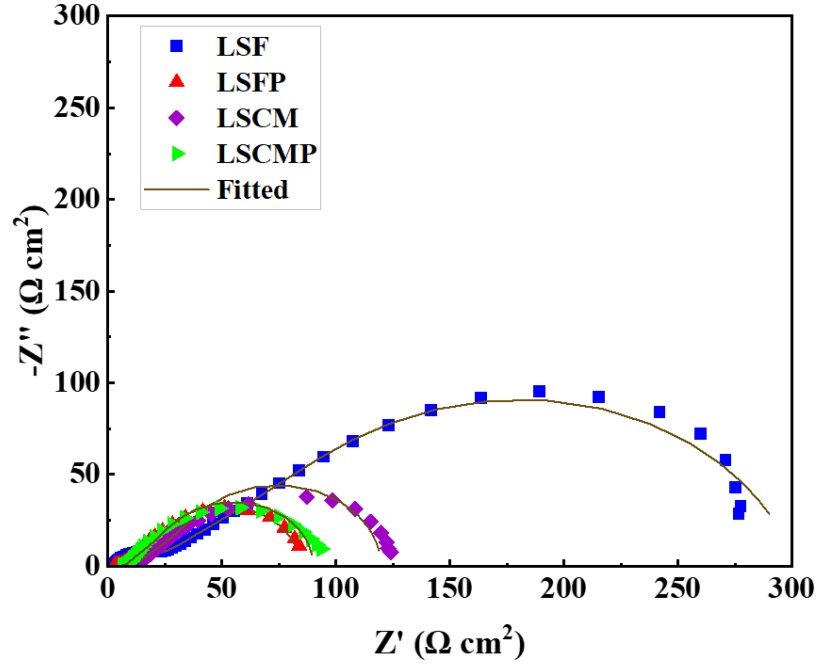
Tüm numuneler için elde edilen spektrumlar karşılaştırıldığında, aralarında önemli bir benzerlik gözlenebilir. Perovskit oksitler yaklaşık 580 cm<sup>-1</sup>'de yoğun bir banda sahiptir, bu da BO<sub>6</sub> oktahedronundaki asimetrik B-O gerilmesine atfedilir, burada B aslında perovskit yapısının B bölgesini işgal eden bir geçiş metalidir [39-41]. Yaklaşık 3400 cm<sup>-1</sup>'de geniş bir absorpsiyon bandı gözlenir, bu da numune yüzeyinde adsorbe edilmiş suda bulunan hidroksil fonksiyonel grubunun (O-H) gerilmesine atfedilir, bu değer aralığı 1640 c<sup>m-1</sup>'de belirgindir. 2850 ve 2920 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen küçük absorpsiyon zirveleri, sırasıyla C-H bağlarının simetrik ve asimetrik gerilmesi ile ilgilidir [41-42].

### 3.2. Elektrokimyasal Performans

MO<sub>6</sub> oktahedron, perovskit oksidin iyonik ve elektronik iletkenliğinde önemli bir rol oynar, oksijen polarizasyonu sırasında, B-bölgesi katyonu ile oksijen anyonu arasındaki kovalent bağların oluşumu güçlendirilir, böylece yapıdaki elektronik iletimi kolaylaştırır. N-tipi elektronlar ve p-tipi perovskitlerin delikleri, sırasıyla B-O-B zinciri boyunca aktarılabilen B<sup>n+</sup> ve B<sup>(n+1)+</sup> katyonları yerine kabul edilir. B katyonunun oksidasyon durumlarının artırılması, A ve B bölgelerinde kısmi ikame ile yapılabilir. Ek olarak, perovskit oksitler doğal olarak oksijen boşlukları içerir. Bu oksijen boşlukları, perovskit yapısındaki iyonik hareketlilik için başlangıç noktası görevi görür ve iyonik iletkenliğin artmasına neden olur. Bu nedenle, B-O-B bağı boyunca elektron deliği iletimi ve oksijen boşluğu boyunca oksijen iyonu hareketliliği, perovskit oksitlerin karışık iyonik-elektronik iletkenlik özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır [8,22,37]. Perovskit süper kapasitörler, enerjiyi Faradaik redoks reaksiyonu yoluyla depolar. Redoks reaksiyonunda hem iyon hareketliliği hem de elektron hareketliliği gereklidir, bu nedenle MIEC özelliği enerji depolama işlemi sırasında büyük önem taşımaktadır. MIEC çoğunlukla perovskit yapısının B bölgesi katyonlarından türetilmiştir. Elektrokimyasal işlem sırasında bu oksidasyon durumlarını kolayca elde edebildiği yüksek oksidasyon durumlarına (Mn<sup>n+</sup> gibi) sahip B bölgesi katyonu, süper kapasitör için mükemmel bir performans yaratabilir.

