



**BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN
AKTİF KARBONLARIN
YÜKSEK PERFORMANSLI
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

Yüksek Lisans Tezi

**Meryem Beril MAŞLAK
Eskişehir 2022**

**BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN YÜKSEK
PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

Meryem Beril MAŞLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Meryem Beril MAŞLAK'ın Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonların Yüksek Performanslı Süperkapasitör Uygulamaları başlıklı çalışması 25/08/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Lütfen doldurunuz Anabilim dalında Lütfen seçiniz Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Funda ATEŞ	
Üye	: Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Evren ARIÖZ	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

25/08/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm yüksek lisans đrencisi Meryem Beril MAşLAK, BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Prof. Dr. Funda ATEş

ÖZET

BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN YÜKSEK PERFORMANSLI SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Meryem Beril MAŞLAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2022

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Günümüzde artan enerji talebi, fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevresel sorunlar, toplumu yeni enerji üretim yolları bulmaya ve üretilen enerjiyi verimli bir şekilde depolamaya yöneltmiştir. Umut veren enerji depolama cihazları arasında yerini alan süperkapasitörler hızlı şarj/deşarj kabiliyeti, yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gibi ilgi çeken özelliklere sahiptir. Yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı, iyi elektrik iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle karbon temelli malzemeler süperkapasitör uygulamalarında büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışma kapsamında süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere nar posasından aktif karbonlar üretilmiştir. Üretilen farklı özellikteki aktif karbonların elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Farklı gözenek yapıları ve yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar elde etmek için KOH ve $ZnCl_2$ aktivasyon araçları ile farklı doyurma oranları ve sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretim yapılmıştır. Üretilen aktif karbonların yapısal ve morfolojik özellikleri, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (BET yüzey analizi), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların ise elektrokimyasal analizleri döngüsel voltametri (CV), empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda 500 °C'de 1:1 ($ZnCl_2$ /Nar posası, w/w) oranında üretilen aktif karbon $1384 \text{ m}^2/\text{g}$ ile en yüksek yüzey alanını göstermiştir. Elektrokimyasal testler sonucunda, yüksek mikro gözenekli alana sahip elektrot malzemesi ile, iletkenlik artırıcı olarak Süper P Karbon siyahı kullanarak 6 M KOH elektrolitte 0.1 A/g'de 201 Fg^{-1} 'lik mükemmel spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, nar posasından üretilen aktif karbonların süper kapasitör uygulaması için umut verici bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Nar posası, Aktif karbon, Süperkapasitör, Spesifik Kapasitans, Elektrot.

ABSTRACT

HIGH PERFORMANCE SUPERCAPACITOR APPLICATIONS OF ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM BIOMASS

Meryem Beril MAŞLAK

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2022

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Nowadays, increasing energy demand, rapid depletion of fossil fuels and environmental problems have led the society to find new energy production ways and to store the produced energy efficiently. Supercapacitors, as promising energy storage devices, which are of great interest in the field of energy storage improvement, have interesting features such as fast charge/discharge capability, high power density and long cycle life. Carbon-based materials are of great interest in supercapacitor applications due to their properties such as high porosity and surface area, good electrical conductivity.

In this study, activated carbons were produced from pomegranate marcs to be used as electrode material in supercapacitors. The electrochemical performances of the produced activated carbons with different surface properties were investigated. Production was carried out by chemical activation method with KOH and $ZnCl_2$ activation tools at different impregnate rates and temperatures. The structural and morphological properties of the produced activated carbons were investigated using N_2 adsorption-desorption isotherm (BET surface analysis), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The electrochemical properties of electrodes were performed using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods.

As a result of the analyses, the produced activated carbon at 500 °C at a ratio of 1:1 ($ZnCl_2$ /Pomegranate pulp, w/w) showed the highest surface area with 1384 m²/g. The electrochemical test results show that an excellent specific capacitance value of 201 Fg⁻¹ at 0.1 A/g in 6 M KOH electrolyte was achieved by using Super P Carbon black as a conductivity enhancer, with electrode material with high microporous area. In conclusion, the results confirm that pomegranate-based carbon has the potential to be a promising electrode material for supercapacitors.

Keywords: Pomegranate marcs, Activated carbon, Supercapacitor, Specific capacitance, Electrode.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarında her türlü olanağı sağlayıp bana yol gösteren, görüşleri ile katkıda bulunan ve desteği ile her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Funda ATEŞ'e,

Deneyisel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Araş. Gör. Murat Tamer, Araş. Gör. Agah Yıldız'a ve bölümümüzün değerli öğretim üyeleri ve çalışanlarına,

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerinden dolayı sevgili annem Öznur Maşlak, babam Yakup Maşlak, abim Berk Maşlak ve arkadaşlarıma en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Meryem Beril MAŞLAK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Meryem Beril MAŞLAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON	3
2.1. Aktif Karbonların Özellikleri	3
2.2. Aktif Karbonların Sınıflandırılması.....	4
2.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	5
2.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Nar Hammaddesinin Kullanılması	5
2.4. Aktif Karbon Üretimi	6
2.4.1. Karbonizasyon.....	7
2.4.2. Aktivasyon	8
2.4.2.1. Fiziksel (ısı) aktivasyon	8
2.4.2.2. Kimyasal aktivasyon.....	8
2.5. Aktif Karbonların Kullanım Alanları.....	9

3. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ.....	10
3.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri	12
3.2. Süperkapasitörler	13
3.2.1. Süperkapasitörler ve diğer enerji depolama mekanizmalarının karşılaştırılması.....	15
3.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırması.....	17
3.3.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC).....	18
3.3.2. Psödokapasitörler (PC).....	20
3.3.3. Hibrit kapasitörler	21
3.4. Süperkapasitör Malzemeleri	22
3.4.1. Elektrot malzemeleri.....	22
3.4.1.1. Aktif karbonların elektrot malzemesi olarak kullanılması..	25
3.4.2. Elektrolit malzemeleri	26
3.4.3. Seperatörler (Ayrıcılar).....	27
3.5. Süperkapasitörlerin Teorik Konsepti	28
3.6. Süperkapasitör Performans Ölçüm Teknikleri.....	29
3.6.1. Döngüsel voltametri (CV).....	30
3.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)	30
3.6.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	31
3.7. Literatürde Yer Alan Biyokütle Kaynaklı Aktif Karbonlardan Üretilen Süperkapasitörler	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
4.1. Hammaddenin Hazırlanması	38
4.2. Aktif Karbonun Hazırlanması.....	38
4.3. Biyokütle ve Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	42
4.3.1. Nem miktarı tayini	42
4.3.2. Kül miktarı tayini.....	43

4.3.3. Uçucu madde miktar tayini.....	43
4.3.4. Sabit karbon miktar tayini.....	44
4.3.5. Hammaddenin elementel analizi.....	44
4.3.6. Yüzey analizi.....	44
4.3.7. Fourier transform infrared (FTIR) analizi	45
4.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	46
4.4. Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması.....	46
4.4.1. Pürüzlendirme (etching) işlemi.....	46
4.4.2. Elektrot karışımının hazırlanması	47
4.4.3. Film aplikatör uygulanarak elektrotların kaplanması.....	48
4.4.4. Süperkapasitörlerin analiz için hazırlanması.....	49
4.4.5. Elektrokimyasal ölçümler	50
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	52
5.1. Hammadde ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	52
5.1.1. Nem ve kül miktarı tayini.....	52
5.1.2. Hammaddenin uçucu madde ve sabit karbon miktarı tayini	52
5.1.3. Hammaddenin elementel analizi.....	53
5.1.4. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, yüzey alanları.....	53
5.1.4.1. Sıcaklık parametresinin incelenmesi	53
5.1.4.2. Emdirme oranı parametresinin incelenmesi.....	56
5.1.5. FTIR Analizi	59
5.1.6. SEM Analizi.....	61
5.2. Süperkapasitör Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı	65
5.2.1. Aktifleştirici Araç Cinsinin Elektrokimyasal Performans Üzerine Etkisi	66
5.2.1.1. H ₂ SO ₄ elektrolitinde yapılan analizler	66
5.2.1.2. KOH elektrolitinde yapılan analizler	71

5.2.2. İletkenlik Arttırıcı Cinsinin Elektrokimyasal Performans Üzerine Etkisi	75
5.2.2.1. H ₂ SO ₄ elektrolitinde yapılan analizler	76
5.2.2.2. KOH elektrolitinde yapılan analizler	81
5.2.3. Elektrolit Cinsinin Elektrokimyasal Performans Üzerine Etkisi	87
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	88
KAYNAKÇA	90
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Aktif karbonun gözenek yapısı (Patel, 2019).....	4
Şekil 2.2. Granüler aktif karbon (a), Pellet aktif karbon (b), Toz aktif karbon (c) (Abbas vd., 2007).....	4
Şekil 2.3. Narın ve posasının görüntüsü (http-2).....	6
Şekil 2.4. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin şeması.....	7
Şekil 3.1. Geleneksel kapasitörlerin, elektrokimyasal kapasitörlerin (süperkapasitörler), pillerin ve yakıt hücrelerinin özgül enerji ve güç yetenekleri karşılaştırması, Ragone Grafiği	12
Şekil 3.2. Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması (González vd., 2016; Raza vd., 2018)	18
Şekil 3.3. EDLC'in yük depolama mekanizması (Vangari vd., 2013).....	20
Şekil 3.4. Psödokapasitörlerin enerji depolama mekanizması(Vangari vd., 2013.	21
Şekil 3.5.Hibrit kapasitörlerin şematik gösterimi (Vangari vd., 2013)	22
Şekil 3.6. Ticari kapasitörler içinde bulunan seperatör (Patrice Simon & Gogotsi, 2008)	28
Şekil 4.1. Deneysel çalışmanın şematik özeti.....	37
Şekil 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan nar posasının öğütülmüş hali.....	38
Şekil 4.3. Karbonizasyon deney düzeneği.....	39
Şekil 4.4. Uniterm Yüksek Sıcaklık Reaktörü.....	39
Şekil 4.5. Reaktör düzeneği deney şeması	40
Şekil 4.6. Üretilen aktif karbonun son hali	40
Şekil 4.7. Aktif karbon üretimi için akış şeması.....	41
Şekil 4.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan NOVAtouch Quantachrome cihazı	45
Şekil 4.9. BET şematik diyagramı (Raja & Barron, 2019).....	45
Şekil 4.10. FTIR analizleri için kullanılan Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spektrometre Cihazı.....	46
Şekil 4.11. Pürüzlendirme işlemi için derişik HCl'e daldırılan levhalar.....	47

