



**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MEKATRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BİYOKÜTLE TEMELLİ YÜKSEK PERFORMANS
SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN
ÜRETİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YALÇIN ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Doç. Dr. Esra YILDIZ

NİSAN – 2024

YOZGAT

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MEKATRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİYOKÜTLE TEMELLİ YÜKSEK PERFORMANS
SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN
ÜRETİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YALÇIN ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Doç. Dr. Esra YILDIZ

Bu çalışma Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
(BAP) Koordinasyon Birimi ve TÜBİTAK tarafından FYL-2023-1140 /
123M029 kodu ile desteklenmiştir.

NİSAN– 2024

YOZGAT



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ONAY FORMU

T.C.

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Mekatronik Mühendisliği Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı öğrencisi Yalçın ÇELİK'in hazırladığı “**Biyokütle Temelli Yüksek Performans Süperkapasitör Elektrot Malzemelerinin Üretilmesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Araştırılması**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 29/04/2024 Pazartesi günü saat 09:30'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Esra YILDIZ (Danışman)

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Işıl GÜRTEN İNAL

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Cemil ALTIN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Ümit BUDAK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan eder, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğini beyan ederim.

Yalçın ÇELİK

29/04/2024

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezimde; ilk günden bu yana, çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesinde, teorik ve deneysel aşamalarında bana destek olan ve bilim insanı olarak özgün bakış açısı, hoşgörüsü, samimiyeti ve teşviki ile akademik ve insani değerler kazandıran danışman hocam Doç. Dr. Esra YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ankara Üniversitesi'nde gerçekleştirilen deneysel kısımlarda beni ekibine dahil eden ve her türlü imkanını seferber edip vakit ayıran ve tüm içtenliğiyle bilgi birikimini bizlere aktaran çok kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi İffet Işıl Gürten İNAL'a içten teşekkürlerimi sunarım. Isıl işlem uygulamalarında her zaman yardımcı olan ve emeğini esirgemeyen Uzman Elvan COŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmadan büyük bir özveriyle bugünlere gelmemi sağlayan, sınırsız sabır ve hoşgörülerini ile her koşulda destek olan aileme içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması;

Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi ve TÜBİTAK tarafından FYL-2023-1140 / 123M029 kodu ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Yozgat Bozok Üniversitesi ve TÜBİTAK yönetimine teşekkür ederim.

Yalçın ÇELİK

29/04/2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOKÜTLE TEMELLİ YÜKSEK PERFORMANS SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YALÇIN ÇELİK

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MEKATRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ESRA YILDIZ

Süperkapasitörler; hızlı şarj ve deşarj özellikleri olan ve yüksek güç yoğunluğuna sahip enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörde elektrotlar performansı etkileyen en önemli parçadır. Bu kapsamda tez çalışmasında sürdürülebilir, yenilenebilir, yerli ve temiz karbon kaynağı olarak biyokütleden üretilen elektrot malzemesi ile enerji depolama materyali geliştirilmesi amaçlandı. Kenevir biyokütlesinin önce pirolizi sonrasında KOH ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona azot, kükürt ve fosfor atomları ayrı ayrı katkılı. Bu şekilde yüzey fonksiyonel gruplarınca zengin olan aktif karbonlar elde edildi ve yüksek performans karbon olarak süperkapasitör enerji depolama uygulamalarına yönelik kullanılabilirliği araştırıldı. Elde edilen aktif karbon malzemelerin amorflaşma miktarı ve mikro yapısı X-ışınları kırınım difraktometresiyle (XRD), morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskopuyla (FE-ESEM), kimyasal bileşenleri enerji dağılım spektrometresiyle (EDS), yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazıyla ve FTIR spektroskopisiyle ise yapısal karakterizasyonu belirlendi. Üretilen süperkapasitörlerin performansları ise döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) analizleri ile ayrıntılı olarak test edildi. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal kapasitif performansının belirlenmesinde 6 M KOH sulu elektrolit çözeltisi kullanıldı. En yüksek elektrokimyasal performans azot katkılı aktif karbon kullanılarak hazırlanan süperkapasitörde 403 F/g olarak belirlendi. Kimyasal aktivasyon ve katkılama işlemlerinin yapılması ile amorf yapı geliştirilerek, enerji depolama kapasitesinin artırılması sağlandı. Bu nedenle ekonomik ve sürdürülebilir kenevir talaşından (atık biyokütle) elde edilen katkılı karbon elektrotların yüksek performanslı enerji depolama cihazlarında kullanılabileceği kanıtlandı.

2024, xii + 57 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Kenevir, Aktif karbon, Azot/kükürt/fosfor katkılama

ABSTRACT

MASTER THESIS

PRODUCTION OF BIOMASS BASED HIGH PERFORMANCE SUPERCAPACITOR ELECTRODE MATERIALS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

YALÇIN ÇELİK

YOZGAT BOZOK UNIVERSITY

GRADUATE EDUCATION INSTITUTE

DEPARTMENT OF MECHATRONICS ENGINEERING

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ESRA YILDIZ

Supercapacitors; They are energy storage devices with fast charging and discharging features and high power density. In the supercapacitor, electrodes are the most important part that affects performance. In this context, the aim of the thesis study was to develop energy storage material with electrode material produced from biomass as a sustainable, renewable, domestic and clean carbon source. Nitrogen, sulfur and phosphorus atoms were added separately to the activated carbon obtained by first pyrolysis of hemp biomass and then chemical activation with KOH. In this way, activated carbons rich in surface functional groups were obtained and their usability as high performance carbon for supercapacitor energy storage applications was investigated. The amorphization amount and microstructure of the obtained activated carbon materials were determined by Structural characterization was determined using a porosity measuring device and FTIR spectroscopy. The performances of the produced supercapacitors were tested in detail with cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge (GCD) analyses. 6 M KOH aqueous electrolyte solution was used to determine the electrochemical capacitive performance of supercapacitors. The highest electrochemical performance was determined as 403 F/g in supercapacitor prepared from nitrogen-doped activated carbon. It was observed that the amorphous structure was improved by chemical activation and doping processes and the energy storage capacity was increased. Therefore, it has been proven that doped carbon electrodes obtained from economical and sustainable hemp sawdust (waste biomass) can be used in high-performance energy storage devices.

2024, xii + 57 Pages

Keywords: Supercapacitor, Hemp, Activated carbon, Nitrogen/sulfur/phosphorus doping

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAY FORMU	ii
TEZ BEYANI.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Kuramsal Bilgiler.....	6
2.1.1. Enerji Depolama Sistemleri	6
2.1.1.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama	7
2.1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Uygulamaları	10
2.1.2.1. Piller	10
2.1.2.2. Kapasitörler	11
2.1.2.3. Süperkapasitörler.....	13
2.1.2.3.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC).....	14
2.1.2.3.2. Psödokapasitörler.....	15
2.1.2.3.3. Hibrit Süperkapasitörler	16
2.1.2.4. Aktif Karbon.....	17
2.1.2.5. Biyokütle	18
2.1.2.6. Biyokütle Kaynaklı Karbonların Katkılanması	20

3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	23
3.1. Aktif Karbon Sentezi	23
3.1.1. Karbonizasyon	23
3.1.2. Kimyasal Aktivasyon Yöntemi	23
3.1.3. Üretilen Aktif Karbona Katkılama Yapılması	24
3.2. Süperkapasitör Hücrelerinin Hazırlanması	25
3.3. Yapısal Karakterizasyon	26
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. XRD Analizi	29
4.2. FTIR Analizi	31
4.3. SEM-EDS Analizi.....	32
4.4. BET Analizi	33
4.5. Elektrokimyasal Performans.....	36
4.5.1. Döngüsel Voltametri Analizleri	36
4.5.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Analizi	39
4.5.3. Empedans Spektroskopisi	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	45
6. KAYNAKLAR.....	47

TABLÖLAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1. Sentezlenen aktif karbonların analiz sonuçları	36
Tablo 4.2. Farklı biyokütlelerden üretilmiş aktif karbonların maksimum kapasite değerleri	43



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2. Enerji depolama cihazları için enerji ve güç yoğunlukları.....	9
Şekil 2.3. Lityum iyon pilin deşarj ve şarj süreci	11
Şekil 2.4. Paralel iletken levhalı kondansatör iç yapısı	12
Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	14
Şekil 2.6. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC).....	15
Şekil 2.7. Elektrot malzemesinin özellikleri ve kapasitörün performansı arasındaki etkileşim (Conder vd., 2019).....	18
Şekil 2.8. Elektrokimyasal kapasitör için elektrot olarak BDAC kullanımı (Dubey vd.2020).....	19
Şekil 3.1. Deneysel işlemlerin uygulama görselleri	26
Şekil 4.1. Aktif karbon XRD deseni.....	29
Şekil 4.2. Azot katkılanmış aktif karbon XRD deseni	30
Şekil 4.3. Fosfor katkılanmış aktif karbon XRD deseni.....	30
Şekil 4.4. Kükürt katkılanmış aktif karbon XRD deseni.....	30
Şekil 4.5. Aktif karbon numunelerin FTIR spektrumları	31
Şekil 4.6. Aktif karbon SEM-EDS verileri.....	32
Şekil 4.7. Azot katkılanmış aktif karbon SEM-EDS verileri	32
Şekil 4.8. Kükürt katkılanmış aktif karbon SEM-EDS verileri.....	32
Şekil 4.9. Fosfor katkılanmış aktif karbon SEM-EDS verileri.....	33
Şekil 4.10. Aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	34
Şekil 4.11. Azot katkılanmış aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	34
Şekil 4.12. Fosfor katkılanmış aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	35
Şekil 4.13. Kükürt katkılanmış aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	35
Şekil 4.14. Orijinal AC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri	37
Şekil 4.15. NAC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri	37
Şekil 4.16. PAC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri	38
Şekil 4.17. SAC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri	38

Sekil**Sayfa**

Şekil 4.18. Süperkapasitör hücrelerinin karşılaştırmalı döngüsel voltametri eğrileri (50 mV/s tarama hızında)	39
Şekil 4.19. Süperkapasitör hücrelerinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (10 A/g sabit akım yoğunluğunda).....	40
Şekil 4.20. Aktif karbon örneklerinden hazırlanan elektrotların spesifik kapasitanslarının akım yoğunluğu ile değişimi.....	41
Şekil 4.21. Süperkapasitör hücrelerinin impedans eğrileri (Nyquist eğrileri).....	42



KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	: Aktif Karbon
BDAC	: Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbon
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
C	: Kapasitans
CNT	: Karbon Nano Tüp
CS	: Karbon Siyahı
CV	: Döngüsel Voltametri
EDLC	: Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör
EDS	: Enerji Dağılım Spektrumu
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
ϵ_0	: Boş Alanın Elektriksel Geçirgenliği
ϵ_r	: Dielektrik Sabiti
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GAC	: Granül Aktif Karbon
GCD	: Galvanostatik Şarj-Deşarj
IUPAC	: Uluslararası Kimya ve Uygulamalı Kimya Birliği
NLDFT	: Non Local Density Functional Theory
NMP	: N-Methylpyrrolidinone
PAC	: Toz Aktif Karbon
PC	: Psödokapasitör
Q	: Elektrik Yüğü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
U	: Potansiyel Fark

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı ve buna paralel olarak hızla tükenen fosil enerji kaynakları nedeniyle yenilenebilir enerji sistemleri üzerine yoğunlaşılması yönündeki yaklaşımlar, enerjinin depolanma sorununa da çözüm üretilmesini zorunlu hale getirmektedir. Enerji depolama üniteleri arasında önemli yere sahip olan süperkapasitörler, özellikle verimini azaltmadan sonsuz döngüyle kullanılabilme potansiyelinin olması ve anlık olarak yüksek güç sağlaması nedeniyle, bu sistemlerinin optimize edilerek kullanım alanlarının arttırılması ve alternatif bir enerji depolama kaynağı olarak geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Süperkapasitörler, enerjiyi çok hızlı depolamak ve aktarmak üzerine tasarlanmış, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin en önemli grubunu oluşturmaktadır. Süperkapasitörlerin günümüzde önemli uygulama alanlarına sahip olması dolayısıyla geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Operasyonel kararlılık, güvenlik, kullanım ömrü ve kullanım kolaylığı, yüksek döngü ömrü, yüksek güç yoğunluğu, düşük maliyet, yüksek elektriksel dayanım, geniş yüzey alanı süperkapasitörlerin birçok alanda tercih edilmesine olanak sağlamaktadır (Kötz ve Carlen, 2000; Burke, 2000; Cheng vd., 2020). Çok yönlü kullanılabilme özelliği nedeniyle süperkapasitörler şehir içi ulaşım araçları, yüksek yoğunluklu şarj/deşarj uygulamaları, acil enerji depolama üniteleri, taşınabilir elektronik cihazlar, endüstriyel güç uygulamaları ve bazı hibrit sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (İnal, 2016; Zhang vd., 2018; Satpathy vd., 2020).

Karbon temelli malzemeler, uygun yüzey ve elektriksel özelliklerinden dolayı süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Bu amaçla, diğer karbon malzemelere göre yüksek yüzey alanı ve düşük maliyeti sebebiyle aktif karbon en çok tercih edilen elektrot malzemelerin başında gelmektedir. Karbon elektrotların performansı, kullanılan malzemenin fiziksel (yüzey alanı ve gözenek yapısı) ve kimyasal (yüzeydeki fonksiyonel gruplar) özellikleri ile doğrudan ilişkilidir (Kötz ve Carlen, 2000; Pandolfo ve Hollenkamp, 2006; Yaglikci vd., 2020; Tian vd., 2021; Rajapaksha vd., 2022). Literatürde farklı kaynaklardan elde edilen karbon temelli malzemelerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda, genellikle gözenek büyüklüğü, yüzeydeki fonksiyonel grupların türünün/miktarının karakterizasyonu ve kapasitörün kullanım alanına göre bu özelliklerin spesifik olarak değiştirilmesi ayrıntılı olarak incelenmektedir. Günümüzde ticari süperkapasitörlerin üretim maliyetlerinin hala çok

yüksek olması, bu sistemlerin güncel uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, atık biyokütleler gibi doğal hammaddelerden hazırlanan aktif karbondan yapılmış elektrotların bu alanda kullanımı son yıllarda artış göstermiştir. Ancak, bol miktarda çok çeşitli atık biyokütlenin bulunması ve her birinden üretilecek aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması sebebiyle bu alandaki araştırmalar geliştirilmesi önem arz etmektedir (Tian vd., 2017; Lin vd., 2018; Gopiraman vd., 2017; Sun vd., 2020; Poornima ve Vijayakumar, 2022).

Tez çalışması kapsamında kullanılan ve biyokütle kaynağı olarak bilinen kenevir, cannabaceae familyasından olup odunsu ve tek yıllık bir bitkidir. Kenevir bitkisi her iklim koşulunda yetiştirilebilir, çok az suya ihtiyaç duyar ve pestisit ihtiyacı olmadan hızla büyüyerek değerli ve çevre dostu bir ürüne dönüşür. Kenevir, kağıt, tekstil, yapı malzemeleri, gıda, ilaç, boya, yağ, mürekkep ve yakıt üretimi gibi birçok endüstriyel uygulama alanına sahip olmakla birlikte, bu uygulama alanlarında kullanımı sonucunda yüksek oranda atık oluşmasına sebep olmaktadır. Kenevir lifi üretiminde, kenevir sapının yaklaşık %60-70'ini oluşturan kenevir kabuğu (talaş) atık yan ürün olarak kabul edilmektedir (Ranalli, 1999). Bu şekilde ortaya çıkan biyokütle atıklarının geri dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Aktif karbon üretmek için kenevir atıklarının kullanılması çok uygun bir yöntem olarak görülmektedir ve atık materyalin potansiyel olarak yeniden değerlendirilmesi avantajını sağlamaktadır (Rosas vd., 2008; Rosas vd., 2009; Yang vd., 2012; Wang vd., 2013).

Kenevir talaşlarından aktif karbon üretimi için ilk olarak karbonizasyon (piroliz) sonrasında ise kimyasal aktivasyon yöntemi kullanıldı. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilecek, yüksek kapasitansa ve uygun elektriksel özelliklere sahip gözenekli N,S,P katkılı karbon malzemeler (aktif karbon) üretilerek, içyapı ve yüzey özelliklerinin süperkapasitör performansı üzerine etkisi incelendi. Geliştirilen karbon materyalin enerji depolama kapasitesi, potansiyostatik/galvanostatik ölçümlerle belirlendi.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Süperkapasitör elektrotlarının yapımında kullanılan karbon malzemeler genellikle fosil kökenli (kömür, odun vb.) kaynaklardan sağlanmaktadır. Bu kaynak rezervlerinin giderek azalması ve çevreye verdikleri zararlar göz önüne alındığında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen karbon malzemelerin geliştirilmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Yenilenebilir karbon kaynağı olarak biyokütle temelli malzemelerin kullanımını günümüz çevre politikaları ve sürdürülebilir enerji yaklaşımları dikkate alındığında daha da önemli hale getirmektedir. Bu sebeplere bağlı olarak farklı biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların elektrot malzemesi olarak kullanımı ile ilgili yapılan araştırmalar son yıllarda artış göstermiştir. Aktif karbonların özellikleri biyokütle kaynağının seçimine, hazırlama yöntemine ve içerdikleri element bileşimine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Farklı yöntemler kullanılarak üretilen süperkapasitörlerin verimlerinin yüksek ve maliyetlerinin de düşük olması sebebi ile alanda yapılan çalışmalara olan ilgi artarak devam etmektedir. Bu kapsamda, farklı biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında kullanımına ilişkin bazı önemli çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

Tian ve ark. tarafından yapılan çalışmada, süperkapasitör elektrotunda kullanılmak üzere biyokütle kaynaklı pamuk sapı kullanılarak, azot gazı (N_2) atmosferi altında önce karbonizasyon ve sonrasında ise farklı kütle oranlarında KOH aktivasyonu yöntemi ile aktif karbonlar üretilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının ve KOH miktarının, gözenek yapısı ve elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Üretilen aktif karbonlar XRD, XPS, SEM, TGA/DTA, BET ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrilerine göre 800 °C'de 2:1 emdirme oranında en yüksek spesifik yüzey alanı değeri 1227 m²/g olarak bulunmuştur. Üçlü elektrot sistemi kullanılarak elektrokimyasal analizler yapılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak 6 M KOH, karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. En yüksek spesifik kapasitans değeri 800 °C'de 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbondan 1 A/g'da 111.1 F/g olarak bulunmuştur. Elektrotların 5000 şarj-deşarj döngüsü sonucu kapasite değerini % 98 koruduğu belirlenmiştir (Tian vd., 2021).

Wickramaarachchi ve ark. tarafından yapılan çalışmada, hammadde olarak mango tohum kabuğu kullanılarak süperkapasitör elektrotu olarak performansının araştırılması amacıyla aktif karbon üretilmiştir. İlk olarak 600 °C'de karbonizasyon ile biyokarbon elde edilmiş ve sonrasında 1:3 oranında KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon işlemi için 800, 900, 1000 ve 1100 °C olmak üzere dört farklı sıcaklık uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar

XRD, SEM, BET, Raman spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Optimum aktivasyon sıcaklığının 1100 °C olduğu, hiyerarşik gözenekli bir yapıya yol açtığı, enerji depolama performansları için kritik parametreler olan en yüksek spesifik yüzey alanına (1943 m²/g) ve ortalama gözenek hacmine (0,397 cm³/g) sahip olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal ölçümler için 2 M NaOH elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Üç elektrotlu konfigürasyonda, 1100 °C'de sentezlenen aktif karbonun 135 F/g (2 A/g sabit akım yğunluğunda) spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj analizinde yapılan şarj-deşarj döngü denemelerinde, 1000 şarjdeşarj döngü sonrasında kapasitans değerini koruduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca belirli kapasitansları tahmin etmek amacıyla sentez parametreleri ile aktif karbon malzemelerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri arasında niceliksel korelasyonlar kurmak için dört Makine Öğrenimi (ML) algoritması kullanılmıştır (Wickramaarachchi vd., 2021).

Taer ve ark. tarafından yapılan çalışmada, fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu kullanılarak hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon üretilmiştir. 750-900 °C aralığında kimyasal aktivasyon sırasında aktivatör olarak potasyum hidroksit (KOH), fiziksel aktivasyon sırasında ise aktivatör olarak karbondioksit gazı (CO₂) kullanılmıştır. 900 °C'de üretilen aktif karbon örneğinin yüzey alanı 1033.2 m²/g olarak belirlenmiştir. Simetrik iki elektrotlu sistem konfigürasyonunda 184 F/g'lik spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Süperkapasitör uygulamasına yönelik hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbon elektrotları üretmek için en iyi aktivasyon sıcaklığının 900 °C olduğu belirlenmiştir (Taer vd., 2018).

Song ve ark. tarafından yapılan çalışmada, azot katkılı hiyerarşik gözenekli karbon bazlı süperkapasitör elektrot malzemelerin hazırlanmasında, biyokütle kaynağı olarak mısır koçanı, kimyasal aktivatör olarak KOH ve nitrojen kaynağı olarak ise üre kullanılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığının mısır koçanı türevi gözenekli karbonların morfolojisi ve yapısı üzerindeki etkisi ve N katkı içeriğinin süperkapasitör performansı üzerindeki etkisi sistematik olarak araştırılmıştır. Mısır koçanı: KOH emdirme oranı 1:4 olacak şekilde uygulanmıştır. Sonra numunelerde 700, 750, 800 ve 825 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların XRD, SEM, TEM, XPS, BET ve Raman spektroskopisiyle karakterizasyonları yapılmıştır. Mısır koçanından azot katkılanarak üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi çizilmiş ve en yüksek spesifik yüzey alanının 800 °C karbonizasyon sıcaklığında 1722 m²/g olduğu belirlenmiştir.

Çalışma elektrotları, azot katkılı aktif karbon (ağırlıkça %80), asetilen siyahı (ağırlıkça %10) ve politetrafloroeten (PTFE, ağırlıkça %10) oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmış ve nikel köpük üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan bu elektrot, platin elektrot ve Hg/HgO elektrot sırasıyla çalışma elektrotu, karşı elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Bu üç elektrotlu sistemde sulu elektrolit olarak 6 M KOH çözeltisi ile ölçümler alınmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EIS) içeren elektrokimyasal ölçümler ile analizler yapılmıştır. Süper kapasitör için bir elektrot malzemesi olarak hazırlanan optimal numune olan PL-800-4, 6 M KOH sulu elektrolitte 0,5 A/g akım yoğunluğunda 382,6 F/g'lık yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. 10.000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kapasitans değerini %95,16 tutarak mükemmel bir döngü stabilitesi sergilemiştir (Song vd., 2020).

Tiwari ve ark. tarafından yapılan çalışmada, limon kabuğu kullanılarak üretilen aktif karbona azot (N) ve fosfor (P) katkılanarak süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği ayrıntılı olarak mekanizmalarıyla birlikte açıklanmıştır. Kimyasal akitasyon aracı olarak $ZnCl_2$ 1:1 emdirme oranında kullanılarak 750 °C'de otoklavda hidrotermal yöntem ile aktif karbon sentezi yapılmıştır. Elde edilen aktif karbon HNO_3 ve H_3PO_4 karışımı 1:3 olacak şekilde hazırlanmış ve sonra karışıma 1:3 oranında $(NH_4)_2HPO_4$ eklenerek 180 °C'de hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. N,P katkılı aktif karbonun spesifik yüzey alanı 527.1 m²/g olarak belirlenmiştir. Aktif karbon, izopropil alkol ve nafyon kullanılarak hazırlanan elektrolit çözeltisi 1 cm² cilalı grafit yüzey üzerine kaplanmıştır. 1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. N,P katkılı aktif karbondan üretilen süperkapasitörün 1 A/g'da spesifik kapasitansı 362.66 F/g olarak bulunmuştur. Ayrıca elektrotların 5000 şarj-deşarj döngüsü sonucu kapasite değerini %70 koruduğu belirlenmiştir (Tiwari vd., 2022).

Guo ve ark. tarafından yapılan çalışmada, uygun maliyetli, heteroatom (azot, kükürt, fosfor) fonksiyonel grupları içeren biyokütle kaynağı olarak ceviz kabuğunun kullanıldığı aktif karbon sentezlenerek elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen N,S,P katkılı aktif karbon malzeme XRD, SEM, BET ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Spesifik yüzey alanı katkılı aktif karbon için 2583 m²/g olarak bulunmuştur. Elektrotun hazırlanması için aktif karbon malzeme, asetilen siyahı ve politetrafloroeten (PTFE), etanol içerisinde 8:1:1 oranında karıştırılarak, temiz nikel köpük levha üzerine eşit

şekilde kaplanmıştır. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrotu , karşı elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla karbon elektrot, Pt ve Hg/HgO elektrot kullanılmıştır. GCD analizinde 0.5 A/g akım yoğunluğunda üretilen N,S,P katkılı aktif karbonun en yüksek spesifik kapasitansa değeri 332 F/g olarak hesaplanmıştır. 8000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kapasitans değerini %90.2 koruduğu görülmüştür (Guo vd., 2021).

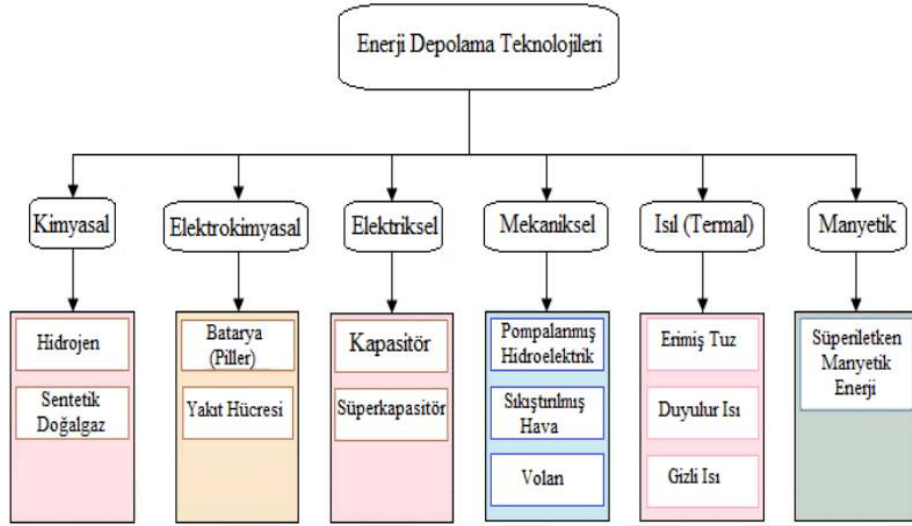
Demir ve ark. tarafından yapılan çalışmada bezelye proteini kullanılarak gözenekliliği yüksek azot ve oksijen katkılı aktif karbon üretimi yapılmıştır. Heteroatomların katkı oranları, sentez sıcaklığı ve kimyasal aktivasyon oranları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Üretilen katkılı karbon malzemeler XPS, TGA/DTA, SEM, BET ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Optimum şartlar 800 °C ve aktif karbon: KOH emdirme oranı 1:4 olacak şekilde belirlenmiştir. Bu şekilde en yüksek spesifik yüzey alanına (3500 m²/g) ve ortalama gözenek hacmine (1.76 cm³/ g) sahip olduğu bulunmuştur. Aktif karbonların elektrokimyasal özellikleri üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda ve 1 M KOH elektrolit çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen süperkapasitörün, üç elektrotlu sistemde 1 A/g'da 413 F/g'lik yüksek bir kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir. 20000 şarj/deşarj döngüsünden sonra ilk kapasitans değerinin %92' lik kısmını koruyarak iyi bir döngü kararlılığı sergilemiştir (Demir vd., 2018).

2.1. Kuramsal Bilgiler

2.1.1. Enerji Depolama Sistemleri

Enerji, yenilenemeyen enerji kaynaklarından (kömür, petrol ve doğal gaz dahil) ve yenilenebilir enerji kaynaklarından (güneş, rüzgâr ve hidroelektrik dahil) üretilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bazı makinelerde, arabalarda, taşıtlarda ihtiyaç duyulduğunda doğrudan kullanılabilir. Ancak yenilenebilir enerji üretimi konum ve iklim gibi birçok parametreye bağlıdır (Siddiqui ve Bajpai, 2012). Yenilenebilir enerji kaynakları düşük verimliliğe ve düşük güç yoğunluğuna sahip olabilir. Ayrıca enerji farklı zamanlarda da kullanılabilir. Bu nedenle yenilenebilir enerjinin depolanması gerekmektedir. Yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynaklarının neredeyse tamamından elektrik enerjisi ürettiğimiz için elektrik enerjisi en yaygın kullanılan enerji türüdür. Üretilen enerji, enerji nakil hatlarıyla kolaylıkla talep edilen yere aktarılabilir. Aktarılan elektrik enerjisi ihtiyaç duyulan enerji türlerine (ışık, ses, ısı,

kinetik vb.) dönüştürülebilir. Elektrik enerjisinin depolanması araçlar, sabit enerji kaynakları ve taşınabilir cihazlar için önemlidir. Çeşitli enerji depolama sistemleri bulunabilir ve enerji elektrokimyasal (Goodenough, 2014), elektromanyetik (Liu vd., 2010), termodinamik (Vollaro vd., 2015) ve mekanik olarak (Amirante, 2017) depolanabilir.



Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması

Deprem, sel, kasırga, tsunami gibi doğal afetlerde elektrik enerjisinin depolanması insan hayatı için hayati önem taşımaktadır. Çünkü bu tür afetlerde elektrik enerjisi tedarik merkezleri veya ulaşım hatları zarar görebilir. Enerji depolama cihazları, elektrik kesintilerinin birçok insanın hayatını ve verisini kaybetmesine yol açabileceği hastaneler ve şirketler için hayati öneme sahiptir. Elektrik enerjisi depolama sistemleri aynı zamanda enerji maliyetlerinin azaltılmasına da yardımcı olur. Elektrik enerjisi kullanım oranı gün içinde ve/veya haftanın günlerinde değişmektedir, dolayısıyla enerji depolama cihazlarında, enerji yoğun olmayan zamanlarda da depolanabilmektedir (Arteconi vd., 2017). Elektrokimyasal enerji depolama türleri (piller, kapasitörler ve süper kapasitörler) aşağıda açıklanmaktadır.

2.1.1.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama

Fosil yakıtların küresel ölçekte yaygın kullanımı, doğal döngüde karbon birikmesine ve bunun sonucunda da sera gazı emisyonlarına yol açmaktadır. Başlıca sera gazı olarak

bilinen CO₂'nin çevreye zararlı etkileri vardır; dolayısıyla güneş, rüzgâr, jeotermal, dalga ve elektrokimyasal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları insanlığın enerji ihtiyacını karşılamada önemli bir enerji kaynağı türü haline gelmiştir. Bu nedenle, dünya çapındaki enerji tüketiminin %18'den fazlası, uzun vadeli kullanılabilirliği, ulaşılabilirliği ve çevre dostu olması nedeniyle şu anda yenilenebilir enerji kaynaklarından kaynaklanmaktadır (Nazir vd., 2019). Diğer yenilenebilir enerji türleri arasında elektrokimyasal enerji, sahip olduğu sayısız avantajla gelecekteki uygulamalar için umut verici bir seçenektir. Elektrokimyasal enerji depolama mekanizması, kimyasal enerjinin elektron ve iyon taşınmasıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesine dayanmaktadır.

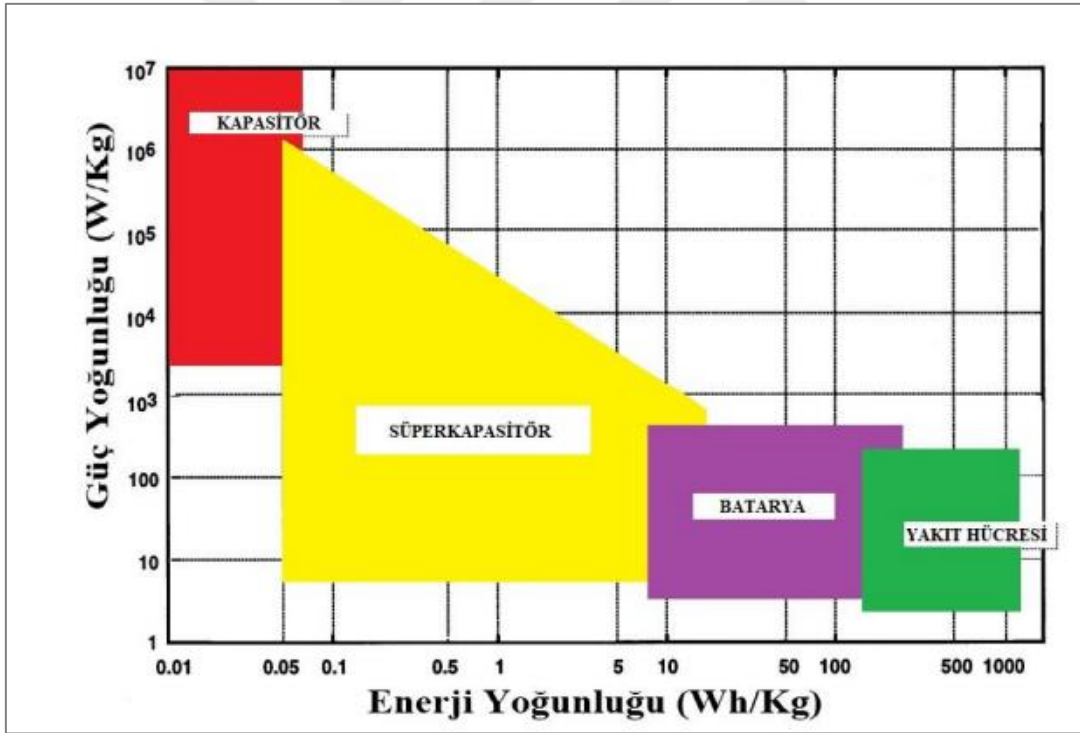
18. yüzyılın sonlarında elektrokimya ve enerji dönüşümü önem kazandı. Galvani'nin deneyleri canlı sistemlerin hem elektrikten etkilendiğini hem de elektrik ürettiğini gösterdi. Modern pil uygulamalarının başlangıcı, Volta'nın bir bez veya kâğıtla ayrılmış çinko ve gümüşten oluşan pilinin geliştirilmesi olarak kabul ediliyor. Daha sonra Nicholson ve Carlisle, suyu elektrolize etmek için bu yığını kullandılar ve aralarında Berzelius, Davy, Faraday, Kohlrausch ve diğerlerinin de bulunduğu birçok bilim adamını teşvik ettiler. Kohlrausch ve diğerleri. 1839'da piller ve elektrolizörlerin yanı sıra, Grove tarafından yeni bir elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazı olarak yakıt hücreleri keşfedildi. 1900'lü yılların başında kurşun-asit bataryalarda etkileyici gelişmeler yaşandı ve bu gelişmeler otomobiller, dizüstü bilgisayarlar ve iletişim/eğlence araçları gibi birçok ilgili alanda uygulamaların artmasına neden oldu. Son olarak, 1960'ların sonu ve 1970'lerin başında, yarı iletken elektrot kullanılarak suyun ayrıştırılmasının doğrulanması durumunda elektrokimyasal enerji dönüşümü dikkate değer bir ilerleme kaydetti (Rajeshwar vd., 2014).

Piller, kapasitörler ve süperkapasitörler, elektrokimyasal enerji dönüşüm mekanizmasına bağlı olarak çalışan yaygın enerji depolama cihazlarıdır. Bu cihazlar, elektronların ve iyonların depolandığı, elektrot adı verilen, belirli kimyasal formülasyona ve morfolojiye sahip katı maddelere sahiptir (Chen ve Xue, 2016).

Spesifik enerji/güç yoğunluğu, kullanım ömrü, hız kapasitesi ve güvenlik, enerji depolama sistemleri için kritik parametrelerdir (Zhang vd., 2018). Spesifik enerji yoğunluğu, biriken enerjinin hacim veya kütleye bölünmesiyle hesaplanır ve spesifik yoğunluk, enerji aktarım hızının hacim veya kütleye oranıdır. Piller, özellikle lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürlü performansları nedeniyle çoğunlukla tercih edilmektedir (Zhang vd., 2018). Bununla birlikte, piller nispeten düşük güç yoğunluğuna ve yüksek iç

dirence sahiptir; bu da büyük akım uygulamaları durumunda güç dağıtım kapasitelerini azaltabilir. Nispeten yüksek güç yoğunluğuna, yüksek özgül kapasitansa, hızlı şarj/deşarj kapasitesine ve artırılmış uzun çevrim ömrüne sahip süperkapasitörler, enerji depolamada pillerden giderek daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Düşük enerji yoğunluğunun ötesinde süperkapasitörler, erişilebilir bir ortak şebekenin bulunmadığı kırsal alanlardaki çeşitli enerji sorunlarının çözülmesine yardımcı olabilir. Süperkapasitörler ayrıca cep telefonları, dijital kameralar, dizüstü bilgisayarlar vb. gibi taşınabilir cihazlar için güç kaynağı olarak da kullanılabilir (Poonam vd., 2019).

Elektrokimyasal enerji depolama yaklaşımlarının enerji/güç yoğunluğu açısından performansı genel olarak, enerji depolama kapasitelerine göre uygulamalar için uygun depolama tipini ayırt etmeye rehberlik eden ragone grafiği (Şekil 2.2) kullanılır (Koohi-Fayegh ve Rosen,2020).



Şekil 2.2. Enerji depolama cihazları için enerji ve güç yoğunlukları

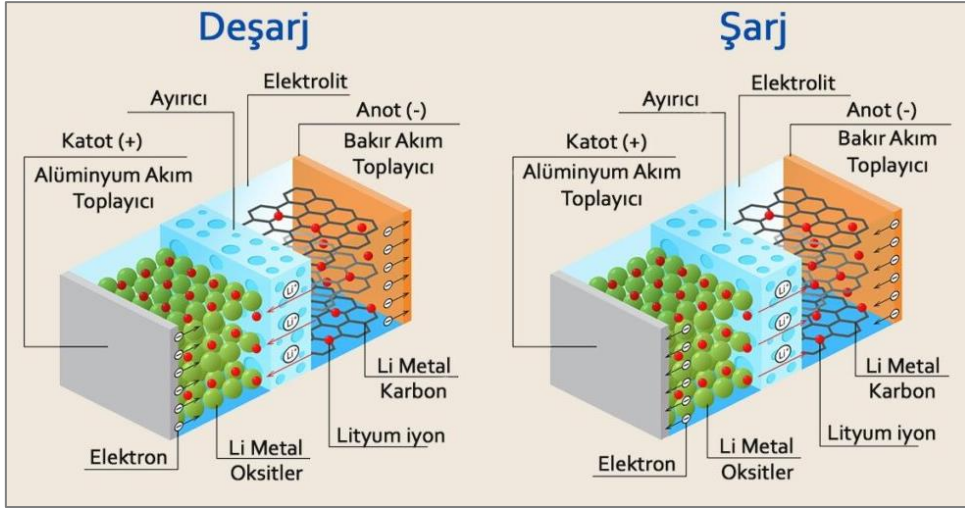
Ragone grafiğine göre piller yüksek özgül enerjiye ve düşük özgül güce sahiptir. Öte yandan, geleneksel kapasitörler ve piller arasındaki bölgeyi kapsayan süperkapasitörler, son derece yüksek güç yoğunluğuna sahipken, yüksek özgül enerji gerektiren işlemler için

sınırları vardır (Afif vd., 2019). Ancak ragone grafiği oluşturulurken güvenlik, tekrarlanan kullanım ömrü ve maliyet gibi diğer birçok performans kriteri değerlendirilmez. Bu nedenle belirli bir enerji depolama sistemi seçildiğinde tüm parametrelerin dikkate alınması gerektiğine dikkat edilmelidir (Gonzalez vd., 2016).

2.1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Uygulamaları

2.1.2.1. Piller

Pil, elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla elektron üreten bir tür dönüştürücüdür ve bir anot, bir katot, bir ayırıcı ve bir destekleyici çözeltiden oluşur. Bir alüminyum akım toplayıcı üzerine desteklenen katot için esas olarak kullanılan malzemeler lityum mangan oksit, lityum kobalt oksit ve lityum nikel kobalt mangan oksit vb.'dir ve bir bakır akım toplayıcı üzerine desteklenen anot için kullanılan malzemeler metalik lityumdur. Lityumlu karbon, grafitik karbon, sentetik grafit ve kalay bazlı alaşımlar vb. LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 ve LiCF_3SO_3 , elektrolit adı verilen destekleyici çözelti olarak tercih edilir (Shobana, 2019). Pilin mekanizması esasen indirgeme ve oksidasyon (redoks) reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu mekanizmada enerji şarj sırasında depolanmakta ve daha sonra deşarj sırasında işlemin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır. Pil boşaldığında sırasıyla anot ve katotta oksidasyon/redüksiyon reaksiyonu meydana gelir. Elektrolit, pozitif iyonların elektrotlar arasında taşınmasını sağladığı için bu reaksiyonların meydana gelebilmesi için zorunludur. İyon taşınmasıyla her elektrotta redoks reaksiyonları sırasında oluşan yükler nötralize edilir ve böylece kimyasal reaksiyonların sürekliliği düzgün bir şekilde sağlanır. Anot ve katot elektrotları, cam elyaf, selüloz, inorganik kompozit membranlar ve mikro gözenekli polimer membranlardan oluşan gözenekli bir membrandan oluşan bir ayırıcı yardımıyla bölünür. Membran iyonların geçişine izin verir ancak elektrotların birbirleriyle etkileşimini engeller. Bir aküye bir yük bağlandığında elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrota yer değiştirerek elektrik enerjisi oluşturur (Zhao vd., 2015). Pillerin şarj/deşarj sürecini özetleyen bir çizim Şekil 2.3'te verilmiştir.



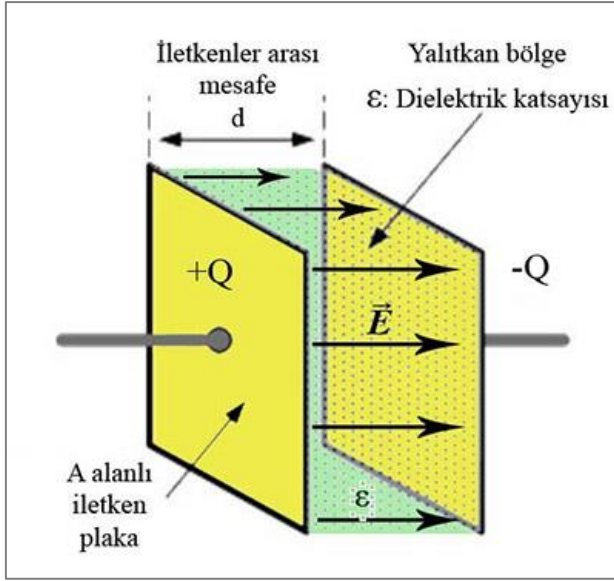
Şekil 2.3. Lityum iyon pilin deşarj ve şarj süreci

Pilin potansiyeli, anot ve katottaki lityumun kimyasal potansiyeli arasındaki farktan tahmin edilir. Genel olarak pil, kimyasal enerjinin elektrik enerjisi formuna dönüşümünü sağlayan bir veya daha fazla hücreden oluşur (Shobana, 2019).

Uzun ömür, güvenlik, enerji yoğunluğu/kapasite, maliyet ve hücre başına voltaj, pil tasarımı için kritik faktörlerdir. Piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen tekrarlanan şarj ve deşarj işlemleri sırasında aktif maddelerin kimyasal tükenmesi nedeniyle çevrim stabilitesi açısından sınırlamalara sahiptir. Elektrikli araçlarda ve çeşitli enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere genellikle dört tür pil vardır: kurşun-asit, nikel-metal hidrit, sodyum-nikel-klorür ve lityum-iyon piller. Diğer pil türleri arasında lityum iyon piller, özellikle cep telefonu ve dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik aletler başta olmak üzere yeni enerji araçları için en çok tercih edilen seçenektir.

2.1.2.2. Kapasitörler

Bir dielektrikle ayrılmış iki iletken paralel plakaya voltaj farkı uygulandığında, plakalardan biri pozitif yükleri, diğeri ise negatif yükleri depolar. Bu cihaza kapasitör denir (Tahalyani vd., 2020) ve tipik bir kapasitör Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Paralel iletken levhalı kondansatör iç yapısı

Paralel konumdaki iletken plakalar çeşitli metaller kullanılarak üretilir. Kapasitörün uygulanan voltajı dielektrik malzemenin fiziksel gücüne bağlıdır. İki iletken plaka arasındaki alan, dielektrik kapasitörlerin performansı üzerinde oldukça önemli bir parametredir. Kondansatörler, iki iletken plaka arasına yerleştirilen dielektrik ayırıcının ürettiği dielektrik polarizasyon nedeniyle yüksek spesifik kapasitansa sahiptir (Chan vd., 2018).

Kapasitörlerin depolama mekanizması Coulomb Yasasına bağlıdır. Dielektrik kapasitörün kapasitansı, her plakadaki tüm yükün iletken plakalar arasındaki potansiyel farkına oranıyla belirlenir (Sharma ve Bhatti, 2010):

$$C = Q/V \quad (2.1)$$

burada C, Farad cinsinden kapasitandır, Q, coulomb cinsinden toplam yüküdür ve V, plakalar arasındaki çalışma voltajıdır.

Ayrıca kapasitörlerin spesifik kapasitesi aşağıdaki denklemle tahmin edilebilir [46]:

$$C = (\epsilon_0 \times \epsilon \times A) / d \quad (2.2)$$

burada ϵ_0 boş alanın geçirgenliğidir, ϵ bağıl geçirgenliği belirtir, A kapasitörün alanını gösterir ve d iletken plakalar arasındaki dielektrik ayırıcının kalınlığını belirtir.

Dielektrik kapasitörlerin çevrim kararlılığı, şarj/deşarj sırasında herhangi bir redoks reaksiyonu olmadığından pillere göre daha yüksektir. Ayrıca kapasitörler elektrik enerjisini

uzun sürede şarj edip kısa sürede boşaltabilmektedir. Ancak dielektrik kapasitörün özgül enerjisi pillere göre daha düşüktür (Chan vd., 2018). Kapasitörler yüksek güç kapasitesine sahiptir; bu nedenle hızlanma için yüksek güce ihtiyaç duyan elektrikli araçlar, hibrit araçlar, elektrikli aktarma organları, uçak güç aktarma organları ve gemi üzerindeki güç sistemleri için tercih edilebilirler (Chung, 2018).

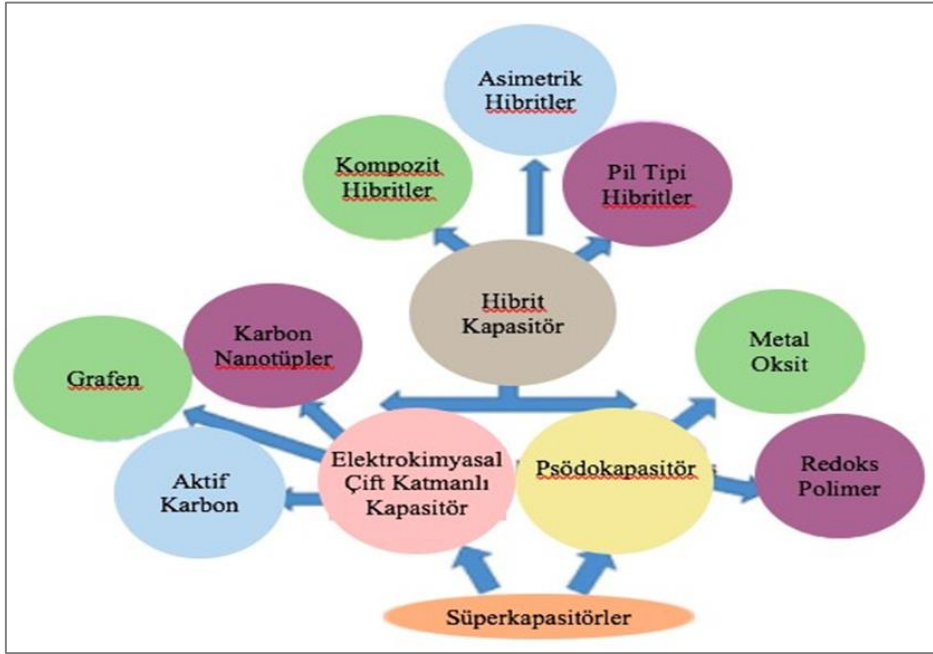
2.1.2.3. Süperkapasitörler

Sürekli artan insan nüfusu ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte enerji tüketimi aşırı derecede artmakta, bu da yenilenemeyen enerji kaynaklarının yetersizliğine ve sera gazı etkisinden kaynaklanan çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle gelecekteki uygulamalarda bu önemli sınırlamaları ortadan kaldırmak için çevre dostu, ekonomik ve yenilenebilir enerji kaynakları birçok araştırmanın ana konusu haline gelmiştir. Güneş, rüzgâr, biyoyakıt, su akışı, piller, yakıt hücreleri, geleneksel kapasitörler ve süper kapasitörler gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanan çeşitli teknolojiler, enerji ihtiyacını karşılamak için sosyal yaşamda ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihazların dışında, elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılan süper kapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, çok sayıda şarj/deşarj döngüsünden sonra yüksek stabilite ve hızlı şarj/deşarj hızı kapasitesi gibi çekici elektrokimyasal performansları nedeniyle umut verici bir seçenektir.

Süperkapasitörler, yüksek özgül güce sahip geleneksel kapasitörler ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip piller arasında köprü görevi görmektedir. Ancak geleneksel kapasitörler rijit ve masif yapıları nedeniyle gelecekteki uygulamaları karşılamaya uygun değildir. Sonuç olarak incelik ve esneklik gibi gelişmiş özelliklere sahip süperkapasitörler, çok işlevli alanlar için birçok avantaja sahiptir (Low vd., 2019; Fic vd., 2018).

Süperkapasitörler ile geleneksel kapasitörler arasındaki en büyük fark, dielektrik malzemenin bulunmamasıdır. Tipik kapasitörler, elektrostatik yük depolamak için iki veya daha fazla dielektrik plaka içerir. Ancak süperkapasitörler, iyonların taşınmasını kolaylaştıran ancak elektrotların temasının önlenmesini sağlayan bir ayırıcı yardımıyla yalıtılmış, uygun bir elektrolit ortamı içerisine daldırılmış elektrotlardan oluşur (Muzaffar vd., 2019). Süperkapasitörlerin enerji depolamadaki performansı, elektrot malzemesi ve elektrolit çözeltisi arasındaki etkileşimler yoluyla tespit edilen elektrokimyasal özellikler açısından değerlendirilebilir (Raza vd., 2018).

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ve pillerle karşılaştırıldığında daha yüksek özgül kapasitans ve daha yüksek güç yoğunluğunu indükleyen daha büyük etkili yüzey alanına sahip elektrotları içerir. Ayrıca çalışma sıcaklığı aralığı, enerji depolama cihazlarının kimyasal performansının tahmin edilmesinde dikkate alınması gereken yeterli bir parametredir. Süperkapasitörler -40 °C ile 100 °C arasında çok geniş bir sıcaklık aralığında pillerden daha üstün performans gösterebilmektedirler (Raza vd., 2018).

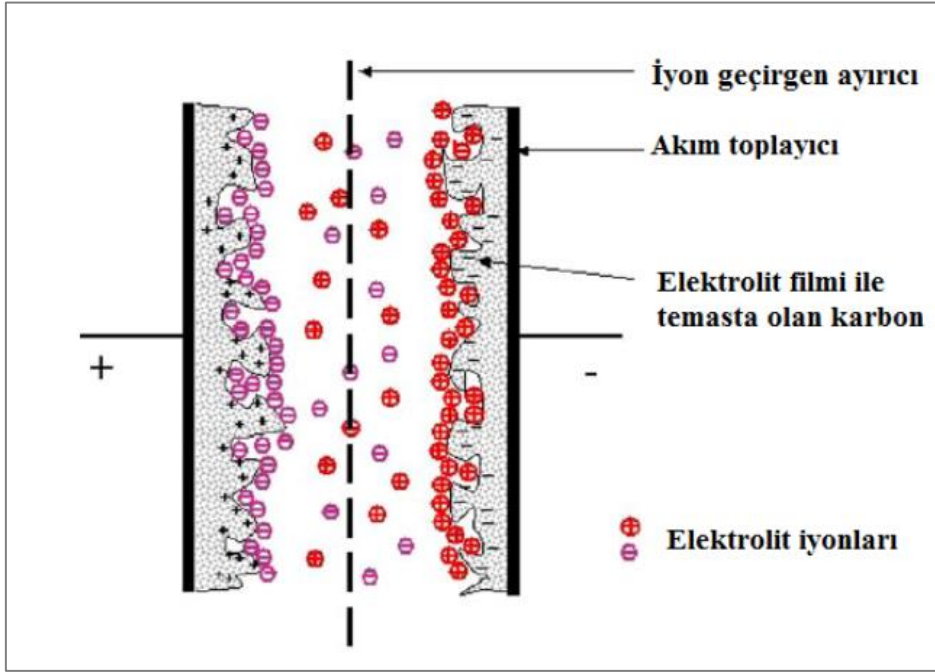


Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

2.1.2.3.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC)

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC) iki elektrot, elektrolit ve bir ayırıcıdan oluşur (Stević vd., 2010). EDLC'de yükler elektrot-elektrolit arayüzlerinde toplanır (Wang vd., 2018). EDLC deposu elektrostatik olarak şarj olur ve hiçbir elektrokimyasal (faradaik) reaksiyon oluşmaz. EDLC etkisi ilk olarak 1957 yılında Genel Elektrik Mühendisleri tarafından gözenekli karbon elektrotlarla deneyler yaparken keşfedildi (Iro vd., 2016). Elektrot ve elektrolit arasındaki arayüz Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Elektrotun yüzey alanı çok yüksek olabilir (grafit çok gözenekli olabileceğinden) ve elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki mesafe nanometre ölçeğinden daha az olabilir. Dolayısıyla bu iki parametre (yüksek elektrot alanı ve elektrot ile elektrolit arasındaki mesafenin düşük olması) yüksek kapasitansa neden olur.

EDLC, aktif karbon, grafit, karbon nanotüpleri veya grafen gibi karbon bazlı malzemelerden üretilebilir (Gu ve Yushin, 2014). Karşıt iyonlar (katyonlar ve anyonlar), bu iki elektrot arasına voltaj farkı uygulanarak iki karbon bazlı elektrotta çekilebilir ve yük otomatik olarak depolanabilir. Daha önce de belirtildiği gibi ayırma mesafesi kapasitans ile ters orantılıdır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi her iki elektrotta da ince çift katmanlar oluşur ve dolayısıyla ince çift katmanlar yüksek kapasitansa neden olur.



Şekil 2.6. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC)

EDLC'de kimyasal reaksiyon oluşmaz ve bu da şişme/büzülme olasılığını ortadan kaldırır (Lozano-Castello vd., 2003). EDLC'lerin çevrim ömrü milyonlarca olabilir ancak piller yalnızca birkaç bine dayanabilir (Krummacher vd., 2018). EDLC'lerin ana dezavantajı elektrostatik yüzey mekanizması nedeniyle düşük enerji yoğunluğudur.

2.1.2.3.2. Psödokapasitörler

Faradaik kapasitörler olarak da adlandırılan psödokapasitörler, yükleri elektrokimyasal olarak (faradaik olarak) depolar (Vol'fkovich ve Serdyuk, 2002). Metal oksitler/hidroksitler/sülfürler ve iletken polimerler psödokapasitör malzemeleri olarak kullanılabilir. Psödokapasitörlerde redoks reaksiyonu yoluyla elektrot ve elektrolit arasında

bir yük aktarımı vardır. Reaksiyon, elektrosorpsiyon (Boota ve Gogotsi, 2019), indirgeme-oksidasyon reaksiyonları (Sahalianov vd., 2019) ve interkalasyon süreçleri (Xiao vd., 2015) yoluyla gerçekleştirilir. Psödokapasitörler, faradaik süreçlerle EDLC'lerden daha yüksek kapasitans yoğunluklarına ve spesifik enerjiye sahip olabilir (Kumar vd., 2019). Öte yandan, psödokapasitörler, faradaik süreç nedeniyle ortaya çıkan daha az güç yoğunluğuna ve daha az döngüsel kararlılığa sahiptir (Wang vd., 2017). Psödokapasitörlerin temel dezavantajları olan çevrim kararlılığı ve düşük güç yoğunlukları, yeni kompozit elektrotların tasarlanmasıyla değiştirilebilir. Bu çalışma, yüksek güç yoğunluğuna sahip kararlı elektrotların üretimine odaklanmaktadır.

2.1.2.3.3. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörlerin depolama mekanizması esas olarak hem psödokapasitör depolama mekanizması hem de EDLC depolama mekanizması tarafından kontrol edilir. Bu birleşik sistem, bireysel kapasitörlerin her birinden kaynaklanan bazı sınırlamaların üstesinden gelir ve elektrokimyasal performansı artırır (Muzaffar vd., 2019). Redoks reaksiyonları ve iyonların adsorpsiyonu ile ilgili iki farklı elektrokimyasal süreç aynı anda aynı sistemde yürütülür. Psödokapasitif elektrot, enerji çıkış kaynağı olarak bulunur ancak dayanıklılığı ve hız performansı kabul edilemez. Faradaik olmayan yük transferine dayanan ve voltajın farklılıklarına hızlı tepki vererek yükü çift katmanda depolayan ikinci elektrot, güç çıkışı olarak kabul edilir (Liu vd., 2020).

Düzenegın konfigürasyonuna bağılı olarak simetrik ve asimetrik olarak adlandırılan iki tür hibrit kapasitör vardır. Hibrit süperkapasitörler, farklı malzemeler içeren iki farklı elektrot dahil edildiğinde, ayrı ayrı psödokapasitör ve EDLC'ye kıyasla daha iyi elektrokimyasal özellikler sergiler. Hibrit tipler, sahte kapasitörlerin zayıf noktası olan çevrim ömrü stabilitesini ve uygun fiyat aralığını iyileştirir. Hibrit sistemler, simetrik EDLC'nin aksine nispeten daha yüksek hücre potansiyeline ulaşarak elektrokimyasal performansa yol açar. Benzer iki EDLC elektrodu ile psödokapasitif elektrotların birleşiminden oluşan süperkapasitör, simetrik hibrit süperkapasitör olarak adlandırılmaktadır. Ticari simetrik hibrit süperkapasitör, 2,7 V'a kadar çalışma voltajına sahip organik elektrolite daldırılmış iki aktif karbon elektrottan oluşur. Öte yandan, asimetrik hibrit süperkapasitör, iki farklı elektrot içerir. Aktif karbon/MnO₂ ve aktif karbon/Ni(OH)₂ çoğunlukla ticari asimetrik hibrit süperkapasitör türleri olarak kullanılır (Muzaffar vd., 2019).

2.1.2.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, genellikle büyük bir iç yüzey alanına ve gelişmiş gözenek yapısına sahip yüksek karbon içeriğine sahip malzemeleri ifade eder. Bu malzemeler, toz aktif karbon (PAC) ve granül aktif karbon (GAC) olmak üzere iki temel türde bulunur.

1. Toz Aktif Karbon (PAC): Toz aktif karbon, genellikle 0.2 mm'den daha küçük ince parçacıklardan oluşur. Bu tür aktif karbon, yüksek iç yüzey alanı sağlar.
2. Granül Aktif Karbon (GAC): Granül aktif karbon, yaklaşık 5 mm çapa kadar daha büyük karbon parçacıklarından oluşur. Toz aktif karbona göre daha büyük parçacıkları vardır, bu nedenle yüzey alanı daha düşüktür (Oubagaranadin ve Murthy 2012).

Aktif karbon, farklı karbon kaynaklarından üretilebilir ve elektrokimyasal kapasitörler gibi birçok uygulamada kullanılır. Ticari olarak, kömür, hindistancevizi kabuğu, odun gibi malzemeler yaygın olarak aktif karbon üretiminde kullanılır. Ancak son yıllarda tarım ve orman atıkları, aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olarak daha fazla kullanılmaktadır. Bu atıkların ekonomik değeri genellikle düşüktür, bu nedenle aktif karbon üretiminde tercih edilirler. Özellikle meyve çekirdekleri ve kabukları gibi katı atık malzemeler aktif karbon üretiminde kullanılır (Guo vd., 2021; Taer vd., 2019; Tiwari vd., 2022).

Aktif karbon üretiminde temel olarak fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntem kullanılır. Ayrıca, mikrodalga destekli aktivasyon da geliştirilmiştir. Bu aktivasyon yöntemleri, hem aktif karbonun özelliklerini belirler ve hem de kontrol eder.

- Fiziksel Aktivasyon: Karbonlu hammadde genellikle karbondioksit, hava veya su buharı gibi oksitleyici gazlar kullanılarak yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma ile aktivasyon yapılır. CO₂ genellikle tercih edilen bir aktivasyon gazıdır.
- Kimyasal Aktivasyon: Kimyasal aktivasyon, hammaddenin belli oranlarda bir kimyasal aktivasyon aracı ile karıştırılmasından sonra, karışımın inert atmosferde karbonizasyonunu ifade eder. Kimyasal aktivasyon aracı olarak çoğunlukla H₃PO₄, KOH, K₂CO₃ ve ZnCl₂ kullanılmaktadır. Karbonizasyon işleminden sonra, kimyasal aktivasyon uygulanabildiği gibi, hammadde doğrudan da aktivasyon işlemlerine tabi tutulabilmektedir. Kullanılan kimyasal aktivasyon aracının, üretilen aktif karbonun yüzey özelliklerini birincil dereceden etkilediği bilinmektedir (Hayashi vd., 2002; Thomas vd., 2019; Song vd., 2020).

Aktif karbonun gözenek boyutu dağılımı, enerji yoğunluğu ve performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. IUPAC tarafından tanımlandığı gibi, gözenek boyutları ultra mikrogözenek (<0.7 nm), mikrogözenek (<2 nm), mezogözenek (2-50 nm) ve makrogözenek (>50 nm) olarak sınıflandırılır (Marsh vd., 2006).

Aktif karbonların hazırlanmasında optimal gözenek boyutu ve yapısını elde etmek karmaşık bir süreçtir ve hem başlangıç malzemesi hem de işlem koşulları dikkatlice seçilmelidir. Elektrot malzemeleri yüksek spesifik yüzey alanına, iyonik ve elektronik iletkenliğe, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır (Yu vd., 2015). Bu özellikler, süperkapasitör elektrotları gibi enerji depolama cihazlarının performansını etkiler.

Elektrot malzemesinin özellikleri ve kapasitörün performansı arasındaki etkileşimi Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Elektrot malzemesinin özellikleri ve kapasitörün performansı arasındaki etkileşim (Conder vd., 2019)

2.1.2.5. Biyokütle

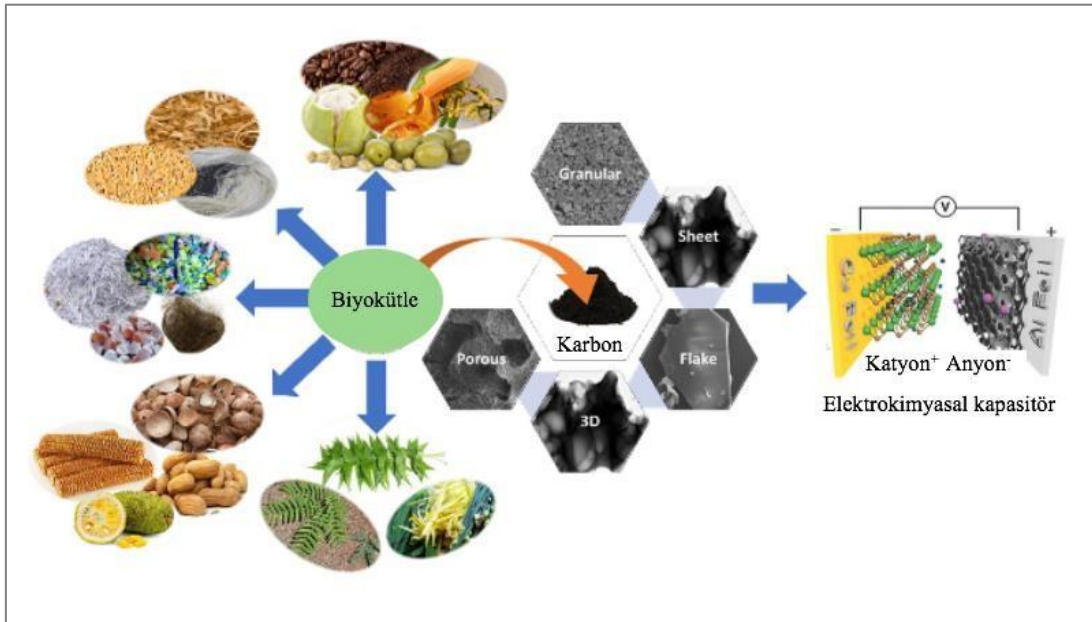
Biyokütle, bitkilerden, hayvanlardan ve diğer organik maddelerden elde edilen atık malzemelerdir (Parikka, 2004). Bu atık malzemeler, aktif karbon üretimi gibi birçok farklı uygulama için kullanılabilir ve aynı zamanda yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilir.

Biyokütle malzemelerinin yüksek spesifik yüzey alanına ve gözenekliliğine sahip olmaları nedeniyle aktif karbon sentezinde kullanılır. Aktif karbonun su arıtma, çevre koruma ve enerji depolama gibi birçok alanda uygulama alanı bulunmaktadır. Bu atık yönetimi

açısından ekolojik dengeyi korumak ve değerli ürünler elde etmek için biyokütle malzemelerinin kullanılmasının uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Son yıllarda, fosil kaynaklardan elde edilen aktif karbonların yerine yeşil ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen aktif karbonlar tercih edilmektedir. Yeşil karbonun avantajları arasında düşük maliyet, doğal kaynakların bol olması, çevre dostu olması ve doğal fonksiyonel grupların ve heteroatomlarının bulunması yer almaktadır (Tian vd., 2021; Wickramaarachchi vd., 2021).

Biyokütle kaynaklı aktif karbonlar, enerji depolama cihazları için uygun elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Aktif karbonların özellikleri, biyokütle kaynaklarının seçimine, hazırlama yöntemine ve içerdikleri elementel bileşime bağlıdır. Bu nedenle, aktif karbonların özellikleri farklı biyokütle kaynaklarına bağlı olarak değişebilir. Biyokütle pirolizi ile üretilen aktif karbon, yeşil karbon olarak da adlandırılır ve biyokütle kaynaklı aktif karbonların bir türüdür. Yeşil karbon, çevresel olarak daha sürdürülebilir bir seçenek olarak kabul edilir. Biyokütle kaynaklı aktif karbonlar, çeşitli uygulamalarda kullanılabilir ve yenilenebilir bir kaynak olarak önemlidir. Yeşil karbonun tercih edilmesi, çevresel ve ekonomik faydalar sunar (Dubey vd., 2020).



Şekil 2.8. Elektrokimyasal kapasitör için elektrot olarak BDAC kullanımı (Dubey vd.2020)

2.1.2.6. Biyokütle Kaynaklı Karbonların Katkılanması

Elektrokimyasal kapasitörlerde biyokütle kaynaklı karbonun performansını artırmak için heteroatomlar eklemek ve yüzey işlevselleştirmek, kapasite, iletkenlik ve ömür gibi önemli özellikleri geliştirebilecek etkiler oluşturabilir. Bu, kapasitörün daha etkili ve uzun ömürlü olmasına yardımcı olabilir. Heteroatomlar, biyokütle kaynaklı karbonun yüzeyine eklenen fonksiyonel gruplar aracılığıyla malzemenin özelliklerini aşağıda özetlenen şekilde değiştirebilir.

1. Islanabilirlik: Heteroatomlar, karbonun yüzeyini daha polar hale getirerek sıvı elektrolitlerle daha iyi etkileşim sağlar. Bu, kapasitörün daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olmasına yardımcı olabilir.
2. Polarite: Heteroatomlar, karbon yüzeyini daha polar hale getirerek elektrik yüklerini daha iyi taşımasına ve depolamasına yardımcı olabilir. Bu, kapasitörün elektrik iletkenliğini artırabilir.
3. Potansiyel Aralığı: Heteroatomların eklenmesi, elektrokimyasal kapasitörün çalışma potansiyel aralığını genişletebilir. Bu, kapasitörün daha fazla enerjiyi depolamasına izin verir.
4. Ömür Uzatma: Heteroatomlar, karbonun kimyasal kararlılığını artırarak elektrokimyasal kapasitörün ömrünü uzatabilir. Bu kapasitörün daha uzun süre verimli bir şekilde çalışmasına yardımcı olabilir.

Biyokütleden elde edilen aktif karbonların elektrot malzemesi olarak kullanılması, sürdürülebilir enerji depolama teknolojilerine katkıda bulunabilecek çevre dostu bir yaklaşımı temsil eder. Bu alandaki araştırmalar son on yılda artmıştır, çünkü biyokütle kaynaklı karbonların yenilenebilir, ucuz ve çevresel olarak sürdürülebilir bir kaynak olduğu görülmüştür. Bu tür araştırmalar, enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesine ve yeşil enerjiye geçişin hızlandırılmasına katkıda bulunabilir.

Elektrot malzemesi olarak sadece aktif karbonun kullanılması ile elde edilen süperkapasitörler, yaklaşık olarak 100-250 F/g arasında değişen değerlere sahip olduğundan, istenen özellikte yüksek kapasitans değeri verememektedir. Elde edilen aktif karbonun gözenekli yapıya sahip olması ve özellikle bu yapının homojen dağılımı kapasitans değerini önemli derecede etkilemektedir. Ayrıca yüzey kimyası, aktif karbonun elektrokimyasal özelliklerinde oldukça önemli rol oynamaktadır (İnal vd., 2015; Teo vd., 2016; Elmouwahidi vd., 2017). Bu sebeplere bağlı olarak yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek büyüklüğüne sahip olsa dahi, aktif karbon doğrudan kullanıldığında

süperkapasitörün performansı istenen düzeyde olamamaktadır. Süperkapasitörün kapasitans değerinin iyileştirilmesi amacı ile aktif karbon yüzeyine farklı atom/atomlar katkılanarak yüzey modifikasyonları yapılmaktadır (Demir vd., 2018; Song vd., 2020; Oladipo, 2021; Guo vd., 2021; Tiwari vd., 2022; Poornima ve Vijayakumar, 2022). Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörün (EDLC) performansını arttırmak için karbon malzemeye içyapı ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla genellikle bor, oksijen, azot, fosfor ve kükürt atomları katkılanmaktadır. Atom katkılanması yapılarak, aktif karbonun yapısındaki elektrokimyasal aktif alanlar oluşturularak (etkin depolama alanları), difüzyon kinetik enerji seviyesinde ve karbon tabakaları arasındaki mesafede artış olması sağlanmaktadır. Dolayısıyla enerji depolama kapasitansına ek olarak, faradayik (psödokapasitans) veya adsorpsiyon-desorpsiyon etkisi ile de katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Böylece uygulanan katkılama yöntemi; çift tabaka kapasitörün kapasitans değerinin artmasında, potansiyel aralığının genişlemesinde ve kapasitörün ömrünün uzamasında önemli rol oynamaktadır. Ayrıca tek atom yerine iki veya daha fazla atomun aynı anda katkılanması ile süperkapasitörün enerji depolama kapasitesinde daha fazla iyileşme sağladığı farklı çalışmalarda ortaya konulmuştur (Demir vd., 2018; Sun vd., 2020; Gunasekaran ve Badhulika, 2021; Guo vd., 2021; Oladipo, 2021; Cai vd., 2022; Tiwari vd., 2022).

Genellikle spesifik kapasitans değerini arttırmak için karbona azot (N) atomu katkılanması yapılmaktadır. Azot katkılanması ile karbonun elektron iletkenliğinin ve yüzey ıslanabilirliğinin artmasının yanı sıra uyarılmış psödokapasitesine katkı sağladığı belirlenmiştir. Amonyak, amonyum persülfat, amonyum fosfat ve üre gibi değişik kimyasallar azot kaynağı olarak kullanılmaktadır (Song vd., 2020; Zhou vd., 2021). Karbon atomundan daha büyük yarıçapa sahip olan kükürt atomunun katkılanması ile karbon yüzeyinde daha etkili bir ıslanabilirlik sağlanarak, elektrokimyasal tersinir reaksiyon oluşması nedeniyle bir faradaik kapasitans indüklemesi meydana gelmektedir. Ayrıca kükürt katkılanmadan kullanılan aktif karbonun, daha az iyon depolaması sonucunda baskın mikrogözenekler üreterek yetersiz kapasitans meydana gelmesine sebep olduğu bilinmektedir. Tiyol, tiyofen, tiyoeter, potasyum sülfat, sülfoksit ve sulfonik asit gibi kimyasallar kükürt katkılama işleminde kullanılmaktadır (Yaglikci vd., 2020). Fosfor, azot ve kükürten daha büyük atom yarıçapına sahip olduğu için daha fazla ara tabaka aralığı sağlamaktadır. Yapıya fosfor katkılanması sonucunda, karbon yüzeyinde ince bir tabaka oluşumu için çok sayıda P-O grubu sağlayarak elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiği

ortaya konulmuştur. Amonyum dihidrojen fosfat, fosforik asit potasyum fosfat kimyasalları fosfor katkılamada sıklıkla kullanılmaktadır (Rawal vd., 2021; Huang vd., 2020).



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Aktif Karbon Sentezi

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında, karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Aktivasyon işleminde, düzgün yapıdaki karbon tabakalar, kullanılan kimyasal maddeler tarafından deforme edilerek, gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Aktivasyon sonucu, aktif karbonun yapısında bulunan düzensiz karbon ve katran istemli olarak uzaklaştırılır ve kapalı olan gözenekler açılmış olur. Karbonizasyon aşamasında oluşan aromatik yapı bozundurulur ve mevcut gözeneklerin genişlemesi sağlanır.

Yozgat Bozok Üniversitesi'nin "Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşma Projesi" kapsamında "Endüstriyel Kenevir Alanında İhtisaslaşan" Üniversite olmasının sağladığı imkânlardan yararlanılarak, çalışmada kullanılacak ham kenevir talaşları Üniversitemiz Ziraat Fakültesi'nden temin edildi.

Kenevir talaşlarından aktif karbon üretimi için ilk olarak karbonizasyon (piroliz) sonrasında ise kimyasal aktivasyon yöntemi kullanıldı. İki basamakta elde edilecek olan aktif karbonun bu şekilde daha fazla gözenekli bir yapıya sahip olması sağlandı.

3.1.1. Karbonizasyon

Piroliz işlemi uygulanacak kenevir talaşları saf su ile yıkanıp 120 °C'de kurutuldu. Öğütülerek tanecik boyutları yaklaşık olarak aynı düzeye getirildi. Elde edilen malzemeden 20 gram alınarak tüp fırında 500 °C'de 1 saat azot gazı atmosferi altında ısıtıldı. Bu işlem sonucunda ortaya çıkan sert biyoçar yüksek devirli öğütücüde öğütülerek desikatörde muhafaza edildi.

3.1.2. Kimyasal Aktivasyon Yöntemi

Kenevir talaşlarından elde edilen biyoçar malzemesinden aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon yöntemi uygulandı. Bu amaçla, öğütülüp hazırlanan biyoçar ve KOH'in sulu çözeltisi karıştırılacaktır. Karışımlar, aktivasyon aracı/biyoçar oranı kütlece 4.5:1 olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan karışımlar, hammadde ile kimyasal aktivasyon aracı arasında kimyasal etkileşimin daha iyi gerçekleşmesi için 12 saat süreyle 110 °C'de manyetik karıştırıcı üzerinde işleme tabi tutuldu. Bu süre sonunda suyu tamamen

uzaklaşmış olan karışım, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, porselen krozeye alındı. Karbonizasyon işlemi 0.1 L/dk sabit akış hızında inert azot gazı ortamında ve 10 °C/dk ısıtma hızındaki tüp fırında gerçekleştirildi. Elde edilen malzeme tüp fırında 800 °C’de 1.5 saat azot gazı atmosferi altında ısıtıldı. Karbonizasyonun ardından elde edilen katı üründen fazla kimyasal aktivasyon aracını uzaklaştırmak amacıyla pH’ı nötr olana kadar sıcak saf su (~80 °C) ile yıkandı. Ardından etüvde 24 saat süre ile 110 °C’de kurutuldu ve sonrasında öğütüldü. Elde edilen aktif karbon malzemenin amorflaşma miktarı ve mikro yapısı X-ışınları kırınım difraktometresiyle (XRD), morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskopuyla (FE-ESEM), kimyasal bileşenleri enerji dağılım spektrometresiyle (EDS), yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazıyla ve FTIR spektroskopisiyle ise yapısal analizi yapıldı.

3.1.3. Üretilen Aktif Karbona Katkılama Yapılması

Karakterize edilmiş aktif karbona azot, kükürt ve fosfor atomları ayrı ayrı katkılanarak üç farklı elektrot malzemesi (azot katkılı aktif karbon (AN), kükürt katkılı aktif karbon (AS) fosfor katkılı aktif karbon (AP),) elde edildi. Literatürde uygulanan yöntemlerin yanında daha önce tarafımızca gerçekleştirilen ön denemeler ışığında izelen deneysel yöntem aşağıda özetlenmiştir. Aktif karbon: katkı oranı 1:3 olacak şekilde kullanıldı.

Aktif karbona azot katkılaması için üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) kimyasal maddesi kullanıldı. 0.5 g aktif karbona 50 ml saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda 70 °C’de ısıtıldı. Daha sonra 1.5 g üre eklenerek 1 saat ısıtılacaktır. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 12 saat soğumaya bırakıldı. Kapaklı kroze içerisine alınan numune 900 °C’de 1 saat argon gazı atmosferi altında ısıtıldı. Katkılama işlemi sonrasında elde edilen katı ürünün pH değeri nötr olana kadar sıcak saf su (~80 °C) ile yıkanarak filtre edilerek ve 24 saat 110 °C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu. Son olarak elde edilen malzeme yüksek devirli öğütücüde öğütülerek homojen hale getirildi.

Aynı deneysel işlemler kükürt ve fosfor katkılamasında da uygulandı. Kükürt katkılama için potasyum sülfat (K_2SO_4), fosfor katkılama için ise potasyum fosfat (KH_2PO_4) kullanıldı. Elde edilen üç farklı karbon malzemenin amorflaşma miktarı ve mikro yapısı X-ışınları kırınım difraktometresiyle (XRD), morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskopuyla (FE-ESEM), kimyasal bileşenleri enerji dağılım spektrometresiyle (EDS),

yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazıyla ve FT-IR spektroskopisiyle ise yapısal analizi belirlendi.

3.2. Süperkapasitör Hücrelerinin Hazırlanması

Elektrot kaplamasında katkılı aktif karbon (azot katkılı aktif karbon (AN), kükürt katkılı aktif karbon (AS) fosfor katkılı aktif karbon (AP)), iletkenlik arttırıcı (karbon siyahı) ve bağlayıcı poliviniliden diflorür (PVDF) malzemeleri kütlece 85:10:5 oranlarında kullanıldı. Poliviniliden diflorür (PVDF) bağlayıcı maddesi N-metil pirolidon (NMP) çözücüsü içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde homojen hale getirildi. Homojen karışıma aktif karbon ve karbon siyahı ilave edilerek karıştırmaya devam edildi. Son olarak bütanol içerisinde çözülmüş olan Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) yüzey aktif maddesi eklenerek kaplama karışımı hazır hale getirildi. Homojen hale gelmiş kaplama karışımı sprey tabancası ile paslanmaz çelikten imal edilmiş 1 cm^2 yüzey alanına sahip akım toplayıcısının yüzeyine kaplanarak elektrotlar hazırlandı.

Son olarak katkılı elektrot sistemi ile karşılaştırılma da kullanılmak üzere, aynı şekilde deneysel yöntem katkı yapılmamış aktif karbona da uygulanarak elektrot sistemi hazırlandı.

Elektrolit olarak 6 M KOH sulu çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan elektrotlar elektrolit çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildi. Elektrotların aktif karbon yüzeyleri birbirine bakacak şekilde, arasına elektrolit ile ıslatılmış separator malzemesi olarak yalıtım kâğıdı yerleştirildikten sonra parafilm ile sarılarak izolasyonu sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Deneysel işlemlerin uygulama görselleri

3.3. Yapısal Karakterizasyon

Sentezlenen aktif karbonların kristal özelliği ve içerdikleri fazların belirlenebilmesi için X-ışınları toz kırınım (XRD) ölçümleri yapıldı. XRD analizleri için MP-XRD, Panalytical-Empyrean X-ışınları toz difraktometresi cihazı kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri 0.002° adım açısı kullanılarak $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ açı aralığında yapıldı ve 45 kV ve 40 mA'de grafit monokromatör ile elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışıması kullanıldı.

Aktif karbonların yüzey morfolojisi ve tanecik boyutunu incelemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış, 20 kV gerilim değerinde çalışan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM, ZEIS, GEMINI 500) kullanıldı. Ayrıca kantitatif kimyasal analizlerin yapılmasında da aynı cihaz kullanıldı.

Aktif karbon örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Quantachrome AUTOSORB-6B cihazı ile ölçüldü. Numuneler ölçümden önce vakum altında 300°C 'de 6 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutuldu. Gazdan arındırıldıktan sonra izotermi 77 K 'de ölçüldü. Spesifik yüzey alanı BET (Brunauer-Emmett-Teller theory) ve

gözenek boyut dağılımları ise NLDFT (Non Local Density Functional Theory) yöntemleri kullanılarak hesaplandı. NLDFT yöntemi ile hem mikrogözenek hem de mezogözenek boyut dağılımı belirlenebilir. Bağlı basınç (P/P_0) 0.95 değerinde toplam gözenek hacmi (mikro + mezo) belirlendi. NLDFT yöntemiyle elde edilen gözenek boyut dağılımı verilerinden interpolasyonla mikrogözenek (2 nm'deki) hacmi ve toplam gözenek hacminden mikrogözenek hacmi çıkartılarak mezogözenek hacmi (2-50 nm) hesaplandı. Bu hesaplamalar için Quantachrome Nova 2200 Paket Programı kullanılmıştır. Mikro ve mezo gözenek hacimlerinin, toplam gözenek hacmine oranından ise hacim fraksiyonlarına geçilmiştir.

Katkılı ve katkısız aktif karbonların yüzeydeki fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi, Perkin Elmer-Spotlight 400 FTIR Imaging System) analizi yapılarak, $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çalışıldı.

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elde edilen süperkapasitörlerin performansları Gamry Reference 3000 model Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) analizleri ile ayrıntılı olarak test edildi. Testlerde ikili elektrot sistemi kullanıldı. İki elektrotlu konfigürasyonu, tam süperkapasitör cihazlarının (elektrotlar, elektrolit, ayırıcı, akım toplayıcılar vb.) test edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu konfigürasyonda, her iki elektrot (pozitif ve negatif) aktif maddelere sahiptir ve elde edilen elektrokimyasal sonuçlar, her iki elektrotun bir kombinasyonudur.

Döngüsel voltametri (CV), en çok kullanılan elektrokimyasal tekniktir ve bu potansiyodinamik teknik, nitel ve nicel verileri elde etmek için kullanılır. CV ölçümleri, elektrot yüzeyinde ve elektrolit çözeltisinde gerçekleşen reaksiyonların elektrokimyasal reaksiyon kinetiği, tersinirliği ve reaksiyon mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. CV ölçümleri bir potansiyel veya gerilim penceresi kullanılarak yapılır ve bu pencerede elektrot potansiyeli taranır ve akım kaydedilir. Döngüsel voltametri analizlerinde sulu elektrolit ile çalışıldığı için 0-0.8 V potansiyel aralığında çalışıldı. Ayrıca farklı tarama hızlarında (10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s) analizlerde yapılarak değerlendirildi.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) CV ve GCD tekniklerinden önemli ölçüde farklıdır. Çünkü, CV ve GCD doğru akım ve gerilimi kullanırken, EIS frekansın bir fonksiyonu olan alternatif akım ve gerilimi kullanır. Frekansa bağlı malzemenin direnç özellikleri hakkında bilgi veren elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile 0.01-10000 Hz frekans aralığında ve 5 mV/s genişliğinde çalışıldı.

Galvanostatik şarj deşarj (GCD) süperkapasitör çalışmalarında da kullanılan en güvenilir tekniktir. Bu teknikte, potansiyel veya voltaj penceresinin tamamında sabit akım uygulanıp elde edilen sonuçlar zamana göre kaydedilmektedir. Galvanostatik şarj-deşarj analizi (GCD) ile elde edilen süperkapasitörün kararlılığı hakkında bilgi edinildi. Bu analiz ile elde edilen şarj/deşarj eğrilerinden spesifik kapasitans (C_{sp} , F/g), enerji yoğunluğu (E, Wh/kg) ve güç yoğunluğu (P, W/kg) değerleri hesaplandı. Süperkapasitörlerin GCD analizleri 0.5, 1 2, 5, 10 ve 20 A/g olmak üzere farklı akım yoğunluklarında ve 0 ile 0.8 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi.

Spesifik kapasitans (C_{sp} , F/g) aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

$$C_{sp} = \frac{I}{m \frac{\Delta V}{\Delta t}} \quad (3.1)$$

Burada C_{sp} (F/g) spesifik kapasitansı, ΔV (V) potansiyel penceresini, m (g) elektrotların toplam kütlesini, I (A) uygulanan deşarj akımını ve Δt (s) de ölçülen deşarj zamanını göstermektedir.

Üretilen süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu aşağıdaki formüllere göre hesaplandı:

$$E = \frac{1}{2} C_{sp} \Delta V^2 \quad ; \quad P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Burada, E enerji yoğunluğu (Wh/kg) ve P güç yoğunluğunu (W/kg) göstermektedir.

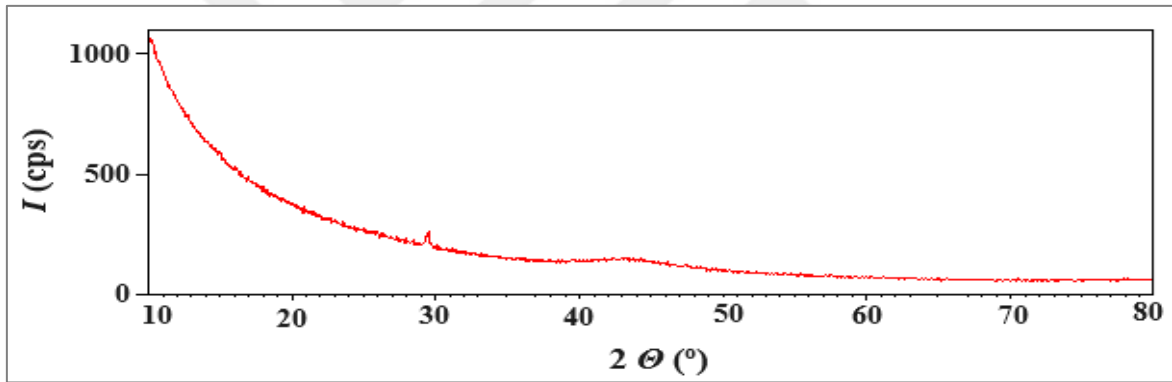
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Analizi

Öncelikle kenevir talaşlarından KOH aktivasyon aracı kullanılarak elde edilen aktif karbonların kristal yapısı, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak incelendi.

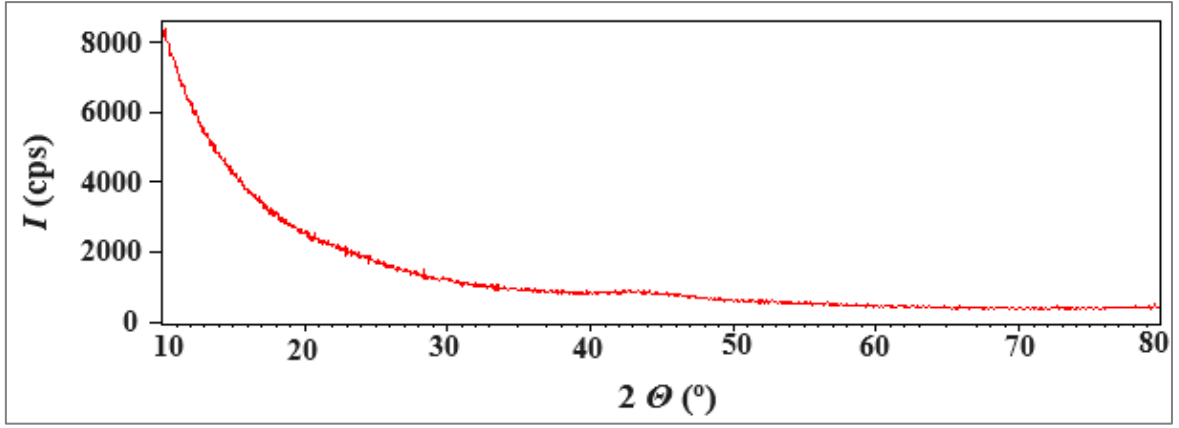
Üretilen katkılı ve katkısız aktif karbonunun toz XRD desenleri şekil 4.1-4.4’de görülmektedir.

Şekil 4.1. Katkısız aktif karbonda $2\theta = 43.5^\circ$ civarında gözlenen yayvan difraksiyon bandı aktif karbonun karakteristik (100) düzleminden kaynaklanmaktadır. $2\theta = 29^\circ$ ’de gözlenen zayıf difraksiyon piki ise aktif karbonun defalarca yıkanmasına rağmen aktifleştirilmesi sırasında kullanılan ve KOH ait olan piktir ve ayrıca bu pik amorf selüloz yapısının varlığını da işaret etmektedir.

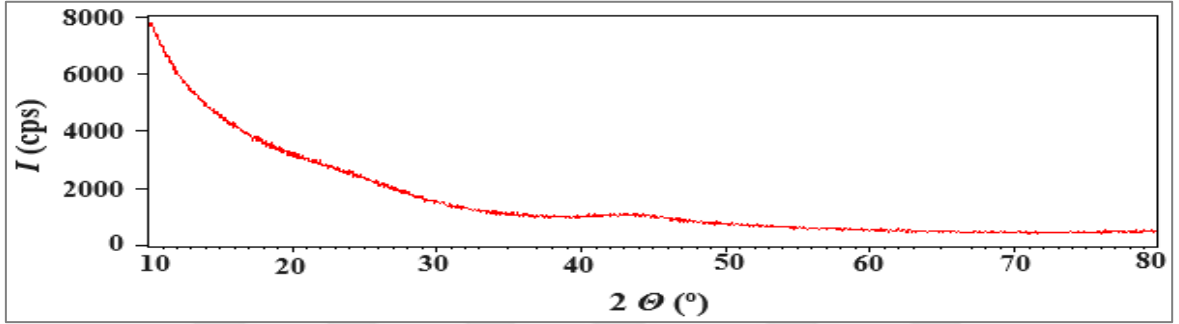


Şekil 4.1. Aktif karbon XRD deseni

Şekil 4.2. Azot katkılı aktif karbonda ve Şekil 4.3. Fosfor katkılı aktif karbonda da karakteristik yayvan difraksiyon bandın (100) aynı şekilde oluştuğu görülmektedir. Katkılama sırasında ısıtma işlem görmesi ve sonrasında yıkama işlemlerin başarılı bir şekilde yapılmasından dolayı $2\theta = 29^\circ$ ’de gözlenen zayıf difraksiyon piki görülmemiştir.

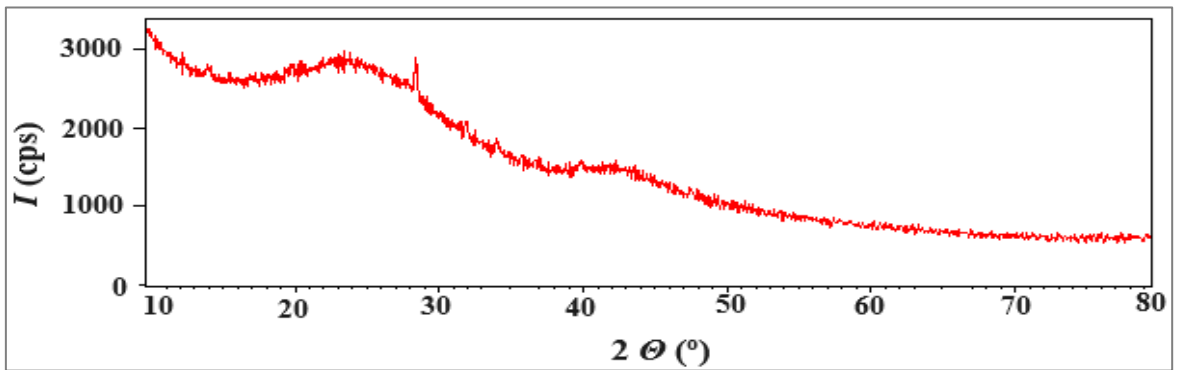


Şekil 4.2. Azot katkılanmış aktif karbon XRD deseni



Şekil 4.3. Fosfor katkılanmış aktif karbon XRD deseni

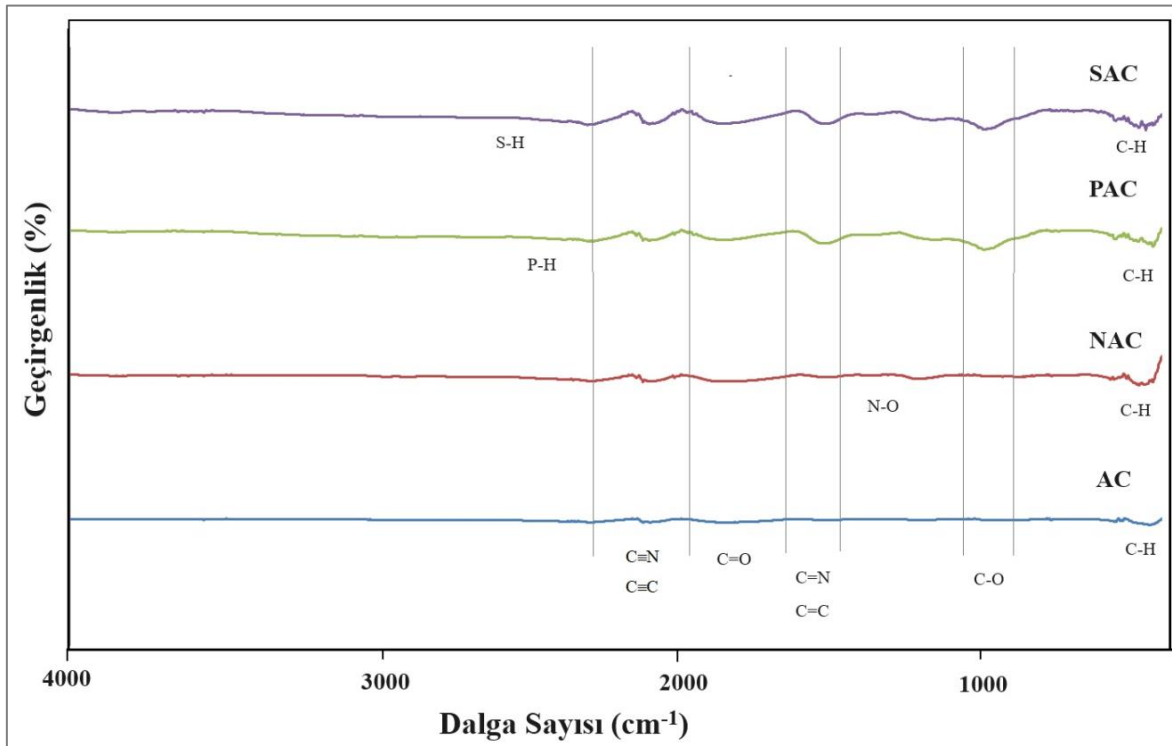
Şekil 4.4. Kükürt katkılı aktif karbonda ise farklı kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği fırından çıkarırken alev aldığından anlaşılmıştır. Bu sebeple beklenen XRD deseni elde edilememiştir. Diğer numunelerden farklı olarak $2\theta = 23^\circ$ civarında kuvvetli yayvan difraksiyon piki (002) ile grafit yapısının meydana geldiği öngörülmektedir.



Şekil 4.4. Kükürt katkılanmış aktif karbon XRD deseni

4.2. FTIR Analizi

FTIR analizi nitel olarak yüzeydeki fonksiyonel grupların dağılımlarının belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu analiz ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilmiş aktif karbonda meydana gelen yapısal değişiklikler belirlenmiştir. Şekil 4.5’de KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.5. Aktif karbon numunelerin FTIR spektrumları

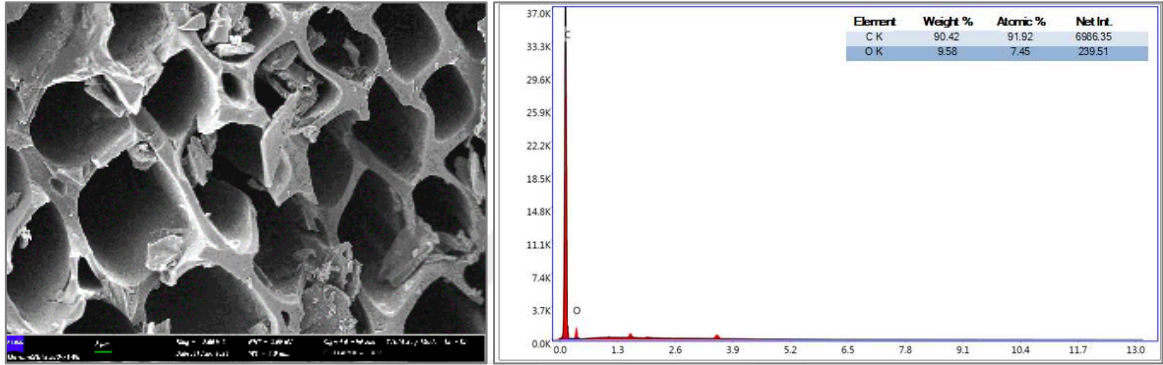
Odunsu yapıdaki maddelerin FTIR bileşenleri başlıca; polisakkaritlerin OH grupları, karbonil ve aromatik yapıda bulunan C=C grupları selülozik yapılarda bulunan fenolik ve polifenolik OH grupları ve alkil gruplarından (hemiselüloz, reçineler) ve ketonlardan meydana gelmektedir. İlgili fonksiyonel grupları içeren odunsu yapıdaki maddelerden oluşan aktif karbonların FTIR grafikleri incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Spektrumda 850–450 cm^{-1} arasında gözlemlenen bantlar aromatik yapıdaki C–H bükülme titreşimlerine aittir. 800-1000 cm^{-1} bandı aralığında kalan pik, C-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1205 cm^{-1} gözlenen pik C-O, 1510 cm^{-1} gözlemlenen pik, C=O

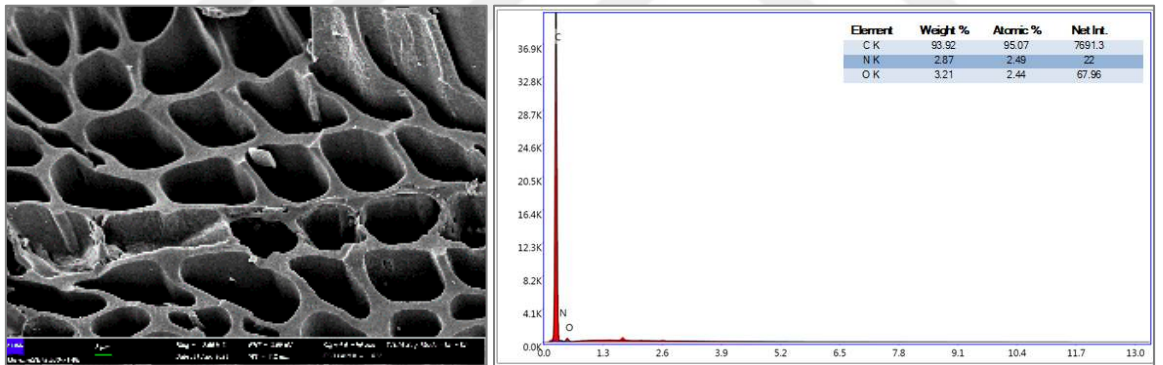
ve/veya C=N gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca 1802 cm^{-1} gözlenen pik ise $\text{C}\equiv\text{C}$ ve/veya $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimlerini karakterize etmektedir (Zhang vd., 2015; Dannish vd., 2013).

4.3. SEM-EDS Analizi

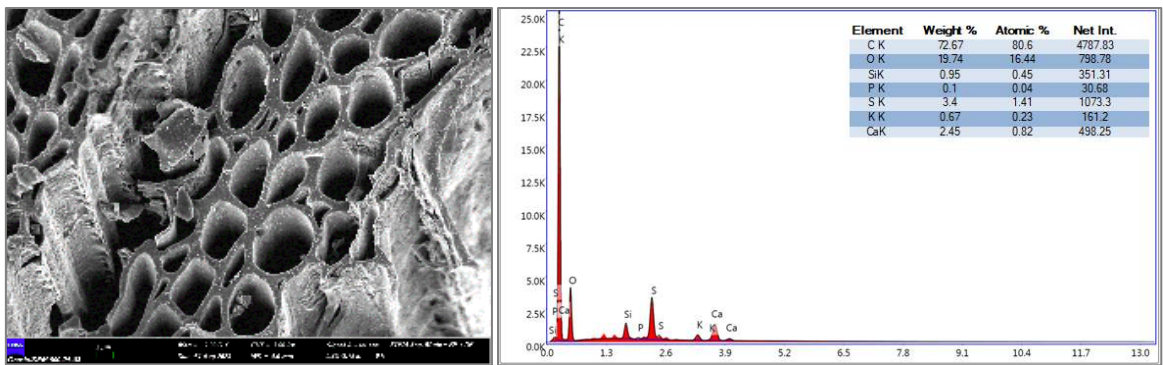
Üretilen aktif karbonların yüzey morfolojisi ve kantitatif kimyasal analizi SEM-EDS ile incelendi. Şekil 4.6- 4.9'da aktif karbonlara ait SEM-EDS görüntüleri verilmiştir.



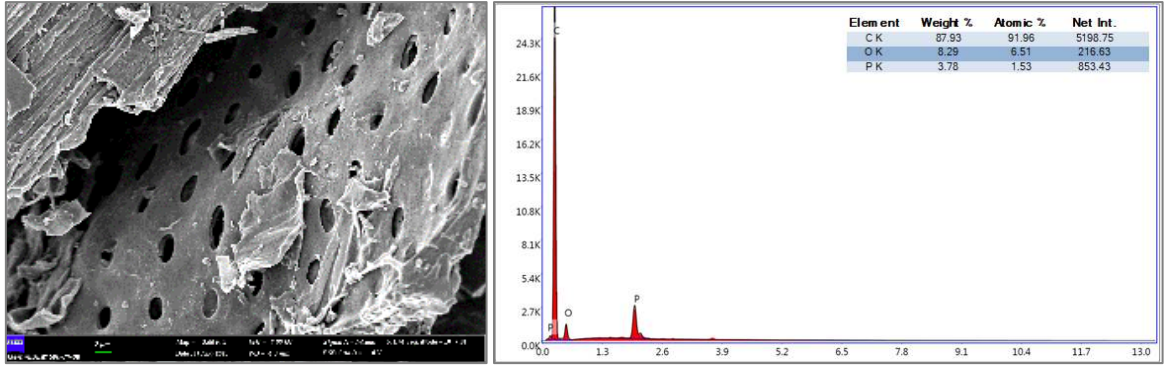
Şekil 4.6. Aktif karbon SEM-EDS verileri



Şekil 4.7. Azot katkılanmış aktif karbon SEM-EDS verileri



Şekil 4.8. Kükürt katkılanmış aktif karbon SEM-EDS verileri

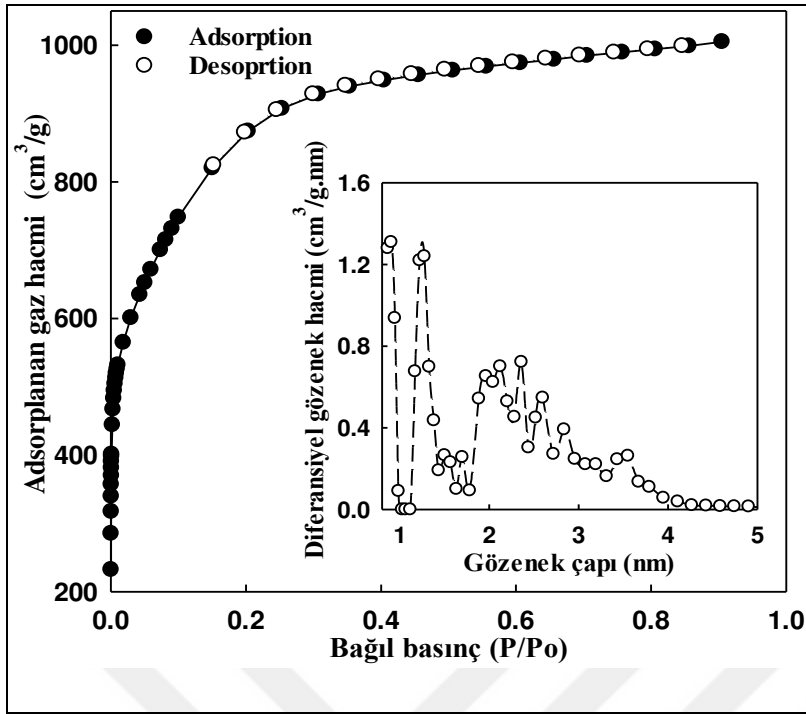


Şekil 4.9. Fosfor katkılanmış aktif karbon SEM-EDS verileri

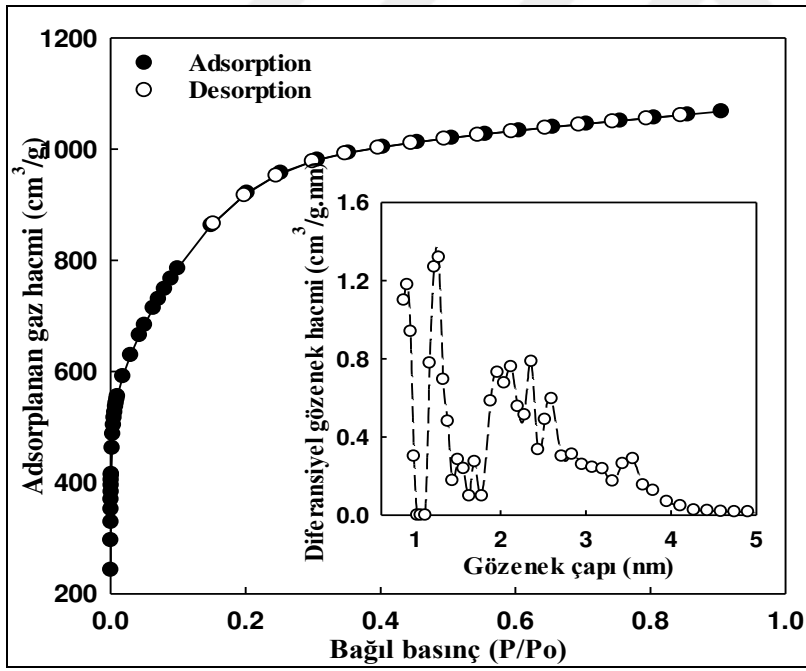
Yüzeyde çeşitli boyutlarda çatlak ve oyuklar olduğu gözlemlenmiştir. Bunun da mikro ve mezo gözenek yapısının bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Tüm karbonların homojen şeklide dağılım gösterdiği ve bal peteğine benzer yapıya sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca azot, kükürt ve fosfor ile katkılama yapılmasının, saf aktif karbonun gözeneklerini zarara uğratmadığı aksine gözeneklilik miktarını arttırdığı belirlendi. Elde edilen karbonların EDS sonuçlarına göre ise kükürt katkılanmış aktif karbon haricinde numunelerin herhangi bir safsızlık içermediği belirlendi. Ayrıca katkılama işleminin başarılı bir şekilde yapıldığı ise N, S ve P elementlerin piklerinin varlığından anlaşılmaktadır.

4.4. BET Analizi

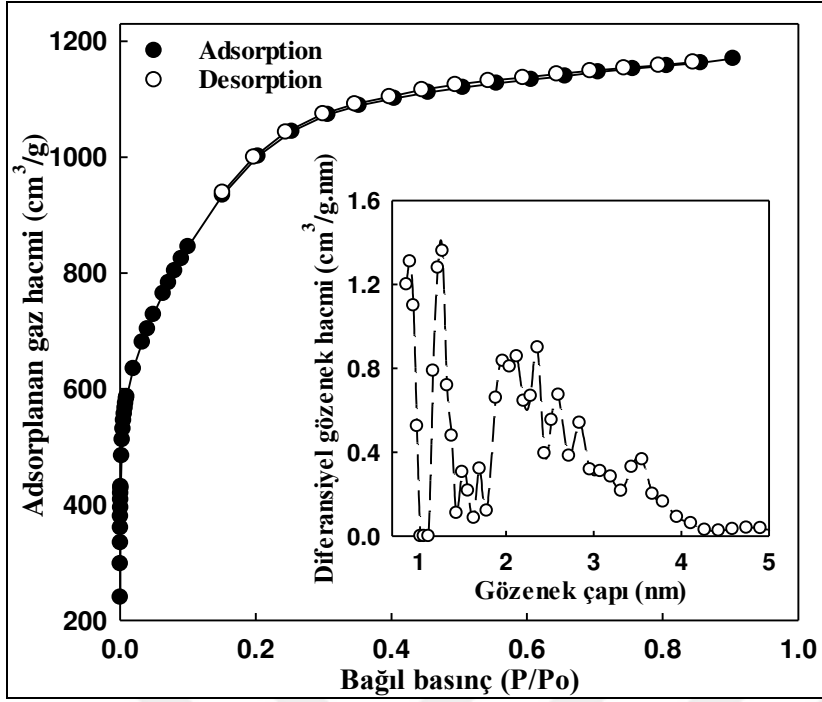
Şekil 4.10-4.13’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi BJJ (Non Local Density Functional Theory) yöntemi kullanılarak gözenek boyut dağılımları hesaplandı.



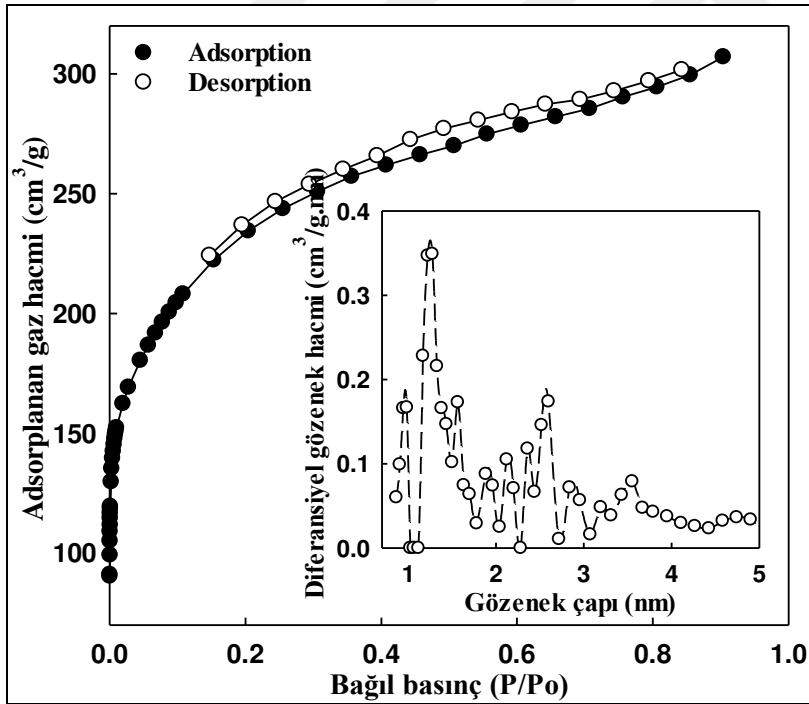
Şekil 4.10. Aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.11. Azot katkılanmış aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.12. Fosfor katkılanmış aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.13. Kükürt katkılanmış aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Kenevir talaşı kullanılarak üretilen aktif karbon malzemelerin yüzey alanı özelliklerine ait bilgiler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen aktif karbonların analiz sonuçları

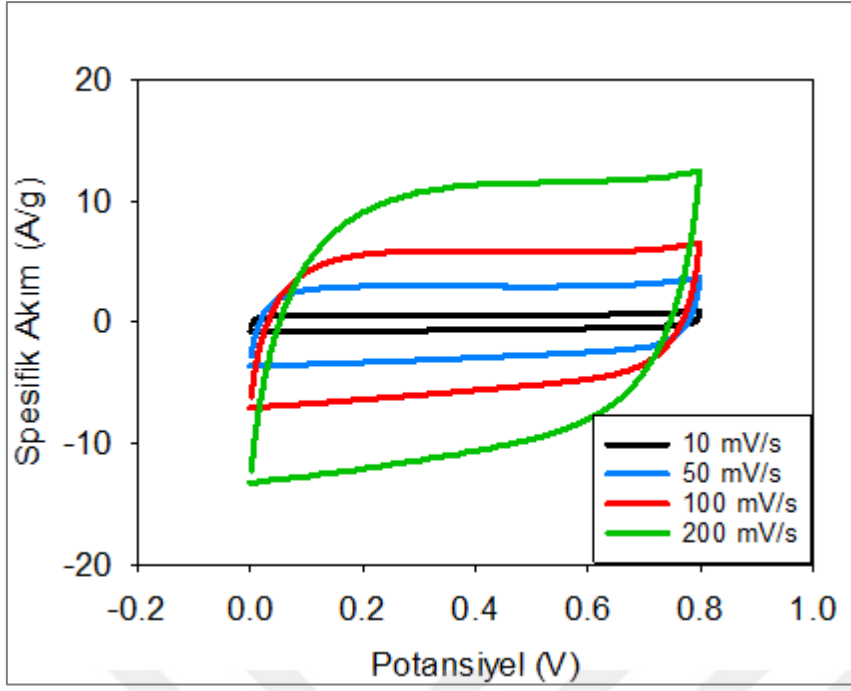
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	V _{mikrogözenek} (cm ³ /g)	V _{mikrogözenek} (%)	V _{mezogözenek} (cm ³ /g)	V _{mezogözenek} (%)	D _p (nm)
AC	2966	1.494	0.830	55.56	0.664	44.44	2.01
NAC	3112	1.589	0.861	54.19	0.728	45.81	2.04
SAC	825	0.458	0.254	55.45	0.204	44.55	2.22
PAC	3456	1.741	0.864	49.63	0.877	50.37	2.02

Adsorplayıcı gözenekleri, IUPAC'ın sınıflandırmasına göre; makro gözenek (çap > 50nm), mezo gözenek (2 < çap < 50nm) ve mikro gözenek (çap < 2nm) olarak üç gruba ayrılmaktadır. Orijinal aktif karbonun yüzey alanı 2966 m²/g, N katkılı örneğinki 3112 m²/g ve P katkılı örneğinki ise 3456 m²/g olarak ölçüldü. Ulaşılan yüzey alanı değerleri, literatürde mevcut biyokütle temelli aktif karbonlarla elde edilen değerlerin önemli bölümünden yüksektir. Yalnızca S katkılı aktif karbon örneğin yüzey alanında önemli bir düşüş gözlemlendi. Genel olarak S katkılama işlemi hariç, katkılama işleminin yüzey alanını artırılmasına olumlu katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, hazırlanan bütün aktif karbon örneklerinin neredeyse eşit oranda mikro ve mezogözenek içerdiği tespit edildi. Bu hiyerarjik ve dengeli gözenek boyut dağılımının, üretilen aktif karbonlar kullanılarak hazırlanan elektrotların yüksek elektrokimyasal performansının önemli bir sebebi olduğu düşünülmektedir.

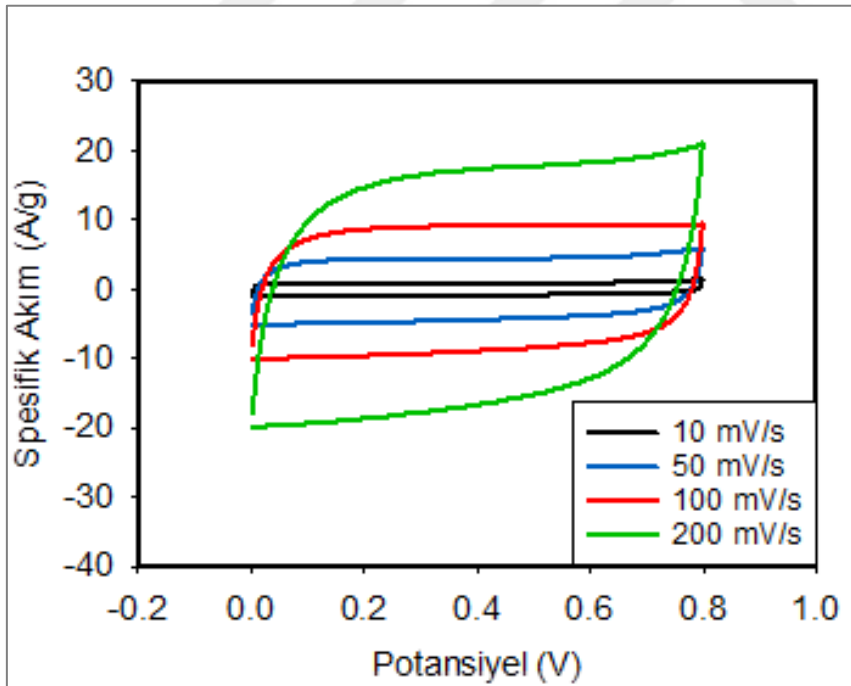
4.5. Elektrokimyasal Performans

4.5.1. Döngüsel Voltametri Analizleri

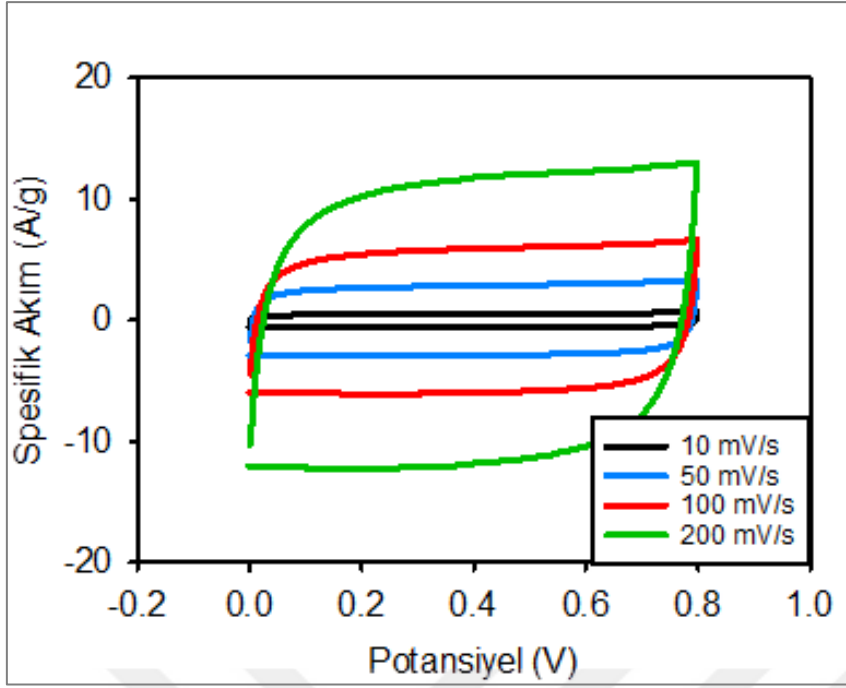
Şekil 4.14-4.18'de üretilen örneklerden hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri ayrı ayrı ve 50 mV/s sabit tarama hızında karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



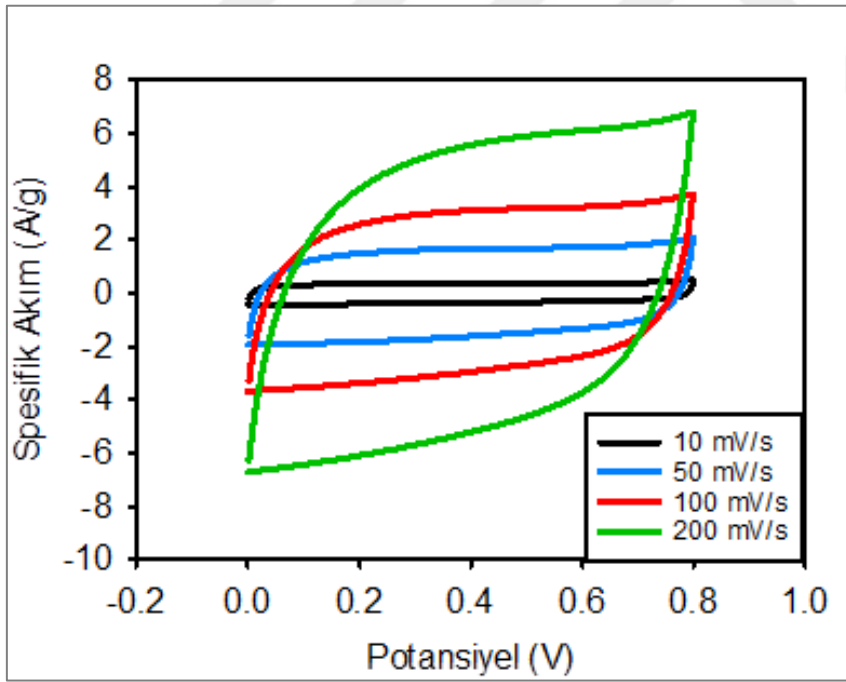
Şekil 4.14. Orijinal AC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri



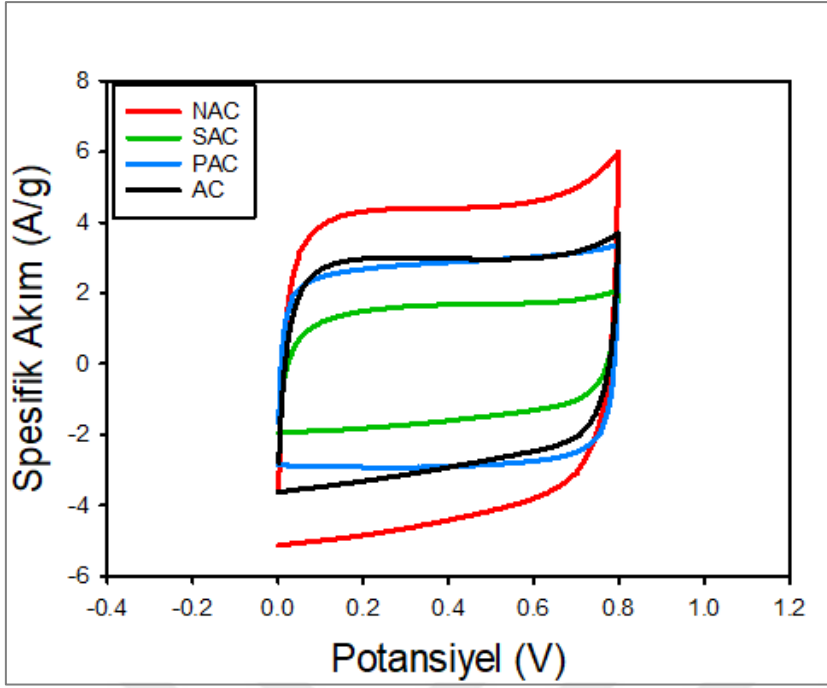
Şekil 4.15. NAC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri



Şekil 4.16. PAC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri



Şekil 4.17. SAC örneğinden hazırlanmış süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltametri eğrileri

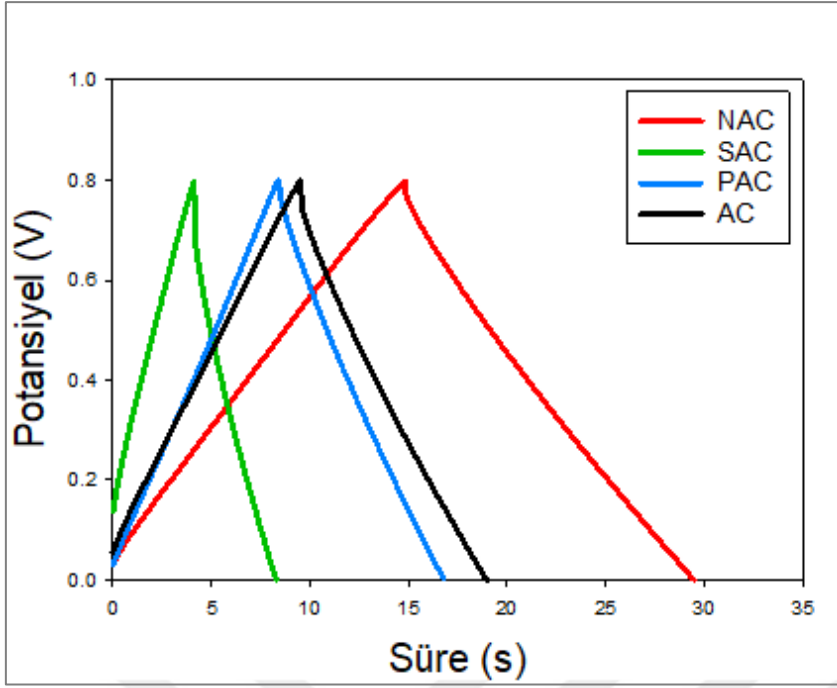


Şekil 4.18. Süperkapasitör hücrelerinin karşılaştırmalı döngüsel voltametri eğrileri (50 mV/s tarama hızında)

Bu eğrilerden de görüldüğü gibi, en yüksek akım yoğunluğu değerine NAC temelli elektrot ile ulaşılmıştır. Elektrotlarda ulaşılan akım yoğunluğu büyükten küçüğe $NAC > AC > PAC > SAC$ şeklindedir. Genel olarak hiçbir elektrotta dikdörtgen şekilden önemli sapma görülmezken, AC ve PAC örneklerinin eğrilerinin bir miktar daha ideal dikdörtgen davranış sergilediği dikkat çekmektedir. Döngüsel voltametri eğrilerindeki bu sapma miktarı elektrot yüzeyindeki faradaik süreçlerin varlığı ile artmaktadır. Dolayısıyla AC ve PAC temelli elektrotların yük depolama mekanizmalarının diğer elektrotlara göre daha az miktarda faradaik reaksiyonlar içerdiği yani daha tersinir davranış gösterdiği söylenebilir.

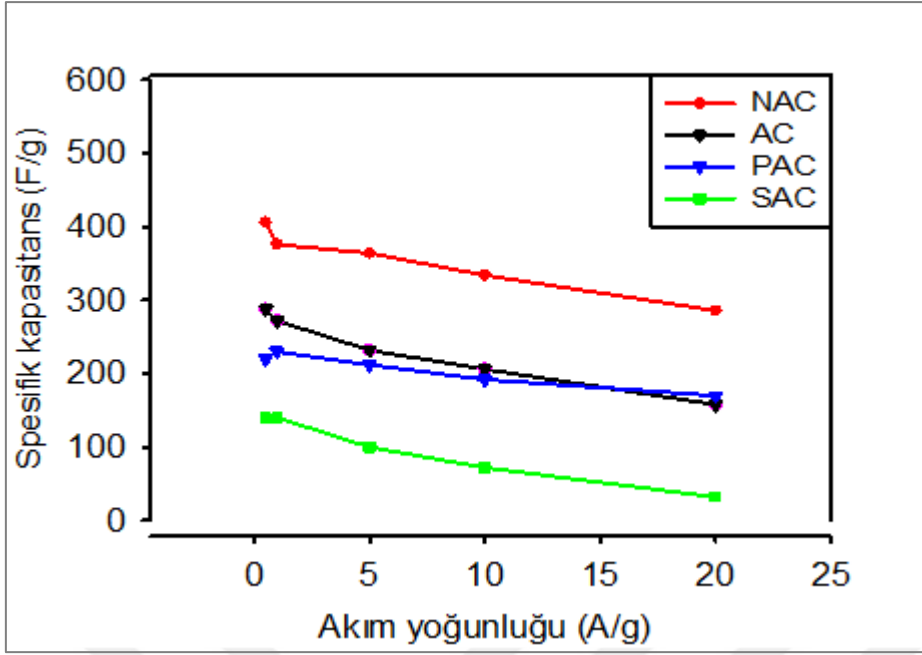
4.5.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Analizi

Şekil 4.19'da tüm elektrotların yüksek sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.19. Süperkapasitör hücrelerinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (10 A/g sabit akım yoğunluğunda)

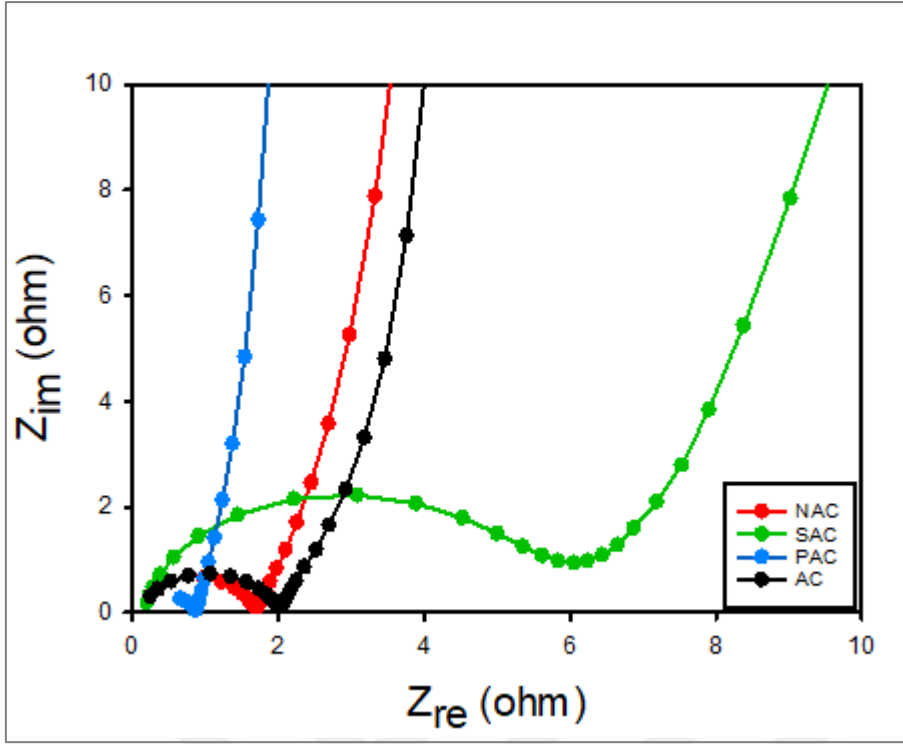
Genel olarak bütün elektrotların neredeyse eşkenar üçgen şeklinde eğrileri olduğu gözlenmekle beraber, özellikle AC ve PAC örneklerinde yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı neredeyse mükemmel simetrik davranış gözlenmektedir. Bunun yanısıra şarj-deşarj süresi, formül gereği spesifik kapasitans ile doğru orantılı olduğundan, üretilen aktif karbonlardan hazırlanan elektrotların spesifik kapasitansları büyükten küçüğe $NAC > AC > PAC > SAC$ şeklindedir. Şekil 4.20’de tüm elektrotların farklı akım yoğunluğu değerlerinde hesaplanan spesifik kapasitansları verilmiştir. NAC temelli elektrot ile 403 F/g gibi oldukça yüksek değere ulaşılmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça kapasitansın düşmesi normaldir.



Şekil 4.20. Aktif karbon örneklerinden hazırlanan elektrotların spesifik kapasitanslarının akım yoğunluğu ile değişimi

4.5.3. Empedans Spektroskopisi

Şekil 4.21’de elektrotların Nyquist eğrileri verilmiştir. Eğrilerde gözlenen yarım dairenin büyüklüğü elektrotun iç direnci ile orantılıdır. Ayrıca, düşük frekans bölgesinde oluşan eğrinin de dikeylik oranı kapasitör performansı ile ilgili bilgi vermektedir. S katkılı örnekten hazırlanmış elektrotun iç direncinin diğer elektrotlardan önemli oranda yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, söz konusu örneğin diğer örneklerle kıyasla kayda değer miktarda düşük olan iç yüzey alanı ile birlikte değerlendirildiğinde; S katkılama işleminin aktif karbonun yüzeyini ve gözenek yapısını tahrip ederek, yüzey alanının düşmesine sebep olduğu ve elektrolit iyonlarının yüzeyde hareketini zorlaştırdığı söylenebilir.



Şekil 4.21. Süperkapasitör hücrelerinin impedans eğrileri (Nyquist eğrileri)

Tablo 4.2. Farklı biyokütlelerden üretilmiş aktif karbonların maksimum kapasitans değerleri

Biyokütle	Aktivasyon Aracı	Atom Katkılama	S _{BET} (m ² /g)	Elektrolit	Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)/ P (W/kg)	Referans
Pamuk Sapı	KOH	-	1227	6 M KOH	111.1 (1A/g Üç Elektrot Sistemi)	12.5/900	Tian vd., 2021
Mango Tohumu	KOH	-	1943	2 M NaOH	135 (2A/g Üç Elektrot Sistemi)	19/1077	Wickramaarachchi vd., 2021
Mısır Koçanı	KOH	N	1722	6 M KOH	382.6 (0.5 A/g Üç Elektrot Sistemi)	18.84/149.36	Song vd., 2020
Kenevir Lifi	KOH	B,N,P	1555.5	6 M KOH	520 (1 A/g İki Elektrot Sistemi)	118/5759	Gunasekaran ve Badhulika, 2021
Limon Kabuğu	ZnCl ₂	N,P	527.1	1 M H ₂ SO ₄	362.66 (1 A/g Üç Elektrot Sistemi)	41.5/540.32	Tiwari vd., 2022
Keçiboynuzu Tohumları		N	2010	6 M KOH	333 (1 A/g Üç Elektrot Sistemi)	26.2/790	Hou vd., 2019
Ceviz Kabuğu	KOH	N,P,S	2583	6 M KOH	332 (0.5 A/g Üç Elektrot Sistemi)	14.08/175	Guo vd., 2021
Kereviz	-	N	1186	6 M KOH	216 (2A/g İki Elektrot Sistemi)	10.1/152.6	He vd., 2019
Bezelye Proteini	KOH	N,O	3500	1 M KOH	413 (1 A/g Üç Elektrot Sistemi)	-	Demir vd., 2018
Atık Şeker Çözeltisi	KOH	N	3612	6 M KOH	303 (5A/g İki Elektrot Sistemi)	10.83/11.10	Zhou vd., 2021
Tütün Sapı	-	N	3326	1 M Li ₂ SO ₄	167 (0.2 A/g İki Elektrot Sistemi)	-	Kleszyk vd., 2015
Atık Çay	H ₃ PO ₄	S	771	6 M KOH 1 M H ₂ SO ₄	144.7 101.9 (1 A/g İki Elektrot Sistemi)	20.1 9.06	Yaglikci vd.,2020
Soya	NaOH	N	1072	1 M H ₂ SO ₄	193 (0.5 A/g Üç Elektrot Sistemi)	24.3/750	Rana vd., 2017
Buğday Gluteni	KOH	N	1805	6 M KOH	350 (0.5 A/g Üç Elektrot Sistemi)	8.3/240	Xu vd., 2018
Soya Sütü Tozu	KOH	N	1208	6 M KOH	240.7 (1 A/g Üç Elektrot Sistemi)	10.2/351	Chen vd. 2019
Kenevir Talaşı	KOH	N	3112	6 M KOH	403 (0.5 A/g İki Elektrot Sistemi)	-	Bu çalışmada

Sonuç olarak, başarıyla tamamlanan çalışma da kenevir talaşından katkılı ve oldukça yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üretilmiş, özellikle N katkılı olan aktif karbon, olup aynı zamanda literatürdeki benzer çalışmalarda karşılaştırdığımızda enerji depolama kapasitesi olarak yüksek bir performans elde edilmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerji krizi ve çevre kirliliği sebeplerinden dolayı verimli ve düşük maliyetli yeni enerji malzemelerin senteziyle depolama teknolojilerinin geliştirilmesi ve enerjinin sürdürülebilir olması oldukça önem arz etmektedir. Yüksek enerji maliyeti, fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve sera gazlarından kaynaklanan iklim değişikliği, toplumun yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmaktadır. Bu yenilenebilir kaynaklardan üretilen elektriğin kullanılmasında en önemli gereksinim, verimli bir enerji depolama sistemidir. Süperkapasitörler, yeşil enerji depolama için en ideal adaylardan biri olarak kabul edilmektedir. Günümüzde enerji teknolojileri arasına yer alan süperkapasitör teknolojileri özellikle enerjinin etkin ve verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyaç haline yeniden kullanımına olanak sunması ile ön planda yer almaktadır.

Süperkapasitörlerdeki performansı etkileyen en önemli parça elektrotlardır. Karbon bazlı malzemeler, geçiş metalleri ve iletken polimerler yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri arsında yer almaktadır. Süperkapasitörlerde, karbon temelli malzemeler yüksek yüzey alanı ve elektriksel özelliklerinden dolayı elektrot malzemesi olarak daha çok kullanılmaktadır. Günümüzde ticari süperkapasitörlerin üretim maliyetlerinin hala çok yüksek olması, bu sistemlerin güncel uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sebeple doğal hammaddelerin atık biyokütlelerinden üretilen aktif karbonların (yeşil karbon) süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanımı son yıllarda artış göstermiştir. Bu malzemelerin kaynaklarının sınırlı olmaması ve geri dönüşümünün kolay olması özelliklerinden dolayı çevreye olumsuz etkileri oldukça düşük oranda olmaktadır. Karbon bazlı süperkapasitörlerin üretimi ile sürdürülebilir çevre ve enerjiye büyük katkı sağlanması hedeflenmektedir. Bu kapsamda süperkapasitör performansının artırılabilmesi için, elektrot malzemesinin yapısını ve özelliklerini kontrol etmek, geliştirmek ve optimize etmek büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak kenevir talaşı (atık) kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi yapıldı ve karakterize edildi. Sonrasında performansını arttırmak için karbon malzemeye, içyapı ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla azot, fosfor ve kükürt atomları katkılındı. Süperkapasitörlerin kapasitif performansları iki elektrotlu sistem kullanılarak analiz edildi. Üretilen aktif karbonlardan hazırlanan elektrotların spesifik kapasitansları büyükten küçüğe doğru $NAC > AC > PAC > SAC$ şeklinde olduğu belirlendi. Atom katkılanması yapılarak, aktif karbonun yapısındaki elektrokimyasal aktif alanlar oluşturularak (etkin depolama alanları), difüzyon

kinetik enerji seviyesinde ve karbon tabakaları arasındaki mesafede artış olması sağlandı. Dolayısıyla enerji depolama kapasitansına ek olarak, faradayik (psödokapasitans) veya adsorpsiyon-desorpsiyon etkisi ile de katkıda bulunduğu belirlendi. Böylece uygulanan katkılama yöntemi; süperkapasitörün kapasitans değerinin artmasında ve kapasitörün ömrünün uzamasında önemli rol oynadığı kanıtlandı. Ayrıca S katkılama işleminin aktif karbonun yüzeyini ve gözenek yapısını tahrip ederek, yüzey alanının düşmesine sebep olduğu ve elektrolit iyonlarının yüzeyde hareketini zorlaştırdığı belirlendi.

Bu sonuçlar neticesinde, kenevir biyokütlesinden elde edilen karbon malzemeye heteroatom katkılaması yapılması ile üretilen elektrot malzemenin yüksek performanslı süperkapasitörlerde kullanımı için oldukça uygun bir atık biyokütle olduğu belirlendi.



6. KAYNAKLAR

- Afif, A., Rahman, S. M., Azad, A. T., Zaini, J., Islan, M. A., & Azad, A. K. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage—A review. *Journal of Energy Storage*, 25, 100852. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>
- Amirante, R., Cassone, E., Distaso, E., & Tamburrano, P. (2017). Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. *Energy Conversion and Management*, 132, 372-387. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.046>
- Arteconi, A., Ciarrocchi, E., Pan, Q., Carducci, F., Comodi, G., Polonara, F., & Wang, R. (2017). Thermal energy storage coupled with PV panels for demand side management of industrial building cooling loads. *Applied Energy*, 185, 1984-1993. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.025>
- Boota, M., & Gogotsi, Y. (2019). MXene—conducting polymer asymmetric pseudocapacitors. *Advanced Energy Materials*, 9(7), 1802917. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802917>
- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91(1), 37-50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- Cai, X., Xiao, Y., Sun, W., & Yang, F. (2022). Glucose-derived activated carbons for supercapacitors: Comparison between single O doping and N/O co-doping. *Electrochimica Acta*, 406, 139861-139876. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139861>
- Chan, K. Y., Jia, B., Lin, H., Hameed, N., Lee, J. H., & Lau, K. T. (2018). A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage. *Composite Structures*, 188, 126-142. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.072>
- Chen, K., & Xue, D. (2016). Materials chemistry toward electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(20), 7522-7537. <https://doi.org/10.1039/C6TA01527A>

- Chen, M., Yu, D., Zheng, X., & Dong, X. (2019). Biomass based N-doped hierarchical porous carbon nanosheets for all-solid-state supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 21, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.017>
- Cheng, Y., Xiao, X., Pan, K., & Pang, H. (2020). Development and application of self-healing materials in smart batteries and supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122565. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122565>
- Chung, D. D. L. (2018). Development, design and applications of structural capacitors. *Applied Energy*, 231, 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.132>
- Jeguirim, M., & Limousy, L. (Eds.). (2019). *Char and carbon materials derived from biomass: Production, characterization and applications*. Mulhouse: Elsevier. 383-427.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. M., & Sulaiman, O. (2013). Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.003>
- Demir, M., Ashourirad, B., Mugumya, J. H., Saraswat, S. K., El-Kaderi, H. M., & Gupta, R. B. (2018). Nitrogen and oxygen dual-doped porous carbons prepared from pea protein as electrode materials for high performance supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18549-18558. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.220>
- Dubey, P., Shrivastav, V., Maheshwari, P. H., & Sundriyal, S. (2020). Recent advances in biomass derived activated carbon electrodes for hybrid electrochemical capacitor applications: Challenges and opportunities. *Carbon*, 170, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.056>
- Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., & Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 229, 219-228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189-1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>

- Goodenough, J. B. (2014). Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 14-18. <https://doi.org/10.1039/C3EE42613K>
- Gopiraman, M., Deng, D., Kim, B. S., Chung, I. M., & Kim, I. S. (2017). Three-dimensional cheese-like carbon nanoarchitecture with tremendous surface area and pore construction derived from corn as superior electrode materials for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 409, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.209>
- Gu, W., & Yushin, G. (2014). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(5), 424-473. <https://doi.org/10.1002/wene.102>
- Gu, W., & Yushin, G. (2014). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(5), 424-473. <https://doi.org/10.1002/wene.102>
- Guo, D., Li, Z., Liu, P., & Sun, M. (2021). N, P, S co-doped biomass-derived hierarchical porous carbon through simple phosphoric acid-assisted activation for high-performance electrochemical energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(11), 8197-8209. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.013>
- Gunasekaran, S. S., & Badhulika, S. (2021). Divulging the electrochemical hydrogen storage of ternary BNP-doped carbon derived from biomass scaled to a pouch cell supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(71), 35149-35160. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.104>
- Fic, K., Platek, A., Piwek, J., & Frackowiak, E. (2018). Sustainable materials for electrochemical capacitors. *Materials Today*, 21(4), 437-454. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.005>
- Hayashi, J. I., Uchibayashi, M., Horikawa, T., Muroyama, K., & Gomes, V. G. (2002). Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃. *Carbon*, 40(15), 2747-2752. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00151-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00151-3)

- He, J., Zhang, D., Han, M., Liu, X., Wang, Y., Li, Y., Zhang, X., Wang, K., Feng, H., & Wang, Y. (2019). One-step large-scale fabrication of nitrogen doped microporous carbon by self-activation of biomass for supercapacitors application. *Journal of Energy Storage*, 21, 94-104. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.015>
- Hou, L., Hu, Z., Wang, X., Qiang, L., Zhou, Y., Lv, L., & Li, S. (2019). Hierarchically porous and heteroatom self-doped graphitic biomass carbon for supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 540, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.029>
- Huang, J., Chen, J., Yin, Z., & Wu, J. (2020). A hierarchical porous P-doped carbon electrode through hydrothermal carbonization of pomelo valves for high-performance supercapacitors. *Nanoscale Advances*, 2(8), 3284-3291. <https://doi.org/10.1039/D0NA00211A>
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), 10628-10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>
- İnal, İ. I. G. (2016). *Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı* (Tez No. 434763) [Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara]. 1-7.
- İnal, İ. I. G., Holmes, S. M., Banford, A., & Aktas, Z. (2015). The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357, 696-703. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.067>
- Kleszyk, P., Ratajczak, P., Skowron, P., Jagiello, J., Abbas, Q., Frąckowiak, E., & Béguin, F. (2015). Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation of tobacco stems and their application to supercapacitors. *Carbon*, 81, 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.043>
- Krummacher, J., Schütter, C., Hess, L. H., & Balducci, A. (2018). Non-aqueous electrolytes for electrochemical capacitors. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.036>

- Koohi-Fayegh, S., & Rosen, M. A. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27, 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- Kötz, R., & Carlen, M. J. E. A. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2483-2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
- Kumar, Y., Rawal, S., Joshi, B., & Hashmi, S. A. (2019). Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 667-692. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4160-3>
- Lin, G., Ma, R., Zhou, Y., Liu, Q., Dong, X., & Wang, J. (2018). KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbons for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 261, 49-57. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.107>
- Liu, H., Liu, X., Wang, S., Liu, H. K., & Li, L. (2020). Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Materials*, 28, 122-145. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.003>
- Lozano-Castello, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Shiraishi, S., Kurihara, H., & Oya, A. (2003). Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon*, 41(9), 1765-1775. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00141-6)
- Low, W. H., Khiew, P. S., Lim, S. S., Siong, C. W., & Ezeigwe, E. R. (2019). Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 1324-1356. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.102>
- Marsh, H., & Rodriguez, F. R. (2006). *Activated carbon*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 153-157.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., & Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123-145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>

- Nazir, H., Batool, M., Osorio, F. J. B., Isaza-Ruiz, M., Xu, X., Vignarooban, K., Patrick Phelan, P., Inamuddin, G., & Kannan, A. M. (2019). Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 129, 491-523. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.12>
- Oubagaranadin, J. U. K., & Murthy, Z. V. P. (2011). *Activated carbons: Classifications, properties and applications. Activated carbon: Classifications, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers Inc, 239-266.
- Oladipo, A. A. (2021). N, S co-doped biocarbon for supercapacitor application: Effect of electrolytes concentration and modelling with artificial neural network. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124129. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124129>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Poornima, B. H., & Vijayakumar, T. (2022). Hydrothermal synthesis of Boron-doped porous carbon from Azadirachta Indica wood for supercapacitor application. *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 109953-109964. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109953>
- Parikka, M. (2004). Global biomass fuel resources. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 613-620. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.07.005>
- Sharma, K., Arora, A., & Tripathi, S. K. (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21, 801-825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>
- Rajapaksha, H. G. N., Meghapathirana, N., Perera, K. S., & Vidanapathirana, K. P. (2022). Cost-effective, environmental friendly electrochemical double-layer capacitor with an optimized electrode composition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(15), 11794-11801. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08143-7>
- Rajeshwar, K., Baltruschat, H., & Sun, Y. K. (2014). Electrochemical energy conversion: Past, present, and future. *ChemPhysChem*, 15(10), 1903-1904. <https://doi.org/10.1002/cphc.201400099>

- Rana, M., Subramani, K., Sathish, M., & Gautam, U. K. (2017). Soya derived heteroatom doped carbon as a promising platform for oxygen reduction, supercapacitor and CO₂ capture. *Carbon*, 114, 679-689. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.059>
- Ranalli, P. (1999). *Advances in hemp research*. Florida: CRC Press.
- Rawal, S., Kumar, Y., Mandal, U. K., Kumar, A., Tanwar, R., & Joshi, B. (2021). Synthesis and electrochemical study of phosphorus-doped porous carbon for supercapacitor applications. *SN Applied Sciences*, 3, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04187-2>
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A., & Kwon, E. E. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>
- Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2008). Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1288-1296. <https://doi.org/10.1021/ie070924w>
- Rosas, J. M., Bedia, J. R. M. J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2009). HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. *Fuel*, 88(1), 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.004>
- Satpathy, S., Das, S., & Bhattacharyya, B. K. (2020). How and where to use super-capacitors effectively, an integration of review of past and new characterization works on super-capacitors. *Journal of Energy Storage*, 27, 101044. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101044>
- Sharma, P., & Bhatti, T. S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901-2912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>
- Shobana, M. K. (2019). Metal oxide coated cathode materials for Li ion batteries—A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 802, 477-487. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.194>
- Siddiqui, R., & Bajpai, U. (2012). Deviation in the performance of solar module under climatic parameter as ambient temperature and wind velocity in composite climate. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2(3), 486-490.

- Song, Y., Qu, W., He, Y., Yang, H., Du, M., Wang, A., Yang, Q., & Chen, Y. (2020). Synthesis and processing optimization of N-doped hierarchical porous carbon derived from corncob for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 32, 101877. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101877>
- Stević, Z., Rajčić-Vujasinović, M., Bugarinović, S., & Dekanski, A. (2010). Construction and characterisation of double layer capacitors. *Acta Physica Polonica A*, 117(1), 228-233. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.117.228>
- Sun, S., Han, F., Wu, X., & Fan, Z. (2020). One-step synthesis of biomass derived O, N-codoped hierarchical porous carbon with high surface area for supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*, 31(9), 2235-2238. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.11.023>
- Taer, E., Taslim, R., Putri, A. W., Apriwandi, A., & Agustino, A. (2018). Activated carbon electrode made from coconut husk waste for supercapacitor application. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(12), 12072-12084. <https://doi.org/10.20964/2018.12.19>
- Tahalyani, J., Akhtar, M. J., Cherusseri, J., & Kar, K. K. (2020). Characteristics of capacitor: Fundamental aspects. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, 1-51. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_1
- Teo, E. Y. L., Muniandy, L., Ng, E. P., Adam, F., Mohamed, A. R., Jose, R., & Chong, K. F. (2016). High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 192, 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.140>
- Thomas, P., Lai, C. W., & Johan, M. R. B. (2019). Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for super-capacitor-based energy storage and environmental applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 54-85. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.021>
- Tian, J., Zhang, T., Talifu, D., Abulizi, A., & Ji, Y. (2021). Porous carbon materials derived from waste cotton stalk with ultra-high surface area for high performance supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 143, 111446-111457. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111457>

- Tian, X., Ma, H., Li, Z., Yan, S., Ma, L., Yu, F., Gang Wang, G., Guo, X., Ma, Y., & Wong, C. (2017). Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 359, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.054>
- Tiwari, B., Joshi, A., Munjal, M., Kaur, G., Sharma, R. K., & Singh, G. (2022). Synergistic combination of N/P dual-doped activated carbon with redox-active electrolyte for high performance supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 161, 110449-110457. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110449>
- Vol'fkovich, Y. M., & Serdyuk, T. M. (2002). Electrochemical capacitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38, 935-959. <https://doi.org/10.1023/A:1020220425954>
- Vollaro, R. D. L., Faga, F., Tallini, A., Cedola, L., & Vallati, A. (2015). Energy and thermodynamical study of a small innovative compressed air energy storage system (micro-CAES). *Energy Procedia*, 82, 645-651. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.017>
- Wang, H., Xu, Z., Kohandehghan, A., Li, Z., Cui, K., Tan, X., Stephenson, T. J., King'andu, C. K., Holt, C. M. B., Olsen, B. C., Tak, J. K., Harfield, D., Anyia, A. O., & Mitlin, D. (2013). Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy. *ACS Nano*, 7(6), 5131-5141. <https://doi.org/10.1021/nn400731g>
- Wang, J. A., Lu, Y. T., Lin, S. C., Wang, Y. S., Ma, C. C. M., & Hu, C. C. (2018). Designing a novel polymer electrolyte for improving the electrode/electrolyte interface in flexible all-solid-state electrical double-layer capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(21), 17871-17882. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02046>
- Wang, K., Wang, N., He, J., Yang, Z., Shen, X., & Huang, C. (2017). Graphdiyne nanowalls as anode for lithium—ion batteries and capacitors exhibit superior cyclic stability. *Electrochimica Acta*, 253, 506-516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.101>
- Wickramaarachchi, W. K. P., Minakshi, M., Gao, X., Dabare, R., & Wong, K. W. (2021). Hierarchical porous carbon from mango seed husk for electro-chemical energy storage. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100158-100173. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100158>

- Xiao, X., Zhang, C. J., Lin, S., Huang, L., Hu, Z., Cheng, Y., Li, T., Qiao, W., Long, D., Huang, Y., Liqiang Mai, L., Gogotsi, Y., Zhou, J. (2015). Intercalation of cations into partially reduced molybdenum oxide for high-rate pseudocapacitors. *Energy Storage Materials*, 1, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.05.001>
- Xu, S. W., Zhao, Y. Q., Xu, Y. X., Chen, Q. H., Zhang, G. Q., Xu, Q. Q., Zhao, D. D., Zhang, X., Xu, C. L. (2018). Heteroatom doped porous carbon sheets derived from protein-rich wheat gluten for supercapacitors: The synergistic effect of pore properties and heteroatom on the electrochemical performance in different electrolytes. *Journal of Power Sources*, 401, 375-385. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.012>
- Yaglikci, S., Gokce, Y., Yagmur, E., & Aktas, Z. (2020). The performance of sulphur doped activated carbon supercapacitors prepared from waste tea. *Environmental Technology*. 41, 36-48. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1575480>
- Yang, R., Liu, G., Li, M., Zhang, J., & Hao, X. (2012). Preparation and N₂, CO₂ and H₂ adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa* L.) stem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.004>
- Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., & Thomas, J. (2015). Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 702-730. <https://doi.org/10.1039/C4EE03229B>
- Zhang, G., Chen, Y., Chen, Y., & Guo, H. (2018). Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 102, 391-398. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.006>
- Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., & Dorrell, D. G. (2018). A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1868-1878. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. A., & Chen, J. (2015). Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energy & Fuels*, 29(2), 872-876. <https://doi.org/10.1021/ef502462p>

- Zhao, B., Ran, R., Liu, M., & Shao, Z. (2015). A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 98, 1-71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
- Zhou, Z., Cao, J. P., Wu, Y., Zhuang, Q. Q., Zhao, X. Y., Wei, Y. L., & Bai, H. C. (2021). Waste sugar solution polymer-derived N-doped carbon spheres with an ultrahigh specific surface area for superior performance supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(44), 22735-22746. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.126>



Yalçın ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

YOZGAT 2024



**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**