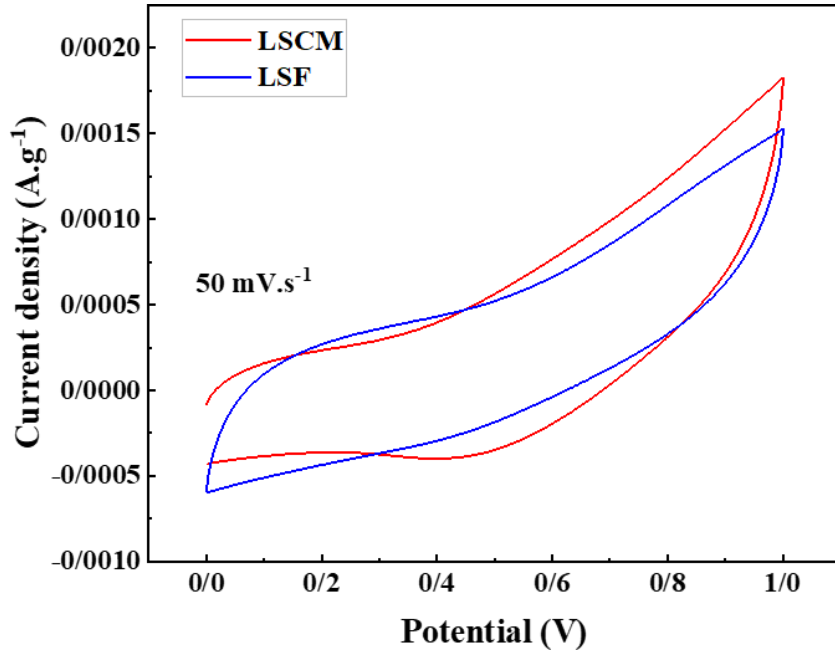
Perovskit oksitlerin elektrokimyasal özellikleri CV, GCD ve EIS analizleri kullanılarak araştırıldı.





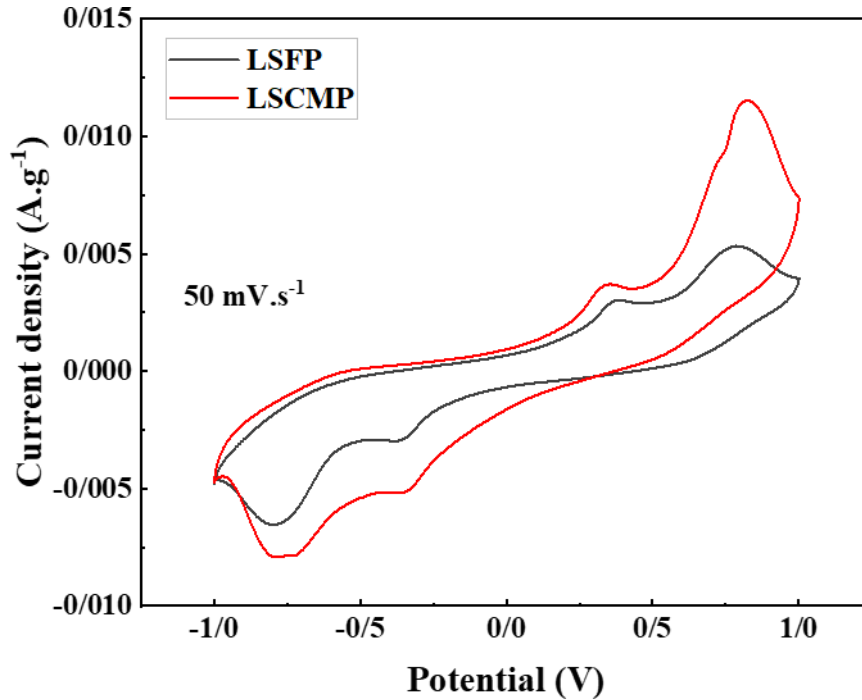
Şekil 3.9. Numunelerin EIS empedans nyquist analiz sonuçları.

Sentezlenmiş numunelerin CV analizi, elektrolit olarak 1M KOH içeren iki elektrotlu bir sistemde araştırılmıştır. Şekil 3.10 ve 3.11’de LSCM, LSCM, LSF ve LSFP için elde edilen CV eğrilerini göstermektedir. Bu üç numunenin potansiyel penceresi 0 ila 1V aralığındadır. Görüldüğü gibi, LSCM diğer iki örneğe kıyasla en büyük CV eğri alanına sahiptir ve bu da daha yüksek spesifik kapasitansını gösterir.



Şekil 3.10. Sentezlenen numunenin CV eğrisi.

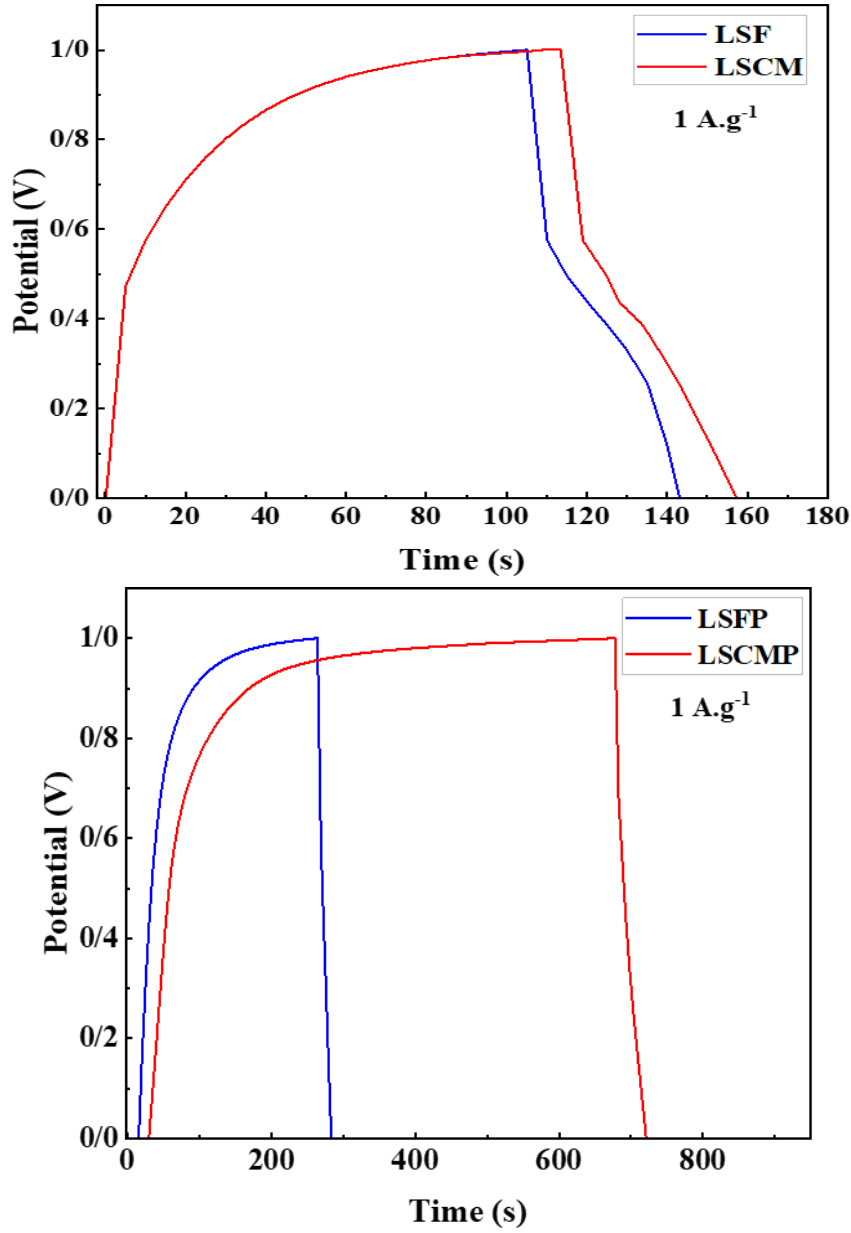
Perovskit oksit yapısının hem A hem de B bölgelerinde iki elementin varlığı, muhtemelen bu yüksek kapasitansın nedenidir. Bu kısmi ikameler yapının bozulmasını artırır ve daha fazla oksijen boşluğu ve elektron deliği bölgesi oluşturur. Ancak diğer iki örnek için LSF, CV eğri alanı açısından LSM'den üstündür, bu da LSF'nin spesifik kapasitansının LSCM'den daha yüksek olduğu anlamına gelir, ancak A bölgesinde sadece kısmi ikame olmasına rağmen. LSCM ve LSC arasındaki tek fark, yapıdaki Mn ve Cu katyonların konsantrasyonudur ve LSF'de Fe katyonu, bahsedilen iki katyonun yerini almıştır. Fe, Cu'dan daha fazla oksidasyon durumuna sahiptir ve ayrıca bu oksidasyon durumlarına daha kolay ulaşabilir. Bu nedenle, elektrokimyasal işlem sırasında, Fe'nin bu özelliği daha fazla yük depolamak için LSF'nin yardımıyla birlikte gelir. Sonuç olarak, spesifik kapasitansı, B bölgesinde daha fazla Cu içeriğine sahip olan LSCM'den daha yüksek olacaktır. Ancak, B yerine Mn miktarını iki katına çıkararak, spesifik kapasitans önemli ölçüde arttı. Çünkü Mn, oksidasyon durumları bakımından Fe ve Cu'dan çok daha iyidir [43]. Şekil 3.10, B bölgesinde Pd'li numuneler için elde edilen CV eğrisini göstermektedir. Bu durumda, bu eğrilerden elde edilen sonuçlara göre, spesifik kapasitans artmış ve yük depolama sırasında elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili iki redoks zirvesi gözlenmiştir.



Şekil 3.11. B bölgesinde Pd numunelerinin CV eğrisi.

Bu nedenle, B bölgesinde Pd'nin kısmi olarak ikame edilmesi, enerji depolama işlemi sırasında Faraday redoks reaksiyonunu iyileştirdi ve sahte kapasitörün elektrokimyasal performansını geliştirdi. Perovskit yapısının B bölgesinde, yani elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştirildiği yerde Pd'nin varlığı, muhtemelen bu bölgenin kationlarının redoks özelliklerini etkiler ve durumlarını arttırır. Sonuç olarak, sahte kapasitördeki enerji depolama kapasitesi artar. Bu değişikliklerin ortaya çıkışı XRD ve XPS gibi analizlerde de gözlemlenmiştir.

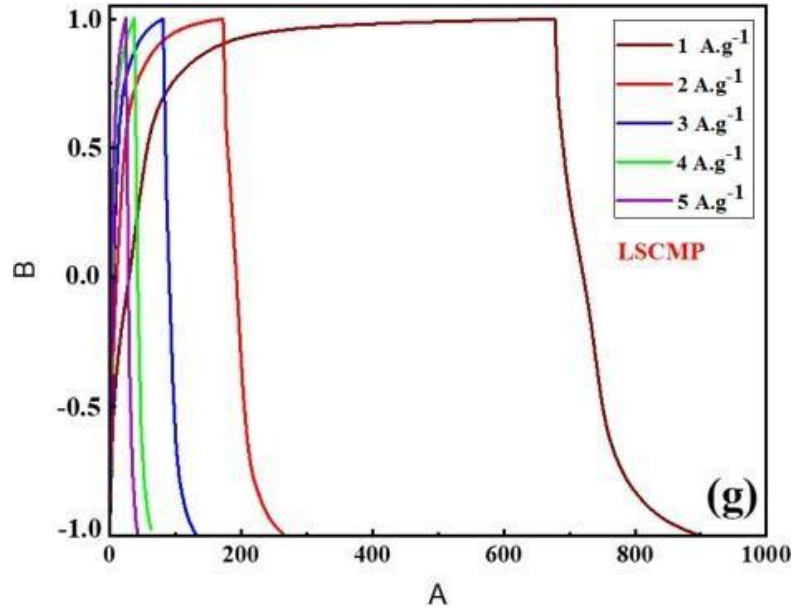
XRD' de gözlemlenen keskin zirvenin kayması, LSCM'nin yapısının daha fazla bozulmasını gösterir. Ek olarak, XPS analizine göre, LSCMP'deki oksijen boşluk sayısı yaklaşık %56.54iken, LSCM'deki oksijen boşlukları %33.21idi, bu da LSCM'nin B bölgesinde Pd varlığının oksijen boşluklarının miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tüm örneklerin yapısında Pd'nin varlığı, potansiyel pencerede bir artışa neden olmuştur. Potansiyel pencere, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu üzerinde etkili bir faktördür ve onlarla doğrudan bir ilişkisi vardır. Sonuç olarak, Pd'li numunedeki güç ve enerji yoğunluğu, Pd'siz numuneden daha yüksek olacaktır. Daha ileri çalışma için, psödo-kapasitörler için galvanostatik yük-deşarj (GCD) testi, oda sıcaklığında 1M KOH'da araştırılmıştır. Şekil (3.13), 1 A'lık sabit akım yoğunluğundaki numuneler için GCD eğrilerinin karşılaştırmasını göstermektedir.



**Şekil 3.12.** 1 A'lık sabit akım yoğunluğundaki numuneler için GCD eğrilerinin karşılaştırılması.

1A.g-1. Numunelerin GCD eğrisi için gözlenen asimetrik form, sentezlenmiş perovskit oksitlerin psödo-kapasitif davranışını gösterir. Şekil 3.12.'de perovskit yapısının B bölgesinde Pd dopinginden sonra, deşarj süresinin büyük ölçüde arttığını ve bu da Pd'li numunelerin daha yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle, LSCMP'deki spesifik kapasitans artışı diğer örneklerden daha yüksektir ve GCD sonuçları, CV sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitansla aynı fikirdedir. LSCMP'nin mükemmel elektrokimyasal performansı, yapısal özelliklerine ve kusurlarına, özellikle oksijen boşluklarına ve yüzeyindeki O<sub>ads</sub> türlerinin aktivitesine atfedilir.

Şekil (3.13)'de, LSCMP için GCD analizi farklı akım yoğunluklarında ölçülmüştür.



**Şekil 3.13.** LSCMP GCD analizi farklı akım yoğunluklarında ölçüm grafiği.

Akım yoğunluğu arttıkça, spesifik kapasitans azalır. Aslında, akım yoğunluğundaki artış, elektrokimyasal aktif yüzeyin etkin kullanımını, perovskit numunesinin dış yüzeyine sınırlar ve daha az yüzey aktif bölgeleri, enerji depolama sürecine dahil olur ve sonuç olarak, spesifik kapasitansı azalır. LSCMP, LSCMP ve LSFP numuneleri için 1 A.g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda elde edilen spesifik kapasite sırasıyla 60.1, 113.9 ve 80.3 Fg<sup>-1</sup> idi. Bu değerler, LSCMP için 1000 W.h.kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğunda 63.278 W.kg<sup>-1</sup>lik olağanüstü bir enerji yoğunluğu elde etti ve bu da LSCMP'nin olağanüstü elektrokimyasal performansını Şekil 3.14 te gösterildi.

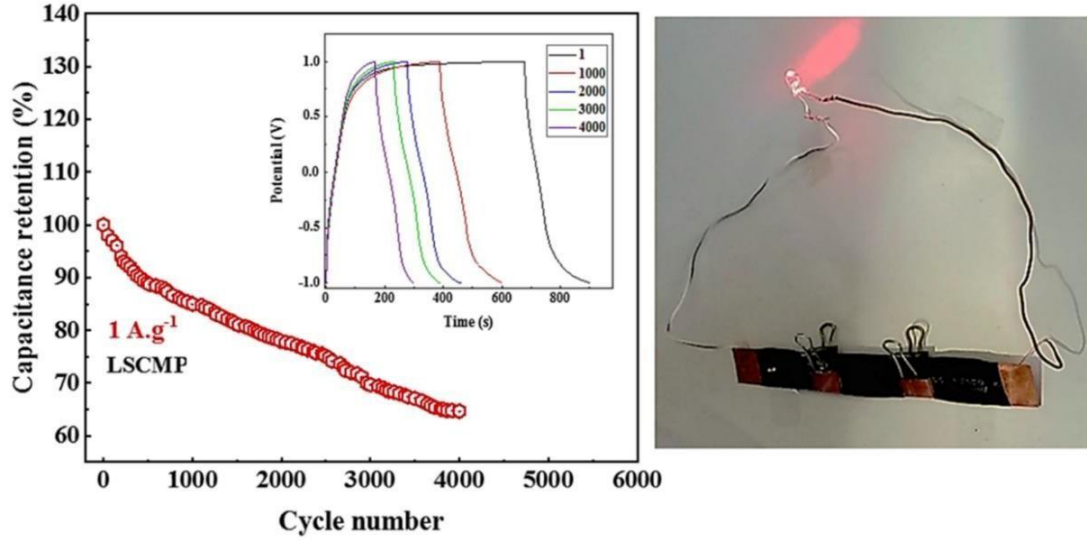
### 3.3. Çevrim Kararlılığı

Süper kapasitörlerin bir diğer önemli özelliği dögüsel stabilitelidir. Ticari süper kapasitörler, yarım milyon dögüden sonra bile tam kapasitede çalıştıkları uzunömürlü dögülere sahip oldukları için iyi bilinir. Laboratuvar ölçeğindeki deneylerde, hücre dögüsünün kararlılığını kontrol etmek için genellikle 1.000 ila 10.000 dögü gerçekleştirilir. Bir dögü, sabit akım yoğunluğunda bir şarj-deşarj şarj dögüsüne eşdeğerdir. Test için şarj vedeşarj gerektiğinden, yaşam dögüsünü kontrol etmek için GCD yöntemi kullanılır. Yüksek şarj-deşarj dögülerinin sayısı, elektrotların aktif malzemesini tahrip ederek hücre bileşenlerinde korozyona neden olur, bu da kapasitede bir azalmaya ve ESR'de bir artışa neden olur [33]. Bu nedenle, yaşam

döngüsü testinin ilk ve son performansının karşılaştırılması, malzemelerin çok büyük miktarlarda şarj-boşaltma döngülerinin kullanıldığı gerçek uygulamalarda nasıl çalıştığına dair bir tahmin sağlar. Ek olarak, kullanılan elektrot malzemesinin türü, döngünün stabilitesini etkiler. Elektrostatik depolama mekanizmasına sahip EDLC malzemeleri, kapasitif malzemelerden [34] daha karardır.

Elektrokimyasal sonuçlara dayanarak, numunenin demir ile birleştirildiği bulunmuştur. 80 % Yerinde B Numune optimaldir, bu nedenle döngüleri kullanarak döngüsel kararlılığı Sabit akım yoğunluğunda A.g-1 1 için 6000 Devirde incelendi. Devir sayısının fazla olması kapasitansının davranış özelliklerini incelemek ve analizlerini yorumlaması yapılabilir. Bu davranış katyonik malzeme olan Fe ve Co elektrolit malzemesi içinde iken analiz sonuçlarının nasıl sonuçlanacağı ve kapasitansının nasıl değişeceği hakkında bilgi sahibi olunabilir. Şekil 3.15'te

En yüksek enerji yoğunluğu, enerji yoğunluğu için mükemmel ve kabul edilebilir bir değer olan optimum LSCMP numune için W.h.kg-1 6479 güç yoğunluğunda ve A. g-1 1 1 akım yoğunluğunda W.kg-1 701.994 elde edilmiştir.



Şekil 3.14. Kapasitans performans verimliliği.

### 3.4. Araştırmalar ve Öneriler

Gelecekteki alışmalar için bir öneri olarak, aşağıdakilerden bahsedilebilir:

- B perovskit yapısı olarak Co ve Fe'ye çok yakın olan ara elemanlardır.
- Bu çalışmada perovskit yapısının B bölgesinde kısmi ikame yapılmış, perovskit yapısının A lokasyonunda kısmi veya genel ikamenin araştırılması önerilmiştir.

Elektrot malzemesinin iyileştirilmesine ek olarak, elektrolit malzemesi, bu çalışmada tanıtılan optimal elektrot malzemesini optimal bir süper kapasitör yapısında analizi araştırılabilir.





## KAYNAKLAR

- [1] Zheng, Feng, 2000, Phase Stability and Processing of Sr and Mg Doped Lanthanum Gallate, Thesis (PhD). University of Washington.
- [2] Singhall, S.C. ve Kendall, K., 2003, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1856173879.
- [3] Dr. David T. Danielson, Hydrogen and Fuel Cell Activities, Progress, and Plans: August 2007 to August 2010 Second Report to Congress August 2013
- [4] Giorgi, G., ve Yamashita, K., Theoretical Modeling of Organohalide Perovskites for Photovoltaic Applications, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [5] Tilley, R. J. D., Perovskites: Structure–Property Relationships, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, UK, 2016.
- [6] Kirubakaran, A., Jain S., and Nema R. K., 2009, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, Renewable & Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, p. 2430-2440
- [7] Boudghene S. A., Traversa E., 2002, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 6, p. 297–306
- [8] Brian C., 2001, Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology, Heliocentris, Canada
- [9] Huang X., Zhang Z., Jiang J., 2006, Fuel cell technology for distributed generation: an overview, IEEE Symposium, Vol. 2, p. 1613–18
- [10] Ellis M. W., Von Spakovsky M. R., Nelson D. J., 2001, Fuel cell systems: efficient flexible energy conversion for the 21st century., IEEE Proceedings, Vol. 89, p. 1808-18
- [11] Oğuz, A.E., 2006, Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Pilinin Analizi,
- [12] Can H. Emre Y. TSKB Enerji Bülteni-Mart 2020 Sayısı, <https://www.tskb.com.tr/uploads/file/enerji-bulteni-nisan-2020.pdf>
- [13] Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Önemi ve Türleri, Eti Menkul Kıymetler A.Ş., [https://fbe.bingol.edu.tr/programlar\\_/yenilenebilir-enerji-sistemleri](https://fbe.bingol.edu.tr/programlar_/yenilenebilir-enerji-sistemleri)
- [14] Yılmaz G, Özkök Ç. Perovskit Güneş Hücreleri ve Kararsızlık Problemleri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Derg 2018; 9: 297–304.
- [15] Kirchnerova, J., Klvana, D., “Synthesis and characterization of perovskite catalysts”, Solid State Ionics, 123, 307–317, (1999).
- [16] David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, Supratik Guha. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 95, Issue 6, June 2011, Pages 1421-1436 <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028>

- [17] Goldwasser, M.R., Rivas, M.E., Pietri, E., P'erez-Zurita M.J., Cubeiro, M.L., Grivobal-Constant A., Leclercq, G., "Perovskites as catalyst precursors: synthesis and characterization", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, 325–331, (2005).
- [18] Tanaka, H., Misono, M., "Advances in designing perovskite catalysts", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 381–387, (2001).
- [19] Choudhary, T., V., Banerjee, S., Choudhary, V., R., "Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes", *Applied Catalysis A: General*, 234, 1-23, (2002).
- [20] Pena, M., A., Fierro, J., L., G., "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chem.Rev.*, 101, 1981-2017, (2001).
- [21] Tanaka, H., Misono, M., "Advances in Designing Perovskite Catalyst" *Current Opinion in Solid State Material Science*, 50, 381-387, (2001).
- [22] Zhao, S., et al., Pillerin ve süper kapasitörlerin dc iç direncinin belirlenmesi için bir ölçüm yöntemi. *Elektrokimya İletişimi*, 2010. 12(2): s. 242-245.
- [23] Li, K.-B., ve ark., Karbon süper kapasitörün eşdeğer seri direnci üzerine çalışmalar. *Electrochimica Acta*, 2015. 174: s. 596-600.
- [24] Kotz, R. ve M. Carlen, Elektrokimyasal kapasitörlerin Elektroçanlarının İlkeleri ve Uygulamaları. *Acta*, 45, 2483 (2000).
- [25] Ban, S., et al., Hem paralel sızıntı işlemi hem de çözücüne elektrokimyasal ayrışması varlığında elektrokimyasal süper kapasitörlerin şarj edilmesi ve boşaltılması. *Electrochimica Acta*, 2013. 90: s. 542-549.
- [26] Zhong, C., ve ark., Elektrokimyasal süper kapasitörler için elektrolit malzemelerinin ve bileşimlerinin gözden geçirilmesi. *Kimya Derneği İncelemeleri*, 2015. 44(21): s. 7484-7539.
- [27] Wang, T., ve ark., Geçiş metali bileşikleri bazlı süper kapasitörlerin döngü stabilitesinin artırılması. *Enerji Depolama Malzemeleri*, 2019. 16: s. 545- 573.
- [28] Jiang, J., ve ark., Süper kapasitörler için nanoyapılı elektrot malzemelerinin ilerlemesi. *İleri Sürdürülebilir Sistemler*, 2018. 2(1): s.1700110.
- [29] Mohan, V.B., K. Jayaraman ve D. Bhattacharyya, Brunauer-Emmett-Teller (BET) farklı grafen malzemelerinin spesifik yüzey alanı analizi: yapısal düzenlilikleri ve elektriksel özellikleri ile karşılaştırma. *Katı Hal İletişimi*, 2020. 320: s. 114004.
- [30] Tian, Y. ve J. Wu, Nanogözenekli malzemeler için BET alanının kapsamlı bir analizi. *AICHE Dergisi*, 2018. 64(1): s. 286-293.
- [31] Easton, C.D., et al., X-ışını fotoelektron spektroskopisi için pratik kılavuzlar: Polimerlerin analizi. *Vakum Bilimi ve Teknolojisi Dergisi A: Vakum, Yüzeyler ve Filmler*, 2020. 38(2): s. 023207.
- [32] Helander, M., ve ark., Fotoelektron spektroskopisi kullanarak iş fonksiyonunu ölçmede tuzaklar. *Uygulamalı Yüzey Bilimi*, 2010. 256(8): s. 2602-2605.
- [33] Berthomieu, C. ve R. Hienerwadel, Fourier kızılötesi (FTIR) spektroskopisini dönüştürür. *Fotosentez araştırmaları*, 2009. 101(2): s. 157-170.
- [34] McCreery, R.L., Kimyasal analiz için Raman spektroskopisi. 2005: John Wiley & Sons.

- [35] Goodhew, P.J., J. Humphreys ve R. Beanland, Elektron mikroskobu ve analizi. 2000: CRC press.
- [36] Nieto, S., R. Polanco ve R. Roque-Malherbe, BaCeO<sub>3</sub>. 95YbO<sub>3</sub>. 05O<sub>3</sub>- $\delta$  proton iletken perovskitin nanokristallerinde hidrojenin absorpsiyon kinetiği. Fiziksel Kimya Dergisi C, 2007. 111(6): s. 2809-2818.
- [37] Jenkins, R., X-ışını teknikleri: genel bakış. Analitik Kimya Ansiklopedisi, 2000: s. 1-20.
- [38] Tomar, A.K., G. Singh ve R.K. Sharma, Mezoporöz stronsiyum titanat perovskit sulu ve esnek katı hal süper kapasitör hücresinin yük depolama özellikleri. Güç Kaynakları Dergisi, 2019. 426: s. 223-232.
- [39] Tomar, A.K., G. Singh ve R.K. Sharma, Mezoporöz stronsiyum titanat perovskit sulu ve esnek katı hal süper kapasitör hücresinin yük depolama özellikleri. Güç Kaynakları Dergisi, 2019. 426: s. 223-232.
- [40] Liu, Y., S. Jiang ve Z. Shao, Elektrokimyasal enerji depolamada interkalasyon psödokapasitans: temel anlayış ve malzeme geliştirmedeki son gelişmeler. Materials Today Advances, 2020. 7: s. 100072.
- [41] Nieto, S., R. Polanco ve R. Roque-Malherbe, BaCeO<sub>3</sub>. 95YbO<sub>3</sub>. 05O<sub>3</sub>- $\delta$  proton iletken perovskitin nanokristallerinde hidrojenin absorpsiyon kinetiği. Fiziksel Kimya Dergisi C, 2007. 111(6): s. 2809-2818.
- [42] Mefford, J.T., ve ark., LaMnO<sub>3</sub> perovskit psödokapasitör elektrotlarında oksijen interkalasyonu yoluyla anyon yükü depolama. Doğa malzemeleri, 2014. 13(7): s. 726-732.
- [43] Lee, J.W., ve ark., Nanosheets tabanlı mezogözenekli NiO mikroküresel yapıları, yüksek performanslı süper kapasitörler için kolay ve şablonsuz yöntemle. Electrochimica Acta, 2011. 56(13): s. 4849-4857.



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Turgut SÜLEYMANOĞLU

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik Anabilim Dalı	2023
Lisans	Sakarya Üniversitesi/Fen Fakültesi/ Fizik Bölümü	2018
Lise	Şahinbey Anadolu Lisesi	2011

### YABANCI DİL

İngilizce

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

•Delibaş, N. and Süleymanoğlu T., (2023). The effect of partial substitution of noble metal (Pd) at the B-site of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  as a supercapacitor electrode. Turkish Journal of Chemistry, (KIM-2305-10, yayın sürecinde).