

# Yapısal Kompozit Süperkapasitörler

Merve Ünal<sup>1</sup>

Çağatay Özada<sup>2</sup>

Behiye Korkmaz<sup>3</sup>

Murat Yazıcı<sup>4</sup>

## Özet

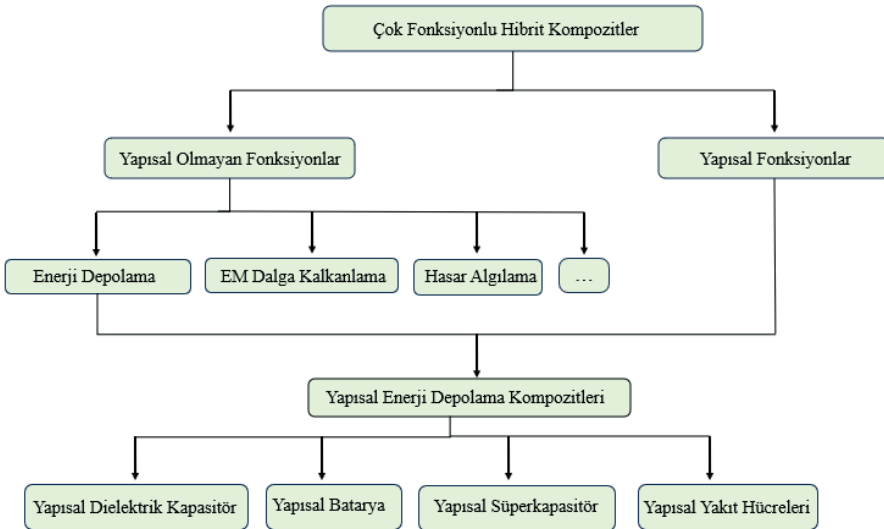
Artan sera gazı emisyonları ve fosil yakıtların giderek tükenmesi nedeniyle, dünyada çevrenin korunması ve küresel enerji talepleri konusunda giderek artan bir endişe söz konusudur. Bu nedenle, yakıt ve enerji tüketimini azaltan çok fonksiyonlu kompozit enerji depolama teknolojileri son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Potansiyel bir elektrokimyasal enerji depolama ve yapısal mekanik yük taşıma sağlayan yapısal süperkapasitörler, bu özellikleri tek bir yapıda gösterdiği için genel sistemin hacminin ve kütesinin azaltılmasını sağlarlar. Bu üstün özelliği sayesinde yapısal süperkapasitörler elektrikli araçlar, havacılık endüstrisi ve taşınabilir cihazlar için cazip bir seçenek haline gelmiştir. Bu kitap bölümü yapısal süperkapasitörlerin, geliştirilmiş elektrokimyasal ve mekanik özelliklere sahip elektrotları, elektrolitleri ve ayırıcıları hakkında genel bir bakış açısı sunmaktadır.

## 1. Giriş

Elektrik enerjisi depolama cihazlarına olan talep, genişleyen yeşil enerji sektörü, elektronik ve elektrikli araç endüstrisinin hızlı gelişimi ile son yıllarda önemli ölçüde artmıştır [1]. Bununla birlikte elektrikli araçlar, hava taşıtları ve yapısal malzemelerde menzil ve çalışma süresini arttırmak için daha fazla

- 1 Doktora Öğr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Üni., merveunal@uludag.edu.tr, 0000-0003-2208-181X
- 2 Doktora Öğr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Üni., cozada@uludag.edu.tr, 0000-0003-1503-1232
- 3 Dr. Öğr. Üyesi, UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Üni., behiye@uludag.edu.tr
- 4 Prof. Dr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Üni., myazici@uludag.edu.tr, 0000-0002-8720-7594

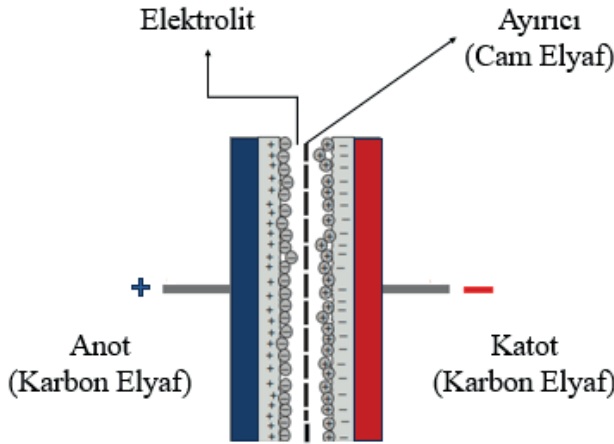
bataryaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum, yük taşıma kapasitesine katkıda bulunmayan [2] ağırlık artışlarına neden olmaktadır [3]. Bu bağlamda ağırlıkta iyileşme sağlayan çok fonksiyonlu hibrit kompozitler, son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. “Hibrit kompozitler” terimi iki veya daha fazla türde takviye elyafı içeren yük taşıyıcı yapısal kompozitleri tanımlamaktadır [4]. Ancak, karbon nanotüp ve grafen gibi nano yapıdaki katkıların geliştirilmesi hibrit kompozitlerin kapsamını büyük ölçüde genişletmiş ve elektriksel ve termal özellikler gibi yapısal olmayan fonksiyonları da mümkün kılmıştır [5]. Yapısal fonksiyonların ve yapısal olmayan fonksiyonların birbiri ile entegrasyonu ile son on yılda hibrit kompozit araştırmalarında çok önemli gelişmeler kaydedilmiştir. İlgili araştırmacıların sürekli elyaflar kullanarak sert, mukavim ve hafif yapısal kompozitler ile enerji depolama sistemini birleştirme çalışmaları yapısal enerji depolama kompozitlerinin oluşumunu sağlamıştır [6]. Yüksek mekanik rijitlik/mukavemet ve yeterli enerji depolama kapasitesini aynı anda sağlayabilen yapısal enerji depolama kompozit cihazları, elektrikli araçlar ve hava araçları da dahil olmak üzere birçok yapısal uygulama için ağırlık azalması ve hacim kazanımı ile birlikte sürdürülebilirlik stratejisi sunmaktadır [3,7]. Şekil 1’de gösterildiği gibi yapısal enerji depolama kompozitleri; yapısal dielektrik kapasitörler, yapısal piller, yapısal yakıt hücreleri ve yapısal süperkapasitörler olmak üzere çeşitli enerji depolama cihazlarını kapsamaktadır. Bu kitap bölümünün ana konusunu yapısal süperkapasitörler oluşturmaktadır.



Şekil 1: Çok fonksiyonlu hibrit kompozitlerin sınıflandırılması [6].

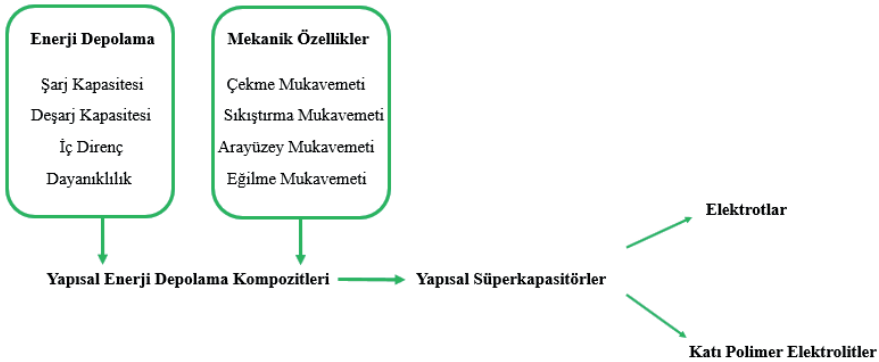
## 2. Yapısal Süperkapasitörler

Süperkapasitörler geleneksel bataryalara göre daha yüksek güç yoğunluğu, daha uzun çevrim ömrü ve daha iyi tersinirlik ve geleneksel kapasitörlere göre daha hızlı şarj/deşarj döngüsü gibi çeşitli avantajlar sunan bir enerji depolama cihazıdır [8–12]. Süperkapasitörlerde enerji depolama, elektrot/elektrolit arayüzünde elektrostatik yük birikimine dayanır. Geleneksel olarak bir membranla ayrılmış ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip bir sıvı elektrolitin içine gömülmüş gözenekli karbon yapıda iki elektrottan oluşan bir sandviç yapıda gerçekleştirilir. Süperkapasitörler enerji depolama yöntemlerine göre elektriksel çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç kategoriye ayrılır [11]. EDLC'lerde Şekil 2'de gösterildiği gibi, elektrotlar ve elektrolit arasındaki arayüzeyde iyon adsorpsiyonu yoluyla elektrik enerjisi depolanmaktadır [3]. Psödokapasitörler için yaygın kullanılan elektrot malzemeleri Nikel (Ni), Rutenyum (Ru) ve Manganez (Mn) gibi geçiş metal oksitleri ve polipirrol (PPy), polianilin (PANI) ve politiyofen (PTh) gibi iletken polimerlerdir [13–15]. Bu kapasitörlerde elektrik enerjisi, pillerin çalışma prensibine benzer şekilde elektrotların yüzeyindeki redoks reaksiyonu ile depolanır. Bu nedenle, şarj vedeşarj sürecinde iletken elektrotlarda kimyasal tükenmeler meydana gelebilmektedir. Bu durum psödokapasitörlerde elektrostatik enerji depolama sistemlerine kıyasla sınırlı bir kullanım ömrüne neden olmaktadır. Hibrit kapasitörlerde ise geleneksel bir EDLC'den daha yüksek enerji depolama, ancak bir bataryadan daha iyi güç sağlamak için hem bir elektroçift katmanlı elektrodu hem de psödokapasitif tipi elektrodu birleştirir [11]. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler ise iyonik olarak iletken ancak elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir [16]. Süperkapasitörlerin sahip olduğu özellikleri, süperkapasitörleri cazip bir enerji depolama seçeneği haline getirmekte ve optimizasyonlarıyla ilgili çok sayıda araştırma yapılmasını sağlamaktadır.



Şekil 2: Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin şematik gösterimi [1].

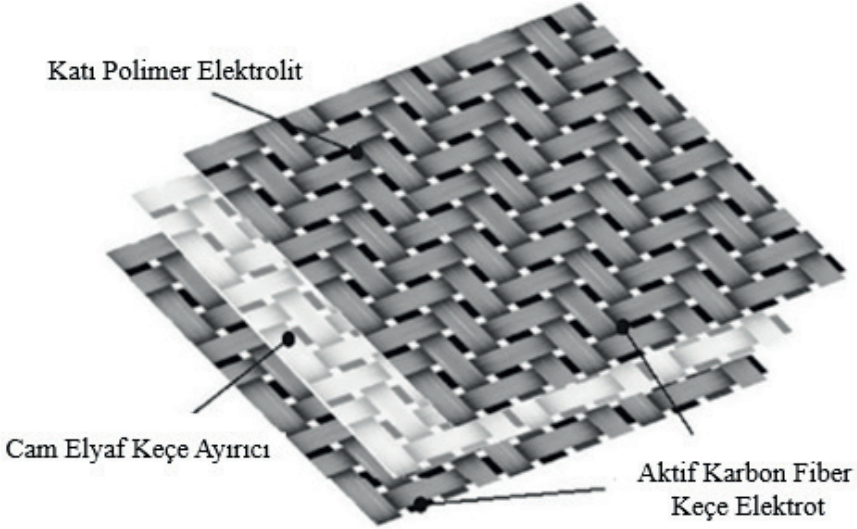
Son yıllarda, yapısal süperkapsitörler yeni bir süperkapsitör türü olarak ortaya çıkmıştır. Bu süperkapsitörler elektrik enerjisini depolarken aynı zamanda mekanik yükleri de taşıyabilmektedirler [1] (Şekil 3). Sahip oldukları üstün özellikler sayesinde yapısal süperkapsitörler; elektrikli araçlar, havacılık ve insansız hava araçları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler [8,17].



Şekil 3: Yapısal enerji depolama kompozitlerinin çok fonksiyonelliği [18].

Tipik olarak yapısal süperkapsitörler Şekil 4'te gösterildiği gibi yapısal karbon esaslı elektrotlardan, ayırıcı olarak bir cam elyaftan (GF) ve yüksek mekanik mukavemete sahip katı hal polimer elektrolitinden (SPE) oluşur. Yapısal elektrolitlerdeki iyonların hareketi, iletken elektrotların her iki tarafına voltaj uygulanarak başlatılır ve elektrik alanının oluşmasına neden olur [16].

Bir süre sonra enerji, elektrot ile elektrolit arasındaki arayüzde iyonların çift katman şeklinde birikmesiyle depolanır. Yapısal elektrotların yüksek enerji depolama kapasitesine ve iyi mekanik özelliklere sahip olması gerekir. Bu elektrotların üretiminde karbon elyaf (CF), karbonun hem elektrotlar için hem de yüksek performanslı yapısal takviye olarak yaygın bir şekilde kullanılması nedeniyle cazip bir başlangıç noktasıdır [2]. Bununla birlikte, karbon nanotüp(CNT) ve karbon aerojel (CAG) yapısal süperkapasitörler için kullanılan ana elektrot malzemeleridir [19]. Yapısal elektrolitler, iyonik hareketi oluşturarak katı ve sert yapısıyla mekanik destek de sağlar. Polimerler hem yapısal matris hem de elektrolit olarak kullanılabilir. Ancak her iki özelliği aynı anda gerçekleştirebilmek için dikkatli bir tasarım gereklidir [2]. Yapısal elektrolitler temel olarak matris polimerlerden, iyonik sıvılardan (IL) ve lityum tuzlarından oluşmaktadır [19].



Şekil 4: Yapısal süperkapasitörün şematik gösterimi [2].

### 3. Yapısal Süperkapasitör Elektrotları

Elektrot malzemeleri yapısal süperkapasitörlerde kritik öneme sahiptir. Süperkapasitörün yük depolama kapasitesini tanımlamaktadır. Bu kapasite elektrot malzemesinin porozitesine, özgül yüzey alanına ve dış etkenlere karşı gösterdiği yüksek kararlılığa bağlıdır. Yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmak için yüzey alanının geniş olması beklenmektedir. Bu durum yüzeyde iyonların depolanmasını arttıracığı için Helmholtz çift katman yapısını olumlu yönde etkilemektedir.

Karbon bazlı elektrotların enerji depolama uygulamalarında kullanılmasını uygun kılan başlıca özellikleri; düşük maliyetleri, geniş yüzey alanları, kontrollü gözenek yapıları, yüksek iletkenlikleri, yüksek sıcaklık kararlılıkları ve kompozit malzemelerle uyumluluklarıdır. Ayrıca bu malzemeler iyi bir korozyon direnci sergilerler. Yüzey alanı ve elektrot malzemesinin gözenek boyutu, spesifik kapasitansı etkileyen en önemli faktörlerdir.

Aktif karbon, karbon nanotüpler (CNT) ve grafen gibi karbon bazlı malzemeler normalde EDLC'lerde çalışma elektrotları olarak kullanılır. Diğer aktif karbon formlarıyla karşılaştırıldığında, CNT'ler daha yüksek iletkenliğe sahiptir ve bu da yüksek güç yoğunluklarına katkıda bulunur. Karbon bazlı elektrotlar, kısmen çeşitli özelliklerini iyileştirmek için çok çeşitli yöntemlerin mevcut olması nedeniyle giderek daha popüler hale gelmektedir. Karbonun işlevselleştirilmesinin yanı sıra karbona kusurların eklenmesi ve kompozit elektrotlar yapmak için redoks-aktif malzemelerle birlikte kullanılmaları, bir süperkapasitörün performansını artırmaktadır.

### 3.1. Karbon Elyaf

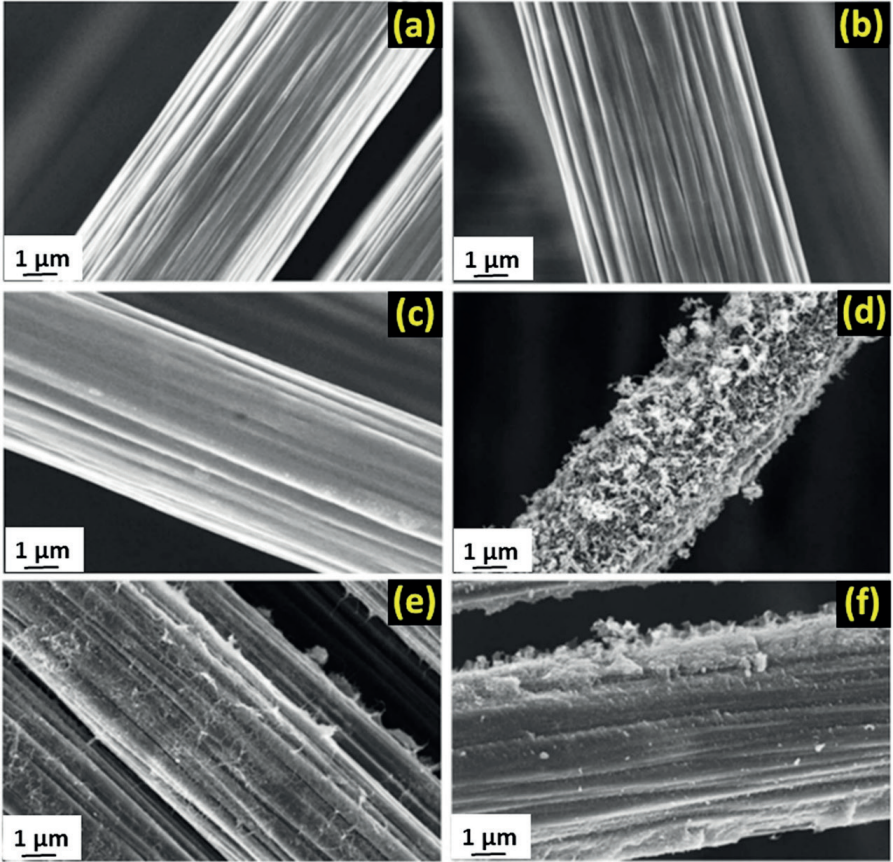
Karbon elyaf, çekme mukavemeti, basma mukavemeti, delaminasyon direnci ve çok iyi elektrik iletkenliği gibi olağanüstü mekanik özellikleri olduğu için mükemmel bir yapısal süperkapasitör elektrot malzemesidir. Karbon elyaf elektrot yüksek erişilebilir yüzey alanına, elektrokimyasal stabiliteye ve mekanik esnekliğe sahiptir. Bununla birlikte, aktif karbonlar, CNT'ler, grafen ve karbon aerogeller gibi diğer karbon bazlı malzemelerle karşılaştırıldığında, karbon elyaf yapısal elektrotlar düşük spesifik yüzey alanları ( $0,2 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) nedeniyle daha düşük spesifik kapasitans ( $11 \text{ mF/g}$ ) göstermektedir [20]. Bozulmamış karbon elyaf pürüzsüz bir yüzeye ve kimyasal inertliğe sahiptir, bu da elektrolit iyonları ile arayüzey etkileşimi için düşük aktiviteye neden olur. Bozulmamış karbon elyaf genellikle şarj-deşarj işleminde çok düşük elektriksel çift katman kapasitansı gösterir.

Karbon elyaf üzerine uygulanan fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal aktivasyon işlemleri sayesinde fonksiyonel gruplar eklenebilmektedir. Bu fonksiyonel gruplar sayesinde karbon elyafların ıslanabilirliği elektrokimyasal performansının geliştirilmesi sağlanmaktadır [21]. Hidroksil ve karbonil gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar elektrokimyasal performans üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle, istenen fonksiyonel gruplara sahip iyi tasarlanmış karbon elektrot, süper kapasitör uygulamaları için uygulanabilir ve bu da elektrokimyasal aktiviteyi ve kapasitansı etkili bir şekilde artırabilir. Ayrıca, morfoloji ve mikroyapı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir.



Karbon elyafların farklı asitler, bazlar ve yüzey aktif maddeler ile yüzey modifikasyonu sağlanmaktadır. Özellikle, çok güçlü asitler veya bazlar elyaf kalitesini bozabilir ve kompozitlerin zayıf mekanik özelliklerine neden olabilir. Bu nedenle, kullanılan modifiye edici maddenin hacmini dikkatli bir şekilde seçmek ve ayarlamak önemlidir. Daha önceki araştırmalar potasyum hidroksit (KOH) ile işlemin mekanik özelliklerden ödün vermeden karbon elyafların yüzey alanını arttırdığını göstermiştir. Bununla birlikte, oksijen plazma ve büyük darbeli elektron ışını teknikleri de bulunmaktadır. Bunlar yüzey alanını ve matris arayüzeyinin yapışmayı iyileştirebilen tahribatsız yöntemlerdir.

Şekil 5, farklı yüzey işlemlerinden sonra karbon elyaf elektrotlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerini göstermektedir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanındaki ve özgül kapasitansındaki değişiklikler Tablo 1’de sunulmuştur.



Şekil 5 a) Karbon elyaf, b) Isıl işlem CF, c) KOH işlemlenmiş CF, d) CNT graft, e) CNT kaplama, f) Karbon aerjel modifiyeli CF SEM görüntüleri [22].

*Tablo 1. CF/GF/CF kompozitinde farklı işlemlerle muamele edilen CF'lerin BET yüzey alanı ve özgül kapasitansı (3 M potasyum klorür (KCl) elektrolitinde 5 mV s-1 tarama hızında -0,2 ila 0,2 V arasında elde edilen döngüsel voltametri verilerinden hesaplanmıştır) [22].*

Sıra	Karbon Elyaf Örnekler	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Özgül Kapasitans (F/g)
1	Karbon Elyaf (CF)	0,035	0,057
2	Isıl işlem CF	0,068	1,453
3	KOH işlemleri CF	37,263	29,451
4	CNT kaplama	38,562	27,291
5	CF üzerinde CNT	41,027	30,783
6	Karbon aerojel modifikasyonu	165,252	156,462

### 3.2. Karbon Nanotüp

Benzersiz gözenek yapıları, olağanüstü elektriksel özellikleri ve iyi mekanik ve termal dayanıklılıkları nedeniyle, tek boyutlu (“quasi 1D”) karbon nanotüpler son yıllarda süperkapasitör uygulamaları için büyük ilgi görmüştür. Karbon nanotüpler sırasıyla tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT’ler), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWCNT’ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler MWCNT’ler olarak üçe ayrılmaktadır [23]. Yüksek elektrik iletkenlikleri ve kolay erişilebilir yüzey alanları tek duvarlı karbon nanotüpün [(SWCNT) > 1600 m<sup>2</sup> /g], çok duvarlı karbon nanotüpten [(MWCNT) > 430 m<sup>2</sup> /g]] daha fazla olması [6] nedeniyle yüksek güçlü elektrot malzemeleri için uygundur. Ayrıca, karbon nanotüpler boru şeklindeki ağ ve yüksek mekanik esneklik nedeniyle aktif malzemeler için ideal takviyeler oluşturmaktadır.

### 3.3. Karbon Aerojel

Eşsiz üç boyutlu kafes yapısı, geniş spesifik yüzey alanı, düşük yoğunluğu ve mükemmel elektrik iletkenliği ile karbon aerojel, süper kapasitörler için ideal bir elektrot malzemesi olarak kabul edilir. Geleneksel karbon aerogeller fenolik reçineler, poliamidler ve poliüretanlar gibi polimerlerden elde edilir ve genellikle sol-jel, çözücü değişimi, süperkritik kurutma ve karbonizasyon süreçleriyle hazırlanır [24]. Karbon aerogellerin spesifik yüzey alanı 400-800 m<sup>2</sup> /g aralığındadır [25]. Mekanik özellikleri nispeten zayıf olduğundan, karbon aerogeller doğrudan yapısal uygulama için uygun değildir. Bu süreçler yüksek enerji tüketimine ve düşük verime sahip olma eğilimindedir ve bu



da çeşitli çevre kirliliği sorunlarına yol açabilir. Biyokütleden karbon aerojel elektrot malzemelerinin hazırlanması, uygun maliyet etkinliğinin yanı sıra yeşil ve sürdürülebilir kalkınma için elverişlidir. Mevcut biyokütle karbon aerojel elektrotları, alg, bambu, şeker kamışı, odun, mısır samanı, muz vb. türetilen biyokütle polisakkaritlerine ve proteinlerine dayanmaktadır. Biyokütlenin doğal yapısı ile karbon aerojellerin hazırlanması benzersiz avantajlara sahip olmaktadır.

#### 4. Yapısal Elektrolitler

Yapısal elektrolitler cihaz performansı için kritik öneme sahiptir ve yapısal süperkapasitör teknolojisinin en zorlu yönlerinden biridir [26]. Çünkü yüksek iyonik iletkenlik esnek bir yapı gerektirirken, iyi mekanik özellikler ise polimer zincirlerinin sertliğini gerektirir. Yapısal elektrolitler; elektrotlara iyon taşımalarını sağlayan, diğer bileşenlerle kimyasal olarak uyumlu, işlenebilir, ölçeklenebilir ve arayüzlerinde iyi bir mekanik bağa ihtiyaç duyan yapılardır [27]. Bu elektrolitlerin etkili olabilmesi için 0,1 ila 1 GPa arasında bir sıkıştırma ve kesme sertliği sağlayabilmesi ve ortalama 1 mS/cm mertebesinde bir iyon iletkenliğini gerçekleştirmesi gerekir [3,26,28]. Yapısal süperkapasitörlerde sıklıkla kullanılan katı elektrolitler, bir tuzun polimer matris içine dağıldığı tek fazlı elektrolitlerdir. Bu elektrolitlerin avantajları, herhangi bir uçucu veya yanıcı bileşiğin olmaması ve iyi mekanik özelliklere sahip olmasıdır [3]. Epoksi reçine ve vinil esterler gibi yüksek performanslı kompozitler en yaygın kullanılan yapısal polimer matrisleridir. Bu bağlamda, bu matrislerin modifikasyonları da yapısal elektrolitlerin temelini oluşturmaktadır [27]. Literatürde yapılan çalışmada [29], iyon taşınımını arttırmak için matrisine lityum iyon tuzu katılarak elektrolit oluşturulmuştur. Elde edilen elektrolitin  $1.7 \times 10^{-3}$  mS/cm iyonik iletkenlik değerine ve 15 MPa sıkıştırma sertliğine sahip olduğu görülmüştür. İyonik iletkenlik ve mekanik davranışları optimize edilen bir başka çalışmada [30] ise,  $1.6 \times 10^{-5}$  mS/cm iyonik iletkenliğe ve 560 MPa sıkıştırma sertliğine sahip katı elektrolitler bildirilmiştir. Polimerlere iyonik sıvıların ve batarya elektrolitlerinin eklenmesi, yapısal ve iyonik taşıma fazlarının iç içe geçtiği bir ağ sağlayarak daha umut vericidir. İyonik sıvılar, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında erimiş, yüksek iletkenliğe sahip tuzlardır [31]. Bu özelliklerinden dolayı, ideal sıvı elektrolitlerden farklı özellikler gösterirler. Literatürde katı elektrolitlerde en sık rapor edilen çalışmalar [32–35], epoksi matrisi ve iyonik sıvılardan oluşmaktadır. Bu elektrolitlerde, yüksek viskoziteli iyonik sıvı termal kararlılık ve iyonik iletken özelliği sağlarken [36], epoksi matrisi ise mekanik özelliklerin yanında kimyasal ve termal kararlılık [34] sağlar. Literatürde yapılan bir çalışmada [37], epoksi reçine

ve Etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid (EMIM-TFSI) iyonik sıvısı ve lityum bis(triflorometan) sülfonimid (LiTFSI) tuzundan oluşan bir polimer elektrolit Şekil 6'da gösterildiği gibi geliştirilmiştir. Bu elektrolitin maksimum iyonik iletkenliği  $8 \times 10^{-3}$  S/cm ve Young modülü 0,18 GPa olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada [31] ise trimetilamonyum bis(triflorometansülfonil)imid iyonik sıvısı kullanarak hazırlanan epoksi esaslı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerlerinin  $1 \times 10^{-3}$  S/cm'ten yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, katı elektrolitlerde mekanik özelliklerin ve iyonik iletkenliğin optimum koşullarda beraber sağlanması güçlük oluşturmaktadır. Bu durumda, matris ve iyonik sıvı (IL) fazların oranları kontrol edilerek, mekanik ve elektrokimyasal performans arasındaki denge ayarlanabilir [27].



Şekil 6: Epoksi reçine/iyonik sıvı esaslı katı polimer elektrolitlerin üretim prosedürü şematik gösterimi [37].

Polimer matrisinin yüksek kristalinitesinin katı polimer elektrolitlerde iyon taşınmasına zarar verildiği yapılan bir çalışmada rapor edilmiştir [38]. Bu nedenle, matris yapıya  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi inorganik katkı maddelerinin eklenmesi polimerin kristallliğini azalmak için etkili bir yaklaşım olduğu bildirilmiştir [6,39]. Bu yaklaşım katı polimer elektrolit çalışmalarında ilgi görmüştür [40–42]. Dolgu maddelerinin boyutu ve yüzey alanı ile bunların polimer elektrolit içindeki dağılımı, katı polimer elektrolitlerin hem iyonik iletkenliğini hem de elastik modülünü etkileyen başlıca faktörlerdir [43,44]. Literatürde gerçekleştirilen bir çalışmada [41],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inorganik katkı maddesi epoksi reçine/iyonik sıvı/lityum tuzu sistemine dahil edilmiş ve Young modülü 1 GPa ve iyonik iletkenliği  $0.29 \text{ mS cm}^{-1}$  olan bir katı polimer elektrolit geliştirilmiştir. Diğer bir çalışmada [40] ise, PEGDGE/iyonik sıvı elektrolitine mezogözenekli  $\text{SiO}_2$  katkısının eklenmesi ile

sıkıştırma mukavemeti ve iyonik iletkenliğinde artış görülmüştür. Ağırlıkça %7.5 SiO<sub>2</sub> mezogözenekli polimer elektrolitin iyonik iletkenliği 0.29 mS cm<sup>-1</sup> ve Young modülünün 21.9 MPa'ya ulaştığı bildirilmiştir. Elde edilen bu değerler, SiO<sub>2</sub> katkısı içermeyen elektrolite göre iyonik iletkenliğinin arttığı, mekanik özelliğinin ise iyileştiği görülmüştür.

## 5. Ayırıcılar

Geleneksel enerji depolama cihazlarında, iyonların geçmesine izin veren, pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki elektron geçişini önleyen gözenekli bir ayırıcı kullanılır [45,46]. İdeal bir separatör iyi elektrik yalıtımına, yüksek gözenekliliğe, iyon taşıma mesafesini ve ağırlığını en aza indirmek için düşük kalınlığa ve iyi mekanik stabiliteye sahip olmalıdır [6]. Gözenekli polipropilen ve selüloz membranlar genellikle ticari enerji depolama cihazlarında ayırıcı olarak kullanılır [47,48], ancak zayıf mekanik mukavemetleri ve katı polimer reçine elektrolitlere zayıf yapışmaları nedeniyle yapısal süperkapasitörler için uygun seçim değildir. Literatürde yapılan bir çalışmada [49] gelişmiş iyonik iletkenliğe ve gözenekli polipropilen membran ve selüloz ayırıcıya kıyasla %80 daha fazla gözenekli poli(viniliden florür) esaslı bir ayırıcı geliştirilmiştir. Bu ayırıcının yapısal uygulamalarda kullanılması için mekanik özellikleri açısından optimizasyon çalışmaları yapılması gereklidir. Yapısal süperkapasitörler ayırıcısı olarak iyi yalıtıma sahip olan cam elyaf kumaş, mükemmel bir seçimdir. Dokuma kumaş yapısı sayesinde, cam elyaf kumaş birden fazla iyon değişim kanalı sağlayabilir ve yalıtkan yapısı pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki kısa devreyi önleyebilir [18]. Ayrıca elektrolitin yapısına nüfuz etmesine izin veren cam elyaf kumaş, iyi ıslanabilirlik sağlayarak ve reçine ile uygun bir bağlanma gösterir. Bu da önemli stres yüklemesine ve delaminasyonlara dayanabilmesine olanak sağlar [2,16]. Bununla birlikte, cam elyaf kumaşın en büyük dezavantajı, kumaşın her katmanının kalınlığının geleneksel ayırıcılara kıyasla nispeten büyük olması ve bu da iyon taşıma mesafesini artırmasıdır. Fakat genel performansı göz önüne alındığında, cam elyaf kumaş hala birçok yapısal süperkapasitörlerde ayırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

## 6. Sonuç

Bu kitap bölümünde elektrikli araçlarda, taşınabilir elektroniklerde ve insansız hava araçlarına yönelik enerji depolama cihazlarında yaygın olarak kullanılacak çok fonksiyonel yapısal süperkapasitörlerin genel perspektifte bir anlatımı yapılmıştır. Çok fonksiyonelliğe sahip yapısal enerji depolama sistemleri, ilgili uygulamaların geleceği için umut vaat etmektedir. Bu enerji sistemleri, atomlar ve moleküller gibi maddi elemanların hem yük taşıma

hem de enerji işlevi göstermesi ile kütle verimliliği için önemlidir [50]. Yapısal süperkapasitörlerde diğer yapısal enerji depolama sistemlerinden farklı olarak, enerji performansı gösterilirken yapısal bütünlüğü korumak daha basit olduğu için dikkat çekmektedir. Yapısal süperkapasitörlerin fonksiyonel özelliklerinin, geleneksel süperkapasitörlerin veya elyaf takviyeli polimer kompozitlerinin son teknoloji performansına ulaşılmasına gerek olmadığı değerlendirilmiştir [51]. Kütle sisteminden tasarruf edilmesi ve enerji verimliliğinin artırılması, iki işlevin uygun bir şekilde dengelenmesiyle elde edilebilmektedir. Ayrıca, verimli bir yapısal süperkapasitörün polimerik elektrolitinde mekanik özelliklerin ve iyonik iletkenliğin birlikte sağlanması oldukça önemlidir. Elektrolit kısmında her iki özelliğin beraber sağlanması zorlu bir iştir çünkü polimer yapısının sertliğinin artırılması, iyon taşınmasını kesintiye uğratarak iyonik iletkenliği azaltma eğilimindedir [9]. Bu bağlamda, yeni malzeme geliştirilmesi ve tasarım ile yapısal süperkapasitörlerin hem elektrokimyasal enerji depolama hem de mekanik performanslarını arttırmak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Geliştirilen yapısal süperkapasitörlerin pratik uygulamalar için kolay üretilebilir ve maliyet açısından da verimli olması istenmektedir.

### **Teşekkür**

Bu çalışma, Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenen FOA-2022-1146 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, Bursa Uludağ Üniversitesi BAP birimine verdiği destekten dolayı teşekkür etmektedir.

## Referanslar

- [1] Wu KJ, Young W Bin, Young C. Structural supercapacitors: A mini-review of their fabrication, mechanical & electrochemical properties. *J Energy Storage* 2023;72:108358. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108358>.
- [2] Shirshova N, Qian H, Shaffer MSP, Steinke JHG, Greenhalgh ES, Curtis PT, et al. Structural composite supercapacitors. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;46:96–107. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.10.007>.
- [3] Greenhalgh ES, Nguyen S, Valkova M, Shirshova N, Shaffer MSP, Kucernak ARJ. A critical review of structural supercapacitors and outlook on future research challenges. *Compos Sci Technol* 2023;235:109968. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.109968>.
- [4] Chou TW. Microstructural design of fiber composites. *NASA STI/Recon Tech Rep A* 1992;92:50452.
- [5] Sun J, Gargitter V, Pei S, Wang T, Yan Y, Advani SG, et al. Mechanical and electrochemical performance of hybrid laminated structural composites with carbon fiber/ solid electrolyte supercapacitor interleaves. *Compos Sci Technol* 2020;196:108234. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108234>.
- [6] Xu Y, Lu W, Xu G, Chou TW. Structural supercapacitor composites: A review. *Compos Sci Technol* 2021;204:108636. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108636>.
- [7] Reece R, Lekakou C, Smith PA. A High-Performance Structural Supercapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:25683–92. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23427>.
- [8] Deka, Biplob K., Ankita Hazarika, Jisoo Kim Y-BP and HWP. Recent development and challenges of multifunctional structural supercapacitors for automotive industries. *Int J Energy Res* 2017;41:1397–411. <https://doi.org/10.1002/cr>.
- [9] Qian H, Kucernak AR, Greenhalgh ES, Bismarck A, Shaffer MSP. Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified high performance carbon fiber fabric. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:6113–22. <https://doi.org/10.1021/am400947j>.
- [10] Senokos E, Ou Y, Torres JJ, Sket F, González C, Marcilla R, et al. Energy storage in structural composites by introducing CNT fiber/polymer electrolyte interleaves. *Sci Rep* 2018;8:1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21829-5>.
- [11] Özada, Ç., Ünal, M., & Yazıcı, M. (2023). Süperkapasitör: Temelleri ve malzemeleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(2), 1315-1332. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1141220>

- [12] Zhang J, Shu D, Zhang T, Chen H, Zhao H, Wang Y, et al. Capacitive properties of PANI/MnO<sub>2</sub> synthesized via simultaneous-oxidation route. *J Alloys Compd* 2012;532:1–9.
- [13] Sawangphruk M, Limtrakul J. Effects of pore diameters on the pseudo-capacitive property of three-dimensionally ordered macroporous manganese oxide electrodes. *Mater Lett* 2012;68:230–3.
- [14] Zhu X. Recent advances of transition metal oxides and chalcogenides in pseudo-capacitors and hybrid capacitors: A review of structures, synthetic strategies, and mechanism studies. *J Energy Storage* 2022;49:104148. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104148>.
- [15] Kumar Y, Rawal S, Joshi B, Hashmi SA. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. *J Solid State Electrochem* 2019;23:667–92. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4160-3>.
- [16] Chan KY, Jia B, Lin H, Hameed N, Lee JH, Lau KT. A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage. *Compos Struct* 2018;188:126–42. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.072>.
- [17] Wang Y, Qiao X, Zhang C, Zhou X. Development of structural supercapacitors with epoxy based adhesive polymer electrolyte. *J Energy Storage* 2019;26:100968. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100968>.
- [18] Zhou H, Li H, Li L, Liu T, Chen G, Zhu Y, et al. Structural composite energy storage devices — a review. *Mater Today Energy* 2022;24:100924. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100924>.
- [19] Xu C, Zhang D. Multifunctional structural supercapacitor based on cement/PVA-KOH composite and graphene. *J Compos Mater* 2021;55:1359–69. <https://doi.org/10.1177/0021998320969852>.
- [20] Basha SI, Shah SS, Ahmad S, Maslehuddin M, Al-Zahrani MM, Aziz MA. Construction Building Materials as a Potential for Structural Supercapacitor Applications. *Chem Rec* 2022;22. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200134>.
- [21] Xie Y. Electrochemical and Hydrothermal Activation of Carbon Fiber Supercapacitor Electrode. *Fibers Polym* 2022;23:10–7. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0059-1>.
- [22] Shirshova N, Qian H, Houllé M, Steinke JHG, Kucernak ARJ, Fontana QPV, et al. Multifunctional structural energy storage composite supercapacitors. *Faraday Discuss* 2014;172:81–103. <https://doi.org/10.1039/c4fd00055b>.
- [23] Oyedotun KO, Ighalo JO, Amaku JF, Olisah C, Adeola AO, Iwuozor KO, et al. Advances in Supercapacitor Development: Materials, Processes, and Applications. *J Electron Mater* 2023;52:96–129. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09987-9>.



- [24] Hu J, Zhao C, Si Y, Hong C, Xing Y, Wang Y, et al. Preparation of ultra-fine microporous nitrogen self-doped chitosan (CS) carbon aerogel based on a Zn-Zn system for high-performance supercapacitors. *Appl Surf Sci* 2023;637:157910. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157910>.
- [25] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J Non Cryst Solids* 1998;225:74–80. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00011-8).
- [26] Wendong Q, Dent J, Arrighi V, Cavalcanti L, Shaffer MSP, Shirshova N. Biphasic epoxy-ionic liquid structural electrolytes: minimising feature size through cure cycle and multifunctional block-copolymer addition. *Multifunct Mater* 2021;4:35003.
- [27] Ishfaq A, Nguyen SN, Greenhalgh ES, Shaffer MSP, Kucernak ARJ, Asp LE, et al. Multifunctional design, feasibility and requirements for structural power composites in future electric air taxis. *J Compos Mater* 2023;57:817–28. <https://doi.org/10.1177/00219983221132621>.
- [28] Danzi F, Salgado RM, Oliveira JE, Arteiro A, Camanho PP, Braga MH. Structural batteries: A review. *Molecules* 2021;26. <https://doi.org/10.3390/molecules26082203>.
- [29] Snyder JE, Carter RH, Wetzel ED. Electrochemical and Mechanical Behavior in Mechanically Robust Solid Polymer Electrolytes for Use in Multifunctional Structural Batteries. *Chem Mater* 2007;19:3793–801. <https://doi.org/10.1021/cm070213o>.
- [30] Snyder JE, Wetzel ED, Watson CM. Improving multifunctional behavior in structural electrolytes through copolymerization of structure- and conductivity-promoting monomers. *Polymer (Guildf)* 2009;50:4906–16. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.050>.
- [31] Matsumoto K, Endo T. Synthesis of Ion Conductive Networked Polymers Based on an Ionic Liquid Epoxide Having a Quaternary Ammonium Salt Structure. *Macromolecules* 2009;42:4580–4. <https://doi.org/10.1021/ma900508q>.
- [32] Javaid A, Ho KKC, Bismarck A, Steinke JHG, Shaffer MSP, Greenhalgh ES. Carbon fibre-reinforced poly(ethylene glycol) diglycidylether based multifunctional structural supercapacitor composites for electrical energy storage applications. *J Compos Mater* 2016;50:2155–63. <https://doi.org/10.1177/0021998315602324>.
- [33] Cho BS, Choi J, Kim KY. Preparation and properties of solid polymer electrolyte based on imidazolium-based ionic liquids for structural capacitors. *Fibers Polym* 2017;18:1452–8. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-7266-9>.
- [34] Westover AS, Baer B, Bello BH, Sun H, Oakes L, Bellan LM, et al. Multifunctional high strength and high energy epoxy composite structur-

- al supercapacitors with wet-dry operational stability. *J Mater Chem A* 2015;3:20097–102. <https://doi.org/10.1039/c5ta05922d>.
- [35] Muralidharan N, Teblum E, Westover AS, Schauben D, Itzhak A, Muallem M, et al. Carbon Nanotube Reinforced Structural Composite Supercapacitor. *Sci Rep* 2018;8:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34963-x>.
- [36] Shirshova N, Johansson P, Marczewski MJ, Kot E, Ensling D, Bismarck A, et al. Polymerised high internal phase ionic liquid-in-oil emulsions as potential separators for lithium ion batteries. *J Mater Chem A* 2013;1:9612–9. <https://doi.org/10.1039/c3ta10856b>.
- [37] Shirshova N, Bismarck A, Carreyette S, Fontana QP V, Greenhalgh ES, Jacobsson P, et al. Structural supercapacitor electrolytes based on bicontinuous ionic liquid–epoxy resin systems. *J Mater Chem A* 2013;1:15300–9. <https://doi.org/10.1039/C3TA13163G>.
- [38] Cheng S, Smith DM, Li CY. How Does Nanoscale Crystalline Structure Affect Ion Transport in-SI. *Macromolecules* 2014;120:2–6.
- [39] Matkovska L, Iurzhenko M, Mamunya Y, Tkachenko I, Demchenko V, Synyuk V, et al. Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. *Nanoscale Res Lett* 2017;12:1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2195-5>.
- [40] Javaid A, Ho KKC, Bismarck A, Steinke JHG, Shaffer MSP, Greenhalgh ES. Improving the multifunctional behaviour of structural supercapacitors by incorporating chemically activated carbon fibres and mesoporous silica particles as reinforcement. *J Compos Mater* 2018;52:3085–97. <https://doi.org/10.1177/0021998318761216>.
- [41] Kwon SJ, Kim T, Jung BM, Lee SB, Choi UH. Multifunctional Epoxy-Based Solid Polymer Electrolytes for Solid-State Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10:35108–17. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11016>.
- [42] Li S, Jiang H, Tang T, Nie Y, Zhang Z, Zhou Q. Improved electrochemical and mechanical performance of epoxy-based electrolytes doped with mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Mater Chem Phys* 2018;205:23–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.075>.
- [43] Kumar B, Rodrigues SJ, Scanlon LG. Ionic Conductivity of Polymer-Ceramic Composites. *J Electrochem Soc* 2001;148:A1191. <https://doi.org/10.1149/1.1403729>.
- [44] Zhang H (Henry), Maitra P, Wunder SL. Preparation and characterization of composite electrolytes based on PEO(375)-grafted fumed silica. *Solid State Ionics* 2008;178:1975–83. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.021>.

- [45] Verma KD, Sinha P, Banerjee S, Kar KK, Ghorai MK. Characteristics of separator materials for supercapacitors. *Handb Nanocomposite Supercapacitor Mater I Charact* 2020;315–26.
- [46] Zhou X, Wang Y, Zhang C, Qiao X. Supercapacitor Technology: Materials. *Process Archit* 2019;61:45–94.
- [47] SUN X-Z, Zhang X, Huang B, MA YW. Effects of separator on the electrochemical performance of electrical double-layer capacitor and hybrid battery-supercapacitor. *Acta Physico-Chimica Sin* 2014;30:485–91.
- [48] Nair JR, Chiappone A, Gerbaldi C, Ijeri VS, Zeno E, Bongiovanni R, et al. Novel cellulose reinforcement for polymer electrolyte membranes with outstanding mechanical properties. *Electrochim Acta* 2011;57:104–11.
- [49] Karabelli D, Lepretre J-C, Alloin F, Sanchez J-Y. Poly(vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors. *Electrochim Acta* 2011;57:98–103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.033>.
- [50] Wetzel ED, Brien DJO, Snyder JE, Carter RH, South JT. Multifunctional Structural Power and Energy Composites for U.S Army Applications. *Multifunct Struct / Integr Sensors Antennas* 2006:2–14.
- [51] Snyder JE, Wong EL, Hubbard CW. Evaluation of Commercially Available Carbon Fibers, Fabrics, and Papers for Potential Use in Multifunctional Energy Storage Applications. *J Electrochem Soc* 2009;156:A215. <https://doi.org/10.1149/1.3065070>.