Şekil 4.12. Elektrot kaplaması için homojen hale getirilen karışım	48
Şekil 4.13. Etüvde kurutulmuş elektrot örneği	49
Şekil 4.14. Süperkapasitörü oluşturan ana malzemelerinin şeması (Drummond vd., 2019)	49
Şekil 4.15. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı Corrtest CS310 Potentiostat / Galvanostat cihazı	50
Şekil 4.16. 3 Elektrotlu süperkapasitör hücresi	50
Şekil 5.1. NP1 ($ZnCl_2$: Nar posası, 1:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	54
Şekil 5.2. NP2 ($ZnCl_2$: Nar posası, 1:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	54
Şekil 5.3. NP3 (KOH: Nar posası, 1:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	55
Şekil 5.4. NP4 (KOH: Nar posası, 1:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	55
Şekil 5.5. NP5 ($ZnCl_2$: Nar posası, 0.5:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	57
Şekil 5.6. NP6 ($ZnCl_2$: Nar posası, 2:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	57
Şekil 5.7. NP7 (KOH: Nar posası, 2:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	58
Şekil 5.8. NP8 (KOH: Nar posası, 3:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	58
Şekil 5.9. Hammadde ve $ZnCl_2$ ile aktive edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	60
Şekil 5.10. Hammadde ve KOH ile aktive edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	60
Şekil 5.11. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000	62
Şekil 5.12. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000	62
Şekil 5.13. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi	63

Şekil 5.14. ZnCl ₂ aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi	63
Şekil 5.15. KOH aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000	64
Şekil 5.16. KOH aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000	64
Şekil 5.17. KOH aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi	65
Şekil 5.18. KOH aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi	65
Şekil 5.19. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (a) NP1 (b) NP6.....	67
Şekil 5.20. KOH aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (a) NP4 (b) NP7.....	67
Şekil 5.21. NP7 elektrotunun farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.....	68
Şekil 5.22. NP7 elektrotunun spesifik kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim.....	68
Şekil 5.23. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (1 A/g)	69
Şekil 5.24. KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (1 A/g)	69
Şekil 5.25. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti.....	71
Şekil 5.26. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti	71
Şekil 5.27. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 6 M KOH elektroliti (a) NP1 (b) NP6.....	72
Şekil 5.28. KOH aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 6 M KOH (a) NP4 (b) NP7.....	72
Şekil 5.29. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)	73
Şekil 5.30. KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)	73
Şekil 5.31. ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti.....	75

Şekil 5.32. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti	75
Şekil 5.33. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7	76
Şekil 5.34. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti) (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7	77
Şekil 5.35. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan N1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (1A/g)	78
Şekil 5.36. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan N1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti (1A/g)	79
Şekil 5.37. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti	80
Şekil 5.38. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti	81
Şekil 5.39. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti) (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7	82
Şekil 5.40. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti) (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7	83
Şekil 5.41. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan N1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)	84
Şekil 5.42. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan N1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)	84
Şekil 5.43. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti	86
Şekil 5.44. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti	86

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. Farklı operasyonel parametreler aracılığıyla piller ve süperkapasitörlerin karşılaştırma (González vd., 2016)	16
Tablo 3.2. Kapasitör, süperkapasitör ve pil depolama özelliklerinin karşılaştırılması (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).....	17
Tablo 3.3. Süperkapasitörlerde kullanılan örnek elektrot malzemeleri (P Simon & Gogotsi, 2013).....	24
Tablo 3.4. Literatürde bildirilen biyokütle kaynaklı gözenekli karbonların spesifik kapasitansları	36
Tablo 4.1. Nar posasından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında aktif karbon üretimi	42
Tablo 4.2. Nar posasından KOH aktivasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında aktif karbon üretimi	42
Tablo 4.3. Nar posasından farklı $ZnCl_2$ emdirme oranlarıyla aktif karbon üretimi	42
Tablo 4.4. Nar posasından farklı KOH emdirme oranlarıyla aktif karbon üretimi	42
Tablo 5.1 . Hammadde ve aktif karbonların nem ve kül miktarı sonuçları	52
Tablo 5.2. Hammaddenin uçucu madde ve sabit karbon miktarı sonuçları	52
Tablo 5.3. Hammaddenin elementel analiz sonuçları (%)	53
Tablo 5.4. Farklı aktivasyon sıcaklıklarındaki aktif karbon örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri.....	56
Tablo 5.5. Farklı emdirme oranlarındaki aktif karbon örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri	59
Tablo 5.6. Farklı koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı özellikleri ve spesifik kapasitans değerleri (1 M H_2SO_4 elektroliti içerisinde)	70
Tablo 5.7. Farklı koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti içerisinde)	74
Tablo 5.8. Süper Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotların yüzey alanı özellikleri ve spesifik kapasitans değerleri (1 M H_2SO_4 elektroliti içerisinde)	79

Tablo 5.9. Süper Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotların yüzey alanı özellikleri ve spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti içerisinde)	85
---	----

Tablo 5.10. Süper P Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı kullanılan elektrotların farklı elektrolitler içindeki spesifik kapasitansları	87
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Aktif Karbon
ACN	: Asetonitril
AFC	: Aktif Karbon Fiber
BET	: Brunauer Emmett Teller
CDC	: Karbür Türevli Karbon
CNT	: Karbon Nanotüp
CV	: Döngüsel Voltametri
EDLC	: Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
EDX	: Enerji Dağılım Spektrometresi
EES	: Elektrokimyasal Enerji Depolama
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
ESR	: Eşdeğer Seri Direnç
ESS	: Enerji Depolama Sistemleri
FTIR	: Fourier Transfer Infrared
GCD	: Galvanostatik Şarj-Deşarj
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
NEP	: 1-Etil-2-Pirrolidon
NP	: Nar Posası
PC	: Psödokapasitör
PSD	: Gözenek Boyutu Dağılımı
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVDF	: Poliviniliden Florür
SC	: Süperkapasitör
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMES	: Süper İletken Manyetik Enerji Depolama
SSA	: Spesifik Yüzey Alanı

1. GİRİŞ

Dünyamızda artan nüfus ve yükselen yaşam standartları, enerji kaynaklarına olan talebin artmasına sebep olmaktadır. Artan fosil yakıt tüketimi ile insan sağlığı ve çevre güvenliği için bir tehdit oluşturan ciddi kirliliği küresel ısınmayı da beraberinde getirmektedir (Y. Wang vd., 2021). Küresel ısınma beklenen ciddi sonuçları nedeniyle ele alınması gereken önemli bir sorundur (Martins vd., 2018). Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliği, yüksek enerji maliyeti toplumun yeni enerji üretim yollarını kullanmaya yönelmesine yol açmaktadır. Son birkaç on yılda sürdürülebilir çevre dünya çapında birincil faktör haline gelmesiyle rüzgâr, güneş, yakıt hücreleri, bitki malzemeleri (biyokütle) gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır. Bu kaynaklardan, güvenli ve sürekli güç alımı için verimli, uygun enerji depolama sistemleri gerekmektedir. En uygun depolama çözümünü değerlendirmek için kullanım ömrü, yüksek performans, güvenilirlik, depolama kapasitesi, maliyet ve çevresel etkiyi dikkate almak gerekmektedir. (Fic vd., 2018; Y. Wang vd., 2021). Elektrokimyasal enerjiyi doğru bir şekilde depolayıp kullanabilmek, temiz enerji portföyünün kaçınılmaz bir parçasıdır (Vinodh vd., 2020). Bu sebeple eşsiz elektronik, kimyasal ve yüzey özelliklerine sahip biyokütle kaynaklı karbon malzemeler, enerji depolama uygulamalarında bir araştırma noktası haline gelmiştir (Gopalakrishnan & Badhulika, 2020).

Süperkapasitörler (SC) son yıllarda enerji depolama alanındaki araştırmaların önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Ultrakapasitör veya elektrokimyasal kapasitör olarak da bilinen süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj kabiliyeti, uzun çevrim ömrü ve süreli dayanıklılık gibi arzu edilen özellikleri nedeniyle bu alanda büyük ilgi görmeye başlamıştır (Saini vd., 2021). Süperkapasitörler bu özellikleri sayesinde çok çeşitli taşınabilir elektronik cihazlara, hibrit elektrikli araçlara ve güç yedekleme sistemlerine güç sağlamaktadır (Gopalakrishnan & Badhulika, 2020).

Süperkapasitörlerde biyokütle kaynaklı karbon malzemelerin elektrot olarak kullanımı üzerine yapılan araştırmalar son zamanlarda dikkat çekmeye başlamıştır. Gelişmiş gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, grafen, karbon nanotüp gibi malzemeler, maliyeti, çok yönlü formu, kullanılabilirliği, işleme kolaylığı ve çevre dostu karakteri nedeniyle elektrokimyasal kapasitörlerin en yaygın elektrot bileşenleridir. Biyokütle kaynağı aktif karbon üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır (Fic

vd., 2018). Literatürde hindistan cevizi, fındık kabukları, pirinç, nar gibi meyve çekirdekleri ve posaları, çay ve kahve atıkları gibi biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbonlar yer almaktadır. Süperkapasitörlerin elektrot malzemesi olarak örneklerdeki gibi farklı biyokütle atıkları kullanılabilmektedir (T.J. Bandoş & Ania, 2006).

Bu çalışmanın amacı, biyokütle atıklarından üretilen aktif karbonların süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanarak süperkapasitörlerin performansını değerlendirmektir. Yüksek yüzey alanlı, gelişmiş gözenek yapılı aktif karbonlar üreterek yüksek kapasitansı elde etmek hedeflenmiştir. Biyokütle atığı olarak kullanılan nar posasından çinko klorür ($ZnCl_2$) ve potasyum hidroksit (KOH) aktivasyon araçları ve uygun karbonizasyon yöntemiyle aktif karbonlar üretilmiştir. Kimyasal aktivasyonla üretim için 2 farklı parametre belirlenmiştir. Öncelikle iki farklı aktivasyon aracı kullanarak sabit emdirme oranlarında ($ZnCl_2$: Nar Posası; 1:1 ve KOH: Nar Posası; 1:1) farklı sıcaklıklarda (500-700 °C) üretim yapılmıştır. Aktif karbon örneklerinin yüzey karakterizasyonları incelendikten sonra sıcaklık parametresine karar verilmiş ve uygun emdirme oranı incelenmiştir. Belirlenen aktivasyon sıcaklığı sabit tutularak aktivasyon araçlarının farklı emdirme oranlarında ($ZnCl_2$: Nar Posası; 0,5:1 ve 2:1 500 °C'de, KOH: Nar posası; 2:1 ve 3:1 700 °C'de) üretim yapılmıştır. Üretilen aktif karbonların yüzey karakterizasyonlarından sonra en uygun elektrot örnekleri seçilerek süperkapasitör performans testleri yapılmıştır. Aktif karbonların yüzey karakterizasyonları için yüzey alanı hesabı (BET), Fourier Transfer Infrared (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birlikte enerji dağılım spektrometresi (EDX) analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal analizler ise iki farklı elektrolit kullanılarak (1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH), döngüsel voltametri (CV), galvonastatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) gibi farklı tekniklerle gerçekleştirilmiştir.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbonlar (AC), inorganik ya da organik yapılardan üretilen, yüksek yüzey alanlı malzemeler olarak tanımlanabilmektedir (Bansal & Goyal, 2005). Gözenekliliği, boyutu, şekli ve değişkenliği açısından benzersiz ve en karmaşık malzemelerden birisidir. İlk çağlardan itibaren yüzey alanı, geniş ve yüksek gözenekli yapısından dolayı çeşitli uygulamalarda kullanılmış ve farklı alanlardaki kullanımı geliştirilmeye devam edilmektedir. Genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi özellikleri sayesinde bir çok alanda iyi bir adsorban olarak kullanılır (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006, Chapter 4).

Bileşiminin yaklaşık % 87-97 oranında temel bileşeni olan karbon, geri kalanı ise oksijen, azot, hidrojen, kükürt gibi diğer elementlerden oluşmaktadır (Küçükgül, 2004). Tipik bir aktif karbon yaklaşık olarak % 88 C, % 6-7 O, % 0,5 N, % 0,5 H ve % 1 S içermektedir (Bansal & Goyal, 2005).

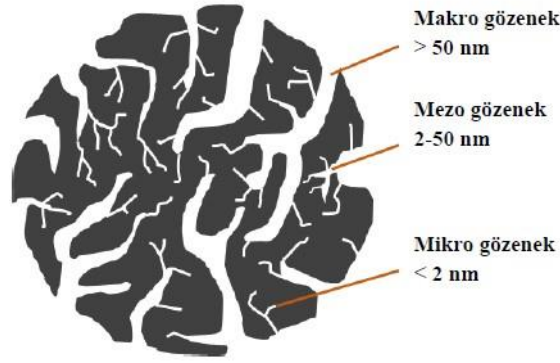
2.1. Aktif Karbonların Özellikleri

Yüzey alanı aktif karbonların en önemli fiziksel özelliğidir. N₂ veya He gazı kullanılarak BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemiyle ölçülür. İdeal yapıdaki bir aktif karbonda yüzey alanı 400-1200 m²/g aralığındadır. Özel amaçlı üretimlerde yüzey alanı arttırılabilmektedir (Küçükgül, 2004).

Aktif karbonların gözenek boyutları, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre mikro, mezo ve makro olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- 1) Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)

Şekil 2.1'de aktif karbonların gözenekli yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. *Aktif karbonun gözenek yapısı (Patel, 2019)*

Gözeneklerin sınıflandırılması, yarık şeklindeki bir gözenek duvarları arasındaki mesafeyi veya silindirik bir gözenek yarıçapını temsil eden genişliklerine dayanmaktadır. Mikro gözenekler, aktif karbonun toplam yüzey alanının büyük bir kısmını oluşturur ve adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde belirlerler. Mezo gözenekler, mikro gözeneklerle karşılaştırıldığında daha az da olsa adsorpsiyonda rol oynarlar. Makro gözenekler, çok daha büyük gözenek boyutlarına sahiptirler ve aktif karbonun dış yüzeyinin bir parçası olarak kabul edilmektedirler. Bu gözenekler adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan temel yolları oluşturur (Bansal & Goyal, 2005).

2.2. Aktif Karbonların Sınıflandırılması

Aktif karbonların üretim yöntemleri, davranışları ve diğer özelliklerine göre sınıflandırılması güçtür. Fiziksel özelliklerine göre bazı geniş sınıflandırmalar literatürde yer almaktadır. Bunlar; toz, granül, pellet, küresel, doyurulmuş (emprenye), polimer kaplı aktif karbonlar şeklindedir (Manocha, 2003).

Granüler, pellet ve toz aktif karbonlar Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.2. *Granüler aktif karbon (a), Pellet aktif karbon (b), Toz aktif karbon (c) (Abbas vd., 2007)*

2.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbonlar, karbon içeren çeşitli hammaddelerden üretilmektedir. Aktif karbonların hazırlanması için uygun bir hammaddenin seçiminde çeşitli faktörler göz önünde bulundurulur. Hammadde olarak genellikle düşük inorganik (yani düşük kül) içeriğine sahip ve yüksek karbonlu, ucuz malzemeler tercih edilmektedir. Hammaddenin yüksek yoğunluğa ve yeterli uçucu içeriğe sahip olması da oldukça önemlidir. Bunların yanında hammadde işlenebilir ve raf ömrü uzun olmalıdır.

Üretiminde en çok kömür, linyit, odunun yanı sıra birçok gıda atık kökenli maddelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fındık, ceviz gibi kuruyemişlerin kabuğu, pirinç kabuğu, atık çay, nar gibi çekirdekli meyvelerin atıkları literatürde aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulama alanlarına göre aktif karbonların hazırlanmasında kullanılan hammaddeler değişmektedir (Manocha, 2003).

2.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Nar Hammaddesinin Kullanılması

Bu çalışmada aktif karbonun hammaddesi olarak nar posası kullanılmıştır. Ülkemizde bol miktarda yetiştirilen bu meyvenin posaları ile kolay ve maliyeti düşük aktif karbon üretilerek süperkapasitör uygulamalarında kullanımı üzerine çalışılmıştır.

Nar, bilimsel adıyla '*Punica granatum L.*' uzun yıllardır üretimi ve tüketimi yapılan eski bir meyve türüdür. Tropik ve subtropik iklimler de yetiştiği bilinen bu meyve ılıman ve sıcak bölgelerde de yetişebilmektedir (Godavari vd., 2017). Anavatanı İran olan nar günümüzde Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, A.B.D., Çin gibi ülkelerde de yetiştirilmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Avrupa İstatistik Ofisi (EUROSTAT) istatistiklerine göre Hindistan, İran ve Çin'den sonra Türkiye en fazla nar üreten ülkedir. Ülkemizde de Ege ve Akdeniz bölgelerinde üretimi yoğun olarak yapılmaktadır. Ülkemizde ve dünyadaki üretimi ve tüketimi yıllar geçtikçe artmaktadır (Tapkı & Demetgül, 2020).

2015 yılında Hindistan'da nar üretimi 1.789.310 ton iken, İran'da 1.000.000 ton ve Çin'de 800.000 tondur. Türkiye İstatistik Kurumu'nun (TÜİK) 2020 yılı verilerine göre narın Türkiye'deki üretimi 600.021 ton olarak verilmiştir (Dilipkumar vd., 2016; İkinci vd., 2018), ([http-1](http://1)).

Nar kabuğu, nar suyu üretiminin değerli bir atığıdır ve meyvenin toplam ağırlığının yaklaşık %26-30'unu oluşturur. Narın hammadde olarak kullanıldığı üretimlerde yüksek

miktarlarda posa atık olarak atılmaktadır. Örneğin Türkiye'de nar üretiminin 208.000 ton olduğu bir yılda bu üretimin 114.400 tonu posa olarak çıkmaktadır. Artan üretim potansiyeli ile narın yan ürünlerinden birisi olan nar posası miktarı da artmaktadır. İyi değerlendirilemeyen bu yan ürünler çevresel problemlere sebep olmaktadır (Pehlivan, 2017; Sarıca, 2011).



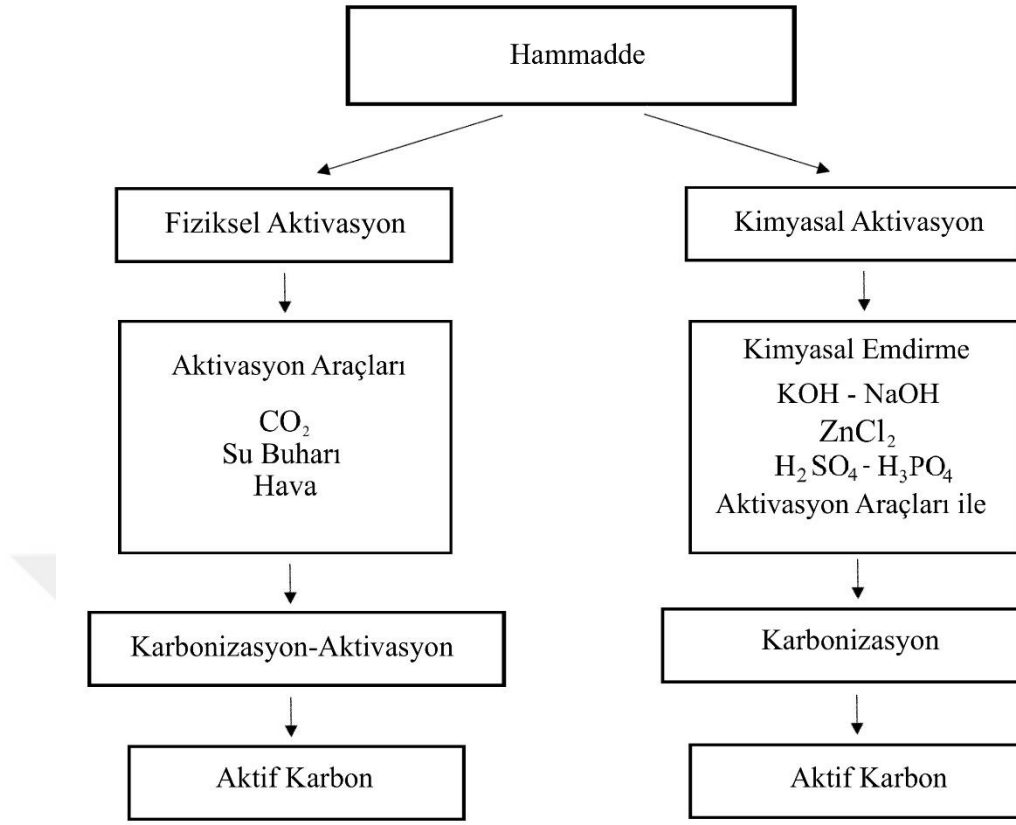
Şekil 2.3. Narın ve posasının görüntüsü (<http-2>)

Nar yapısında birçok fenolik asit ve türevleri, alkaloidler, organik asitler vb. gibi birçok bileşik tespit edilmiştir. Ayrıca antioksidan bakımından da zengin olduğu için fonksiyonel gıda olduğu söylenebilir (Godavari vd., 2017). Nar çekirdeği özü, içerdiği polifenolik bileşenler sayesinde yüksek antioksidan özelliği göstermektedir. Narın yan ürünü olan çekirdeğinin içindeki yağda linoleik ve oleik asidi içeren altı çeşit farklı yağ asidi bulunur. Bunların dışında C vitamini, sodyum, potasyum, mangan, çinko, demir ve fosforda bulunmaktadır (Baysal & Taştan, 2018).

2.4. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbonun üretimi temel olarak hammadde seçimi ve bu hammaddenin karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine tabi tutulmasıyla ilerler. Günümüzde fiziksel ve kimyasal aktivasyon teknolojileri aktif karbon üretimi için kullanılmaktadır. Aktif karbon üretimi biyokütlelerin kurutulması ve boyutlandırılması süreci ile başlar. Hammaddedeki nemin uzaklaştırılması ve tanecik boyutunun küçültülmesi ısı işlem öncesi önemli bir adımdır.

Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal üretim süreci şeması Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin şeması

2.4.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon işleminde, hidrojen ve oksijen gibi elementler hammaddeden uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda ana ürün olarak gözenekli bir yapıya sahip karbon içeriği yüksek “char” adı verilen katı elde edilir. Karbonizasyon inert bir atmosferin sürekli akışında 800 °C'nin altındaki sıcaklıkta gerçekleştirilir. Karbonizasyon sonucunda ortaya çıkan ürünün kalitesini ve verimini belirleyen önemli parametreler başlangıç malzemesinin cinsi, ısıtma işlem sıcaklığı, aktivasyon aracının cinsi, emdirme oranı ve süresidir. Charların mikro gözenek yapısı 500 °C ve yakın sıcaklıklarda oluşur (Manocha, 2003).

Karbonizasyon koşulları; farklı ısıtma hızları, son ısıtma işlem sıcaklığı, emdirme süresi ve ortam gazları değiştirilerek optimize edilebilir. Aktif karbonların üretimi sırasında uygulanan farklı ısıtma ve kimyasal işlemler, başlangıçta oluşan gözenekliliği geliştirebilir aynı zamanda yeni mikro gözeneklerinde oluşmasını sağlayabilir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi, seçilen aktivasyon prosesi ayarlanarak ve uygun aktivasyon aracı seçilerek optimize edilebilir (Choma, J., Jaroniec, 2006).

2.4.2. Aktivasyon

Aktif karbonlardaki gözenekli yapının oluşması uygulanan aktivasyon işlemi ile sağlanmaktadır (Demir & Elbinsoy, 2019).

Karbonizasyon işlemi sonucunda oluşan gözeneklerin çaplarını genişletmek ve yeni gözenekler oluşturmak için aktivasyon işlemi yapılır. Sonuçta daha geniş iç yüzey alanına sahip gözenek yapısı oluşur. Aktivasyon, fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde gerçekleşir.

2.4.2.1. Fiziksel (ısıl) aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki kademeden oluşur. Karbonlu hammaddenin inert bir ortamda karbonizasyonu (ısıl bozunma) ile başlar ve sonrasında oksitleyici gaz atmosferi (karbondioksit, hava veya su buharı gibi) varlığında yüksek sıcaklıkta aktivasyonu ile devam eder. Karbonizasyon sonucu oluşan ürün CO_2 , buhar gibi uygun oksitleyici gazların ortamında 800-1000 °C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemine tabi tutulur. Bu süreç, ısıl işlemle moleküler boyutlarda ve genişletilmiş yüzey alanında gözenekli yapı geliştirmesi işlemi olarak özetlenebilir (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006; Yahya vd., 2018).

2.4.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin aynı anda gerçekleştiği tek kademeli bir üretim yöntemidir. Hammadde çeşitli aktivasyon araçları ile doyurulur. Ardından kimyasal ile doyurulan malzeme oksijensiz bir ortamda 500-900°C sıcaklıklarında aktive edilir. Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyondan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilir (Yahya vd., 2018).

Aktif karbon üretiminde kullanılan üç tip aktivasyon aracı vardır:

- i. Alkali (KOH , K_2CO_3 , $NaOH$ ve Na_2CO_3)
- ii. Alkali toprak metal tuzu ($AlCl_3$ ve $ZnCl_2$)
- iii. Asit (H_3PO_4 ve H_2SO_4)

En sık rastlanan kimyasal aktivasyon araçları fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorürdür (Teresa J. Badosz & Ba, 2015).

Aktivasyon aracı, doyurma işlemi esnasında bir dehidrate edici veya oksitleyici araç olarak görev yapar. Lignoselülozik malzemelerin ayrışmasını destekler ve katran ve uçucu madde içeriklerinin birikmesini engeller. Bu şekilde üretilen aktif karbonun yüzde verimi artar. Sonuçta üretilen aktif karbon, aktivasyon işleminde kullanılan aktivasyon aracının tipine göre distile edilmiş su, asit veya alkali ile yıkanır. Yıkama işlemi, aktif karbondaki kimyasal bileşenleri uzaklaştırmak ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için önemlidir (Yahya vd., 2018).

2.5. Aktif Karbonların Kullanım Alanları

Aktif karbonun yüksek termal stabilite, mukavemet, esneklik gibi genel özellikleri ve çok iyi özellikte bir adsorban olması sayesinde farklı alanlarda kullanılmaktadır. İçme suyundan istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılması ve temizlenmesi, gaz filtresi, renk giderme gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle tekstil sektöründe renk giderimi çevresel sorunların azaltılması açısından önemlidir. Atık sulardan da koku, organik madde uzaklaştırılmasında sıvı faz adsorpsiyonun oldukça uygun olduğu bilinmektedir. Bunları dışında günümüzde daha çok popüler olan süperkapasitör uygulamalarında elektrot ve hidrojen depolama amaçlarıyla da kullanılmaktadır (Faheem vd., 2020).

3. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Enerji, toplumumuzun sosyal ve ekonomik gelişmesini etkileyerek yaşam kalitemizde önemli bir rol oynamaktadır. Artan nüfus artışı ve ihtiyaçlar için enerji üretimi ve buna bağlı çevresel zorluklar, 21. yüzyılda önem kazanan büyük ilgi konusudur (Singh vd., 2015). İnsan uygarlığının sürekli gelişmesiyle birlikte, toplumun enerji talebi çarpıcı biçimde artmıştır. İleri 20 yılda enerji talebinin yaklaşık iki katına çıkması beklenmektedir (Mensah-Darkwa vd., 2019).

Küresel ekonominin hızlı büyümesine bağlı olarak, fosil yakıt tüketimi önemli ölçüde artmış ve bu da birbiriyle ilişkili iki ana sorunu ortaya çıkarmıştır. Birincisi mevcut fosil yakıt rezervlerinin hızlı bir şekilde tükenmesi, ikincisi ise artan sera gazı emisyonları ve genel hava, su kirliliği gibi ilgili çevre sorunlarıdır. Birlikte ele alındığında bu maddeler, toplumumuzun ekosisteminin geleceği, sürdürülebilir gelişimi ve sağlığı hakkında dünya çapında acil bir endişenin temelini oluşturmaktadır. Bu sorunlar alternatif enerji kaynaklarına yönelmenin başlıca sebepleridir. Sürdürülebilir enerji kaynakları ve bunlarla ilişkili teknolojilerin geliştirilmesine olan ihtiyaç, dünya çapında acil bir öncelik olarak kabul edilmektedir (Singh vd., 2015; Thangavel vd., 2018).

Rüzgâr, güneş, biyokütle ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları, enerji arzındaki paylarını artırmaktadır, ancak sınırlı dönüşüm oranları, düşük enerji çıktıları, kesintili olmaları ve nispeten yüksek maliyetleri nedeniyle hala sınırlı bir paya sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynakları ile üretilen enerji çoğu, günün saatine ve bölgesel hava koşullarına bağlı olarak değişimler gösterebilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları tarafından sağlanan çıktının güvenilirliğini ve istikrarını korumak için ilgili enerji dönüştürme ve enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi gereklidir. Ayrıca, yoğun enerji gerektiren otomotiv sektörü, düşük CO₂ emisyonlu elektrikli araçlara ihtiyaç duymaktadır. Bu yeni nesil uygulamaların taleplerini karşılamak için, mevcut enerji depolama cihazlarının enerji yoğunluğu ve çevrim ömründe iyileştirme çok önemlidir (Zhong vd., 2015).

Enerji depolama, gelecekte kullanmak için yararlanılabilecek farklı biçimde bir enerji oluşumu anlamına gelir. Enerjinin taşınabilir ve depolanabilir olması ilgili sektörler için önemli bir gelişmedir. Enerji depolamanın daha iyi yolları, enerjiyi daha verimli hale getirmek için büyük öneme sahiptir (Guney & Tepe, 2017).

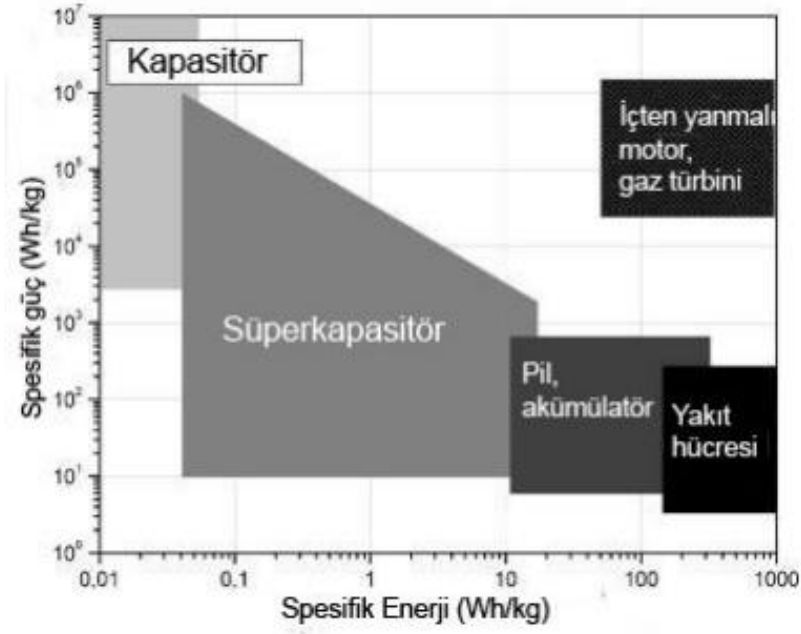
Enerji depolama sistemleri (ESS'ler) bu sorunları ele almak için öne sürülmektedir. Bu bağlamda, piller, elektrokimyasal süperkapasitörler ve yakıt hücrelerinin tümü, en

önemli elektrokimyasal enerji depolama/dönüştürme cihazları olarak kabul edilmektedir (Zhong vd., 2015). Bu sorunları azaltmak, yenilenebilir enerji kaynakları ve depolama teknolojilerini geliştirmek giderek önem kazanan bir hedef haline gelmiştir (González vd., 2016). Sonuç olarak, araştırmacılar yüksek güçlü ve yüksek enerji yoğunluklu depolama sistemleri üzerine çalışmaya doğru yönelmiştir.

Enerji farklı biçimlerde depolanabilmektedir. Enerji depolama teknolojileri kimyasal, mekanik, ısı, elektriksel, elektrokimyasal yöntemler başlıkları altında incelenebilir. Dönüştürülen enerjinin formu, enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılmasına yardımcı olmaktadır (Guney & Tepe, 2017). Günümüzde elektrik enerjisinin depolanması her zamankinden daha büyük bir zorunluluk haline gelmiştir. Ancak elektriğin depolanması hacimli ve maliyetli ekipman gerektirdiğinden dolayı zordur. Genel olarak, elektrik enerjisinin depolanması, başka bir enerji biçimine dönüştürülmesini gerektirir.

Elektrokimyasal enerji cihazlarının değerlendirmesinde, çevrim ömrüyle (veya kullanım ömrü) beraber hem enerji yoğunluğu hem de güç yoğunluğu en önemli özelliklerindendir. Bu özellikler arasındaki ilişki Ragone grafiği ile ifade edilebilir. Ragone grafiği, çeşitli enerji depolama cihazlarının güç ve enerji yoğunluğu açısından karşılaştırmasını gösterir. Grafik, enerji depolama performansı açısından cihazları yorumlamaya yardımcı olur (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi süperkapasitörler, özgül enerji ve güç yetenekleri açısından piller ve geleneksel kapasitörler arasında yer alır ve en geniş bölgeyi kapsar.



Şekil 3.1. Geleneksel kapasitörlerin, elektrokimyasal kapasitörlerin (süperkapasitörler), pillerin ve yakıt hücrelerinin özgül enerji ve güç yetenekleri karşılaştırması, Ragone Grafiği

3.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Farklı elektrokimyasal enerji depolama (EES) sistemleri arasında süperkapasitörler ve piller günümüzde önde gelen teknolojiler arasındadır. Bununla birlikte, SC'ler genellikle piller ve kapasitörler arasındaki köprü olarak kabul edilir. Bu iki EES sistemi, günümüz dünyasının en büyük sorunlarından biri olan küresel ısınma için mükemmel bir çözüm olan sıfır emisyonlu hibrit elektrikli araçlar geliştirmek için bir araya getirilebilir. Ancak, şarj depolama mekanizması ile ilgili olarak, bu iki depolama cihazı farklı şekilde çalışmaktadır. Piller söz konusu olduğunda, şarj depolama işlemi kimyasaldır ve yüksek enerji yoğunluğuna, ancak sınırlı güç yoğunluğuna sahiptir. Ancak, SC'ler yüksek güç yoğunluğu ile ünlüdür. Piller enerjiyi yük üretebilen kimyasal reaktantlarda depolarken, buna karşın elektrokimyasal kapasitörlerin enerjiyi doğrudan yük olarak depolar (De vd., 2020).

Yüksek depolama kapasitesi, yüksek şarj/deşarj verimi, uzun kullanım ömrü, düşük maliyet elektriksel enerji depolama sistemleri için oldukça uygundur. Enerji depolama sistemlerinde en önemli hedef enerjiyi minimum hacimde veya ağırlıkta depolamaktır (Kozak & Kozak, 2012).

Elektriksel enerji depolama sistemleri de kendi içinde farklı şekillerde sınıflandırılır. Süperkapasitörler (ultrakapasitörler), süper iletken manyetik enerji

depolama (SMES), yakıt hücreleri, lityum iyon pilleri gibi teknolojiler elektriksel enerji depolama alanında kullanılmaktadır.

3.2. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, son yıllarda kapsamlı araştırmaların odak noktası olmuştur. Aynı zamanda 'ultrakapasitörler' olarak da adlandırılan süperkapasitörler enerjinin hızlı depolanması ve serbest bırakılması için ideal olan bir elektrokimyasal enerji depolama cihazıdır.

Hızlı şarj/deşarj, yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğu, son derece küçük dahili eşdeğer seri direnç (ESR) ($\approx 0.01 \Omega$), uzun çevrim ve kullanım ömrü, yüksek döngüsel kararlılık, ekonomik bakım maliyeti ve çevre açısından güvenli olması gibi özellikleriyle ilgi çekmektedir (Raza vd., 2018; Şahin vd., 2020).

Pandolfo ve Hollenkamp tarafından yapılan araştırmalardan yola çıkarak bir süperkapasitörün performansını en önemli etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir;

- Elektrot malzemesinin gözenekli yapısı ve elektriksel iletkenliği, spesifik yüzey alanı (SSA) ve gözenek boyutu dağılımı (PSD)
- Elektrolit özellikleri
- Mikro yapı/morfoloji
- Elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüz (Pandolfo & Hollenkamp, 2006)

Süperkapasitörler, son yıllarda enerji depolama sistemlerinin ve özellikle taşınabilir (dijital) elektronik cihazların (ikincil piller ve yakıt hücreleri) artan güç taleplerini karşılamak için gelecek vaat eden çözümler verir (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

Yakıt hücrelerinin ve pillerin aksine, süperkapasitörler, elektrik yükünü bir karbon elektrot ve bir elektrolit arasındaki ara yüzde çift katmanda iyonların elektrostatik emilimiyle depolar. Depolama özellikleri nedeniyle “elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC)” olarak da adlandırılırlar (Sundriyal vd., 2018).

Bir süperkapasitör, yüksek yüzey alanlı bir elektrot, elektrolit (sulu veya organik) ve bir ayırıcıdan (iki elektrot arasındaki kısa devreleri önleyen) oluşur. Süperkapasitör performansı, bu ana bileşenlerinin özelliklerine bağlıdır. Elektrot, bir süperkapasitör performansını kontrol etmek için kritik bir bileşendir (Nor vd., 2015).

Süperkapasitör cihazları, hücre boyunca bir potansiyelin uygulanmasına izin veren iki elektrottan oluşur, bu nedenle her elektrot/elektrolit ara yüzünde bir tane olmak üzere iki çift katman sunarlar. Elektrik temasını önlemek için elektrotlar arasına iyon geçirgen bir ayırıcı yerleştirilir, ancak yine de elektrolitten iyonların geçmesine izin verir. Elektrotlar, gözenekli karbon veya karbon aerogel gibi yüksek etkili yüzey malzemeleri ile yapılır. İki temel teknoloji kullanılır: sulu (maksimum 1,2 V voltaj ve 0,9 V çalışma voltajı) ve organik (3 V'a yakın voltaj, ancak çok daha yüksek seri dirençli) (Guerrero vd., 2009).

Yüksek performanslı bir süperkapasitör elektrot malzemesinin üretimi, yüksek iletkenlik, geniş spesifik yüzey alanı, sıcaklık kararlılığı, optimize edilmiş boyutta gözeneklerin dağılımı, uygun işleme, iyi korozyon direnci ve maliyet etkinliği gibi bazı kritik özellikleri içerir. Bu nedenle, uygun malzemelerin seçimi ve elektrotlar için optimize edilmiş tasarımları, süperkapasitörleri pillerden daha güçlü enerji depolama cihazları yapmak için önemli stratejilerdir (Sundriyal vd., 2018).

Elektrot malzemesi olarak karbon, metal oksit ve iletken polimer bazlı malzemeler kullanılır. Piyasada bulunan ticari süperkapasitörlerde karbon bazlı malzemeler yaygın olarak karşılaşılmaktadır. Karbon ve karbon bazlı malzemelerin elektrot malzemesi olarak kullanılması, kolay ve bol bulunması, yüksek yüzey alanları, iyi elektriksel iletkenlikleri ve zorlu ortamlarda mükemmel kararlılıkları gibi özellikleri sayesinde ilgi görmeye başlamıştır. Son yıllarda biyokütle kaynaklı aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Biyoatıkların alternatif bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılması iki ana amaca hizmet eder: (1) Atık bertarafına ve çevre kirliliğini önlemeye yardımcı olur; atıklar faydalı bir ürüne dönüştürülür ve (2) süperkapasitör teknolojisinin önemi için ekonomik bir argüman sağlar (Mensah-Darkwa vd., 2019).

Süperkapasitörler, çalışma ilkeleri açısından geleneksel kapasitörlere benzemektedir. Geleneksel kapasitörler elektrik yüklerini paralel iki metalik plaka arasında, yalıtkan bir dielektrik üzerinde depolamaktadır. Geleneksel kapasitörlere göre, süperkapasitörlerin özgül enerjisi birkaç kat daha yüksektir. Kapasitans değerleri açısından ise geleneksel kapasitörlere göre oldukça üstündür. Pillerle karşılaştırıldığında özgül güçleri çoğundan daha yüksektir, fakat özgül enerjileri de biraz daha düşüktür. Uygun hücre tasarımları sayesinde yüksek güç kapasitesi ve iyi bir özgül enerjiye ulaşırlar. Bu özellikleri süperkapasitörü bağımsız bir enerji kaynağı olarak veya hibrit bir

sistem olarak pillerle birlikte son derece çok yönlü hale getirir (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

Her enerji depolama sistemlerinin olduğu gibi SC'lerinde kullanımının avantaj ve dezavantajları vardır.

Süperkapasitörlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Lityum iyon pillere kıyasla daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir
- Hızlı bir şekilde şarj edilebilir ve boşaltılabilir
- Uzun işletme ömrü beklenmektedir (>100.000 döngü, yaklaşık 30 yıl)
- Geniş çalışma sıcaklık aralığına sahiptir
- Çevre dostu ve güvenilir bir sistemdir
- Basit bir prensip ve yapım şekli vardır

Dezavantajları olarak aşağıdakiler sıralanabilir;

- Sınırlı enerji yoğunluğuna sahiptirler
- Çalışma gerilimleri düşüktür (Viswanathan, 2017)

Şu anda süperkapasitörler, bellek yedekleme sistemlerinde, elektrikli taşıtlarda, kesintisiz güç kaynaklarında (UPS), bilgisayar sistemlerinde ve endüstriyel enerji/güç yönetimi cihazlarında uygulamak için uygundur. Süperkapasitörlerin son zamanlardaki en önemli uygulamalarından biri Airbus A380'in acil durum kapılarında kullanılmasıdır. Bu örnek, yeni nesil süperkapasitörlerin güvenilir ve güvenli uygulamasını desteklemektedir (Sundriyal vd., 2018).

3.2.1. Süperkapasitörler ve diğer enerji depolama mekanizmalarının

karşılaştırılması

Piller ve SC'ler arasındaki depolama mekanizması, güç sınırlamaları, enerji depolama, şarj hızı ve şarj ömrü sınırlamaları gibi temel farklar Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Örneğin, piller için şarj hızı kinetik olarak sınırlıdır, ancak SC'ler için deşarj hızı kadar yüksektir. SC'lerin çevrim ömrü (1 milyon saat ila 30.000 saat) pillerinkinden (~

500 saat) olağanüstü derecede yüksektir ve SC'ler oldukça düşük şarj süreleri sunar (SC: 1–10 s, pil: 10–60 dak).

Tablo 3.1. *Farklı operasyonel parametreler aracılığıyla piller ve süperkapasitörlerin karşılaştırma (González vd., 2016)*

	Süperkapasitörler	Piller
Depolama mekanizması	Fiziksel	Kimyasal
Güç sınırlamaları	Elektrolit iletkenliği	Reaksiyon kinetiği, kütle aktarımı
Enerji depolama	Sınırlı yüzey alanı	Yüksek (yığınsal)
Şarj hızı	Yüksek, deşarj ile aynı	Kinetik olarak sınırlı
Şarj ömrü sınırlaması	Yan tepkime	Mekanik olarak kararlı ve kimyasal tersinir

Kapasitörlerin, SC'lerin ve pillerin bazı temel özellikleri (özellikler, çevrim ömrü, şarj/deşarj süresi ve şarj depolama mekanizması) Tablo 3.2.'de özetlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma, SC'lerin geri dönüşümlü kimyasal reaksiyonları içermeyen depolama mekanizmaları nedeniyle yarım milyon döngüye dayanabileceğini göstermektedir. Enerji depolama cihazlarının performans özelliklerini değerlendirmek için kullanılan birçok değişken arasında, çalışma sıcaklığı aralığı önemli bir ilgi noktasıdır. SC'lerin termal kararlılığı, elektrokimyasal işlem sırasında kullanılan malzemeler ve elektrolitler için akıllıca seçimlerle ayarlanabilir. SC'ler – 40 ila 100 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilirken, piller yalnızca – 20 ila 60 °C arasında çalıştırılabilir (Raza vd., 2018).

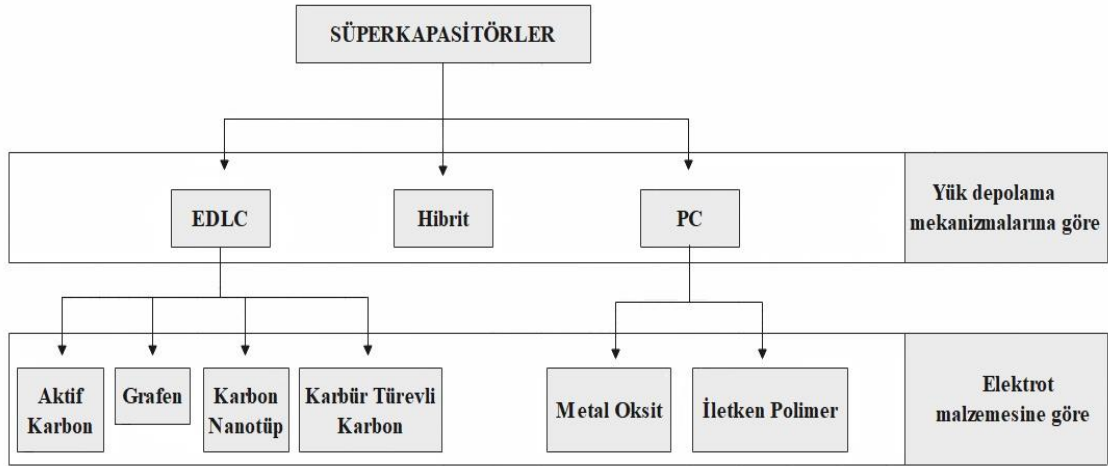
Tablo 3.2. *Kapasitör, süperkapasitör ve pil depolama özelliklerinin karşılaştırılması (Pandolfo & Hollenkamp, 2006)*

Özellikler	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Spesifik enerji (Wh.kg^{-1}) (Enerji yoğunluğu)	<0.1	1-10	10-100
Spesifik güç (W.kg^{-1})	>10000	500-10000	<1000
Deşarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	s- dak	0.3-3 saat
Şarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	s- dak	1-5 saat
Şarj/deşarj verimliliği	~100	85-98	70-85
Döngüsel kararlılık	Sonsuz	>500000	~1000
Maksimum gerilim (V_{max}) belirleyicileri	Dielektrik kalınlık ve mukavemet	Elektrot ve elektrolit stabilite penceresi	Faz reaksiyonlarının termodinamiği
Yük depolanan belirleyiciler	Elektrot alanı veya dielektrik	Elektrot ve elektrolitin mikro yapısı	Termodinamik ve aktif kütle

3.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırması

SC'ler, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC), psödokapasitör (PC) ve hibrit olmak üzere üç ana sınıfa ayrılır.

Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmalarına ve elektrot malzemesine göre sınıflandırılması Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması (González vd., 2016; Raza vd., 2018)

SC'ler için enerji depolama mekanizması, üç tip kapasitif davranış kullanılarak açıklanabilir: (1) elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler elektrot ara yüzünde biriken saf elektrik yükünü kullanır, (2) psödokapasitör hızlı ve tersine çevrilebilir yüzey redoks işlemlerinden gelişir ve (3) hibrit kapasitörler her iki mekanizmadan da yararlanır.

3.3.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörün çalışma prensibi, elektrot / elektrolit ara yüzünde çift katman şeklinde yük birikimine dayanır (Conder vd., 2019). İyonlar elektrotların yüzeyinde elektrikli çift katmanlar (Helmholtz katmanı) şeklinde adsorbe edilir, bir elektrot pozitif iyonları toplar ve diğeri zıt negatif iyonlarla aynalanır. Bu nedenle çift katmanlı bir kapasitörün toplam kapasitans değeri, seri bağlanmış iki kapasitörün sonucuna eşittir. Maksimum etkin yüzey alanı sayesinde geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sergilerler. İki elektrot, bir elektrolit (KOH, H₂SO₄, Na₂CO₃ gibi) ve bir seperatörden meydana gelir. Yüksek yüzey alanlı ve gelişmiş gözenek yapılı malzemeleri elektrot olarak kullanılır.

Geleneksel kapasitörlerden farklı olarak elektrotlar arasında bir elektrolit içerir (González vd., 2016). Karbon malzemeleri, metal oksitler, iletken polimerler ve bunların kompozitleri, EDLC'ler için iyi bilinen elektrot malzemeleridir (Yumak vd., 2020).

19.yüzyılda Helmholtz tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla çift katman kavramı geliştirilmiş ve modellenmiştir. Bu model, çift katmanlı ara yüzlerde uzaysal yük dağılımını modellemek için en basit yaklaşımdır. Daha sonra bu modelin daha fazla

modifikasyonu Gouy ve Chapman tarafından bildirilmiştir. Günümüzde yaygın olarak kabul edilen Stern modeli Graham tarafından geliştirilmiştir. Stern modeli Gouy-Chapman modelinin eksikliklerini gidermek için Helmholtz ve Gouy-Chapman kombinasyonunu önererek geliştirilmiştir (Conder vd., 2019; Ellenbogen & Halper, 2006; González vd., 2016).

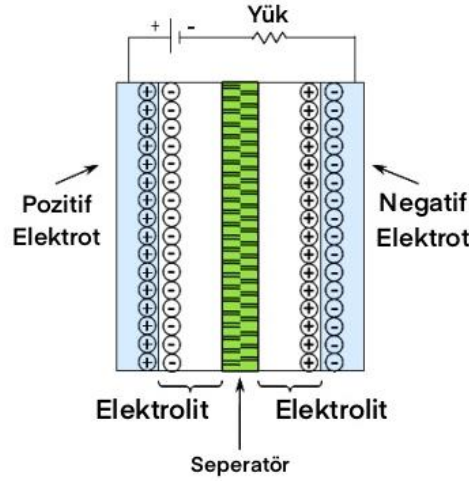
Elektrot yüzeyinin boyutu ve Helmholtz katman kalınlığı, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörün performansını etkilemektedir. Bu sebeple, aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi gözenekliliği yüksek karbon malzemeler, elektrot malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Mensah-Darkwa vd., 2019).

Cihazın kapasitansı, büyük ölçüde elektrot malzemesinin özelliklerine bağlıdır; özellikle yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı (Pandolfo & Hollenkamp, 2006). EDLC sisteminde elektrot ile elektrolit arasında yük aktarımı yoktur. Aktif malzemelerin elektrokimyasal olarak kararlı olduğu, Faradaik olmayan bir süreçtir ve enerjinin depolanması oldukça tersinirdir. Bu özellik sayesinde, EDLC'ler daha uzun kullanım ömrüne sahiptir (Li & Zhi, 2018).

EDLC'lerin aşağıda listelendiği gibi bazı önemli dezavantajları vardır:

- Elektrolit kullanımı nedeniyle sınırlı kullanım ömürleri vardır.
- Kondansatörün yanlış kullanımı elektrolit sızıntısına neden olabilir.
- Bu kapasitörler AC devrelerinde kullanılamaz, çünkü nispeten yüksek bir iç dirence sahiptirler.
- Uçucu, toksik ve yanıcı olabilen organik çözücüler nedeniyle kullanılacak sıcaklık aralıkları sınırlıdır.
- Nispeten düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler (Mensah-Darkwa vd., 2019).

Şekil 3.3. tipik bir EDLC'nin şemasını gösterir.



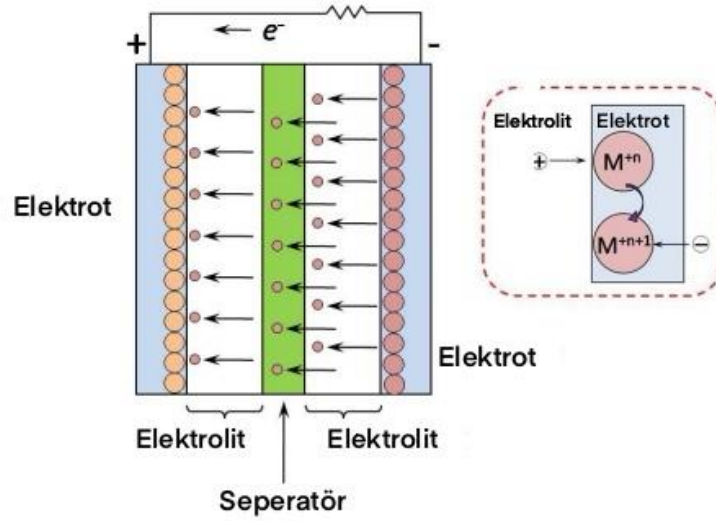
Şekil 3.3. EDLC'in yük depolama mekanizması (Vangari vd., 2013)

3.3.2. Psödokapasitörler (PC)

Psödokapasitörler, yükü elektrostatik olarak depolayan EDLC'lerin aksine, elektrot ve elektrolit arasındaki yük aktarım yoluyla faradaik olarak depolar. Psödokapasitif malzemeler, yüzeylerinde şarj/deşarj işlemi sırasında hızlı redoks reaksiyonları gösterir. Şarj depolamanın bir redoks işlemine dayalı olması, psödokapasitörlerin şarj/deşarj sürecinde pil benzeri davranışlara (faradaik reaksiyon) sahip oldukları anlamına gelir (H. Choi & Yoon, 2015).

Bu faradaik süreç psödokapasitörlerin EDCL'lerden daha yüksek enerji yoğunluğuna ve kapasitansa ulaşmasını sağlar. Ancak psödokapasitörlerin güç performansı EDLC'lere göre daha düşüktür. Bunun sebebi daha yavaş şarj vedeşarj oranına sahip olma ve bu işlem sırasında büzülme-şişme sergilemeleri ve buna bağlı olarak kısa çevrim ömrüne (düşük kararlılığa) ve mekanik stabiliteye sahip olmalarıdır (Raza vd., 2018). Yükü depolamak için tipik olarak metal oksitleri ve iletken polimerleri gibi malzemeler gösterilir (Ellenbogen & Halper, 2006; Şahin vd., 2020).

Şekil 3.4.'te psödokapasitörlerin mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.4. Psödokapasitörlerin enerji depolama mekanizması (Vangari vd., 2013)

3.3.3. Hibrit kapasitörler

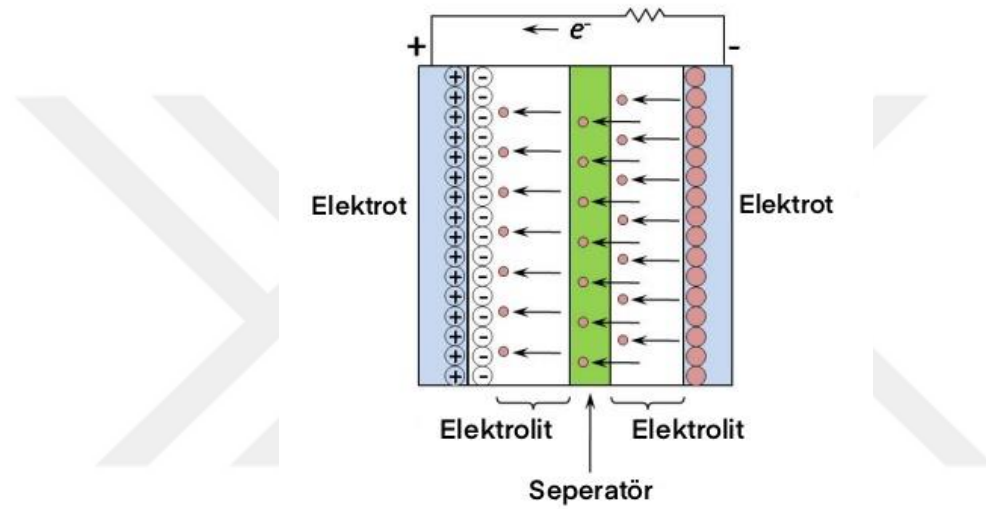
Aynı hücre içerisinde asimetrik elektrotlar kullandığı için asimetrik kapasitör olarak da adlandırılırlar.

Hibrit kapasitörler, EDLC'ler ve PC'lerden oluşur ve daha iyi performans özellikleri elde etmek için yüksek enerji ve güç yoğunluklarını birleştirirler. Aynı zamanda göreceli dezavantajlarını da azaltmaya çalışırlar. Bu tür cihazlarda yük depolama mekanizmaları, faradaik olmayan elektrotta tamamen elektrostatik adsorpsiyon-desorpsiyon olayının ve elektrotta tersinir bir faradaik reaksiyonun bir kombinasyonudur (H. Choi & Yoon, 2015). SC'ler, piller ve EDLC'ler ve psödokapasitörler olarak kategorize edilebilen kapasitörler arasında bir orta zeminde yer alırlar. Temel fark, şarj depolama mekanizmalarında yatmaktadır;

EDLC'lerde, elektrot/elektrolit ara yüzünde yükler oluşurken elektrotlarda kimyasal reaksiyon olmaz. PC'ler ise, elektrot yüzeyinin yakınında meydana gelen redoks reaksiyonlarını başlattıkları için EDLC'lere oranla yüksek kapasitans sergiler. SC'lerin enerji yoğunluğunun iki faktör tarafından belirlenir; elektrot kapasitansı ve hücre voltajı. SC'lerin kapasitelerini arttırmak için etkili bir yöntem olan geliştirilmiş enerji yoğunluğuna sahip nano boyutlu ve gözenekli elektrot malzemesinin geliştirilmesi uygulanabilir. Alternatif bir yaklaşım olarak, toplam hücre voltajını artırmak için potansiyel boşluğu (iki tip elektrot arasındaki) kullanabilen iki tip asimetrik/hibrit SC'ler düşünülebilir. İki farklı tür asimetrik/hibrit SC vardır. Birincisi elektrot/kapasitör tipi elektrot SC'leri (örneğin, EDLC'ler/redoks tipi gibi redoks/redoks tipi). İkinci tip,

kapasitör tipi elektrot/pil tipi elektrot SC'lerdir. Elektrot malzemesi olarak karbon malzemeler-iletken malzemeler ve karbon malzemeler-metal oksitler kullanılabilir (Raza vd., 2018; Şahin vd., 2020).

Yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için redoks malzemeleri içeren hibrit kapasitör sistemleri son yıllarda aktif olarak araştırılmış ve geliştirilmiştir. Hem EDLC'ler hem de sözde kapasitörler, yüksek performanslı hibrit kapasitörler üretmek için gereklidir (H. Choi & Yoon, 2015). Şekil 3.5'te hibrit kapasitörlerin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 3.5. Hibrit kapasitörlerin şematik gösterimi (Vangari vd., 2013)

3.4. Süperkapasitör Malzemeleri

Süperkapasitörlerin özellikleri, iç malzemelerinin etkileşimi ile ilgilidir. Yük depolama özellikleri büyük ölçüde kullanılan elektrot malzemesi ve elektrolit seçimine bağlıdır. SC malzemeleri esas olarak elektrot malzemeleri, elektrolit malzemeleri, ayırıcılar ve toplayıcılar olarak incelenir (Şahin vd., 2020).

3.4.1. Elektrot malzemeleri

Süperkapasitör elektrotları genellikle ince kaplamalardır ve iletken, metalik bir akım toplayıcıya elektriksel olarak bağlıdır. SC'nin şarj depolaması ve kapasitansı büyük ölçüde elektrot malzemelerine bağlıdır. Bu nedenle, geleneksel malzemelere göre yüksek kapasitans ve yükseltilmiş performansa sahip yeni tasarlanmış malzemelerin kullanımı SC cihazları için en büyük hedeftir (Raza vd., 2018; Şahin vd., 2020).

Son on yılda araştırmacılar, gözenekli karbon malzemelerin yüksek kapasiteli süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmasına olan ilginin arttığını göstermiştir. Çeşitli formlardaki karbon malzemeleri, süperkapasitörlerde en çok kullanılan elektrot malzemeleridir. Karbon malzemelerin elektrot olarak seçilmesinde etken olan fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Yüksek iletkenlik,
- Yüksek yüzey alanı aralığı (~ 1 ila $>2000\text{m}^2\text{ g}^{-1}$),
- İyi korozyon direnci,
- Yüksek sıcaklık kararlılığı,
- Gözenek yapısı,
- Kompozit malzemelerde işlenebilirlik ve uyumluluk,
- Nispeten düşük maliyet.

Genel olarak, bu özelliklerin ilk ikisi süperkapasitör elektrotlarının yapımı için kritik bir öneme sahiptir. Karbonun özellikleri hem iletkenliği hem de yüzey alanını etkilemesine ve optimize etmesine izin verir (Pandolfo & Hollenkamp, 2006). Karbon malzemeler tarafından kullanılan depolama mekanizması, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde oluşan elektrokimyasal çift tabakadır. Bu nedenle, kapasitans esas olarak elektrolit iyonlarının erişebildiği yüzey alanına dayanır. Elektrotlardaki mevcut gözenek duvarlarında mümkün olan en yüksek sayıda iyonun birikmesi için elektrolit iyonlarının boyutu ile uyumlu gözenek boyutu, yapısı ve ağı olan yüksek oranda gözenekli karbon elektrotların kullanılması önemlidir (Nor vd., 2015). Elektrokimyasal performansı etkileyen önemli faktörler belirli yüzey alanı, gözenek şekli ve yapısı, gözenek boyutu dağılımı, yüzey işlevselliği ve elektrik iletkenliğidir. Conder ve arkadaşlarının çalışmalarına göre elektrot malzemesinin gözenekli yapısı spesifik kapasitansı, iletkenliği ise spesifik kapasitansla beraber hız kapasitesi ile ilişkilidir.(Conder vd., 2019). Chimola ve arkadaşları karbür türevli karbonlarla yaptığı çalışmada 2 nm'den küçük gözeneklerin hacminin artırılmasının spesifik kapasitansı arttırdığını göstermişlerdir (Chmiola vd., 2006). Hem mikro hem mezo gözenekleri içeren örneğin kullanıldığı başka bir süperkapasitör araştırmasında, mikro gözeneklerin şarj depolama mekanizmasına yardımcı olduğu, mezo gözeneklerin ise iyonların verimli transferine yardımcı olduğu gösterilmiştir (Ahmed vd., 2018). İnal ve grubunun çalışmasında mikro gözenekli forma

sahip malzemelerin elektrokimyasal performansta önemli bir rol oynadığı ve iyonların gözenekli yapı içinde kolayca hareket etmesine izin verdiği kanıtlanmıştır (Inal vd., 2015).

Karbon malzemeler söz konusu olduğunda yüksek bir yüzey alanına sahip olmak, elektrot ve elektrolit ara yüzünde yük birikimi için yüksek bir kapasiteye neden olur ve bu alanda daha fazla elektrolit iyonları birikebilir. Karbon malzemeler için özel kapasitansı geliştirirken, gözenek büyüklüğü ve yüksek spesifik yüzey alanı dışında, yüzey fonksiyonelleştirme göz önünde bulundurulmalıdır (Iro vd., 2016). Largeot ve arkadaşları, elektrot malzemelerinin çift katmanlı bir kapasitördeki gözenek boyutunun elektrolitin iyonik boyutuna benzemesi gerektiğini ve çok daha büyük ve çok daha küçük gözeneklerin kapasitansta büyük bir azalmaya neden olduğunu ileri sürmüştür (Largeot vd., 2008).

SC'ler için en yaygın kullanılan elektrot malzemesi, aktif karbon, aktif karbon fiber (AFC), karbür türevli karbon (CDC), karbon aerojel, grafit, grafen ve karbon nanotüpler (CNT) gibi farklı karbon türleridir. CNT'ler, AC'lara kıyasla üstün özelliklere sahip tasarlanmış karbonlardır. Bu malzemeler erişilebilirlik kolaylığı, işlenebilirlik, toksisite, yüksek kimyasal stabilite ve geniş sıcaklık aralığı nedeniyle popülerdir (Scibioh & Viswanathan, 2020b; Zhou vd., 2016).

Tablo 3.3'te yüksek iletkenliğe ve yüksek SSA'na sahip ve EDLC'lerde kullanılabilen bazı farklı karbon yapılarının örnekleri görülmektedir (karbon nanotüp, grafen, aktif karbon, karbür türevi karbon).

Tablo 3.3. Süperkapasitörlerde kullanılan örnek elektrot malzemeleri (P Simon & Gogotsi, 2013)

Kriter	Malzeme			
	Karbon nanotüp	Grafen	Aktif karbon	Karbür türevi karbon
İletkenlik	Yüksek	Yüksek	Düşük	Orta
Hacimsel kapasitans	Düşük	Orta	Yüksek	Yüksek
Maliyet	Yüksek	Orta	Düşük	Orta

Tablodaki verilerden aktif karbonların iletkenlik özelliklerinin diğer malzemelere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak iyi kalitede elektrot üretimiyle aktif karbonların kullanımı daha da olanaklı hale gelmektedir.

3.4.1.1. Aktif karbonların elektrot malzemesi olarak kullanılması

Günümüzde, çeşitli öncüllerden fiziksel veya kimyasal aktivasyon yoluyla üretilen çeşitli aktif karbonlar, ticari süper kapasitörler için en yaygın kullanılan elektrot malzemeleridir. Bununla birlikte, enerji yoğunluğu hala göreceli olarak düşük olduğu ve gözenek yapısının kontrolü hala büyük bir zorluk olduğu için pratik uygulamaları hala bir dereceye kadar sınırlıdır.

Aktif karbon, yüksek gözenekliliği ve yüzey alanı nedeniyle önemli ölçüde ilgi görmektedir. Bunların yanında mükemmel kimyasal ve termal stabilite, nispeten iyi elektrik iletkenliği, uygun maliyet, ölçeklenebilir üretim özellikleri de önemlidir. Spesifik yüzey alanına ek olarak, gözenek boyutu dağılımı, aktif karbonların elektrokimyasal performanslarını etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle daralan gözenek boyutu dağılımı, düzenli gözenek dağılımlarının yüzey alanındaki artışa ve geniş gözenek dağılımlarına bağlı olarak kapasite artışına ve depolanan enerji yoğunluğuna yol açar. Bu da monodispersli gözeneklerin ve ayrıntılı olarak optimize edilmiş gözenek boyutu dağılımının süperkapasitörlerin enerji depolaması için ideal bir aday olacağı anlamına gelir. Farklı aktivasyon koşullarına bağlı olarak, farklı spesifik yüzey alanlarına sahip çeşitli aktif karbonlar ($900\text{--}3500\text{ m}^2/\text{g}$) sulu elektrolitlerde $200\text{--}350\text{ F/g}$, sulu olmayan elektrolitlerde ise $130\text{--}220\text{ F/g}$ 'a varan sonuçlar elde edilmiştir. Aktif karbonun kapasitif performansı, yaklaşık 120 F/g 'dan organik elektrolitlerde 200 F/g 'ın ötesine geçerek son yıllarda büyük ölçüde geliştirilmiştir. Fosil yakıtların mevcudiyetinin azaldığı göz önüne alındığında, son birkaç yılda biyokütleden elde edilen birçok aktif karbon büyük ilgi görmektedir.

Ayrıca, aktivasyon yöntemleri ve koşulları da aktif karbonların gözenekliliği ve elektrokimyasal performansında önemli roller oynatır. Aktivasyon süresinde orta derecede bir artış, gelişmiş spesifik yüzey alanına ve aktif karbonların gözenek hacminin oluşumuna yol açabilir. Kimyasal aktivasyon sırasında, aktive edici aracın/ öncünün sıcaklık, zaman ve kütle oranının etkinleştirilmesi gibi etkinleştirme koşulları, hazırlanan AC'ların verimini, SSA'larını ve gözenek yapısını etkileyen birkaç temel faktördür ve bunlarda kapasitif performanslarını etkiler. Tipik olarak, yüksek aktive edici sıcaklık,

uzun aktive süresi ve aktive edici araç / öncü büyük kütle oranı gelişmiş SSA, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutuna yol açacaktır. Bununla birlikte, aşırı aktivasyon büyük gözenek hacmine, düşük kütle yoğunluğuna ve düşük elektrik iletkenliğine yol açarak güç kaybına ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna neden olacaktır. Ayrıca, yüzey fonksiyonları elektrotların ıslanabilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey fonksiyonları faradaik redoks reaksiyonlarına da neden olarak toplam kapasitansa biraz ek kapasitans sağlayabilir (Raza vd., 2018; P Simon & Gogotsi, 2013; Yan vd., 2014).

3.4.2. Elektrolit malzemeleri

Süperkapasitör performansı sadece elektrot malzemelerine bağlı değildir, aynı zamanda kullanılan elektrolitlerde büyük ölçüde etkilemektedir. İdeal elektrolitler aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır:

- Yüksek iletkenlik,
- Geniş voltaj aralığı,
- Mükemmel elektrokimyasal stabilite,
- Kapasitansı belirleyen iyi bir iyonik adsorpsiyon,
- Yüksek iyonik konsantrasyon,
- Düşük viskozite,
- Düşük maliyet,
- Yüksek saflıkta kolay kullanılabilirlik (Frackowiak vd., 2013; Yan vd., 2014).

Ayrıca elektrolit seçiminde göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörler vardır. Bunlar iyonik boyut ve tip, elektrot malzemeleri, iyon ve çözücü konsantrasyonu, iyon ve çözücü etkileşimi ve potansiyel aralık şeklinde sıralanabilir. Elektrolitler, elektrik yükü depolaması için çift tabakanın ve tersinir redoks reaksiyonlarının yaratılmasında temel bir rol oynar, aynı zamanda bir SC'nin performansını da öngörür. EDLC'nin kapasitansını ve tersinir redoks reaksiyonlarının enerji/güç yoğunluklarını etkileyebilir (Raza vd., 2018; Scibioh & Viswanathan, 2020c).

Literatürde süperkapasitörlerde kullanılan birçok elektrolit bildirilmiştir. Bu elektrolitler sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvılar olarak kategorize

edilir. Her elektrolit türünün kendine has avantajları vardır (Frackowiak vd., 2013; Yan vd., 2014).

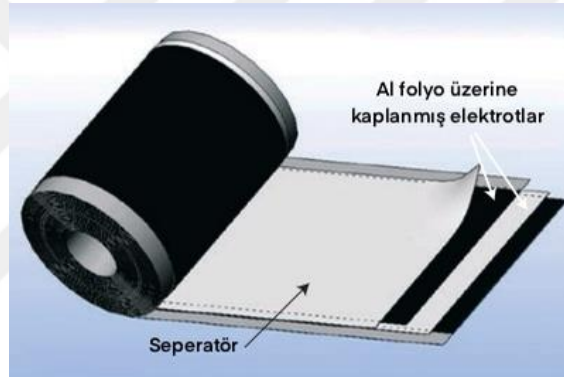
Sulu elektrolitler, H_2SO_4 , KOH ve Na_2SO_4 'ün en sık kullanılan temsilcileri olduğu asit, alkali ve nötr çözeltiler halinde gruplandırılır. Diğer elektrolitik sistemlerle karşılaştırıldığında asitler (H_2SO_4) ve alkaliler (KOH) gibi sulu elektrolitlerin avantajı daha yüksek iletkenliktir ($\sim 1 \text{ S.cm}^{-1}$ ye kadar). Organik elektrolit ve iyonik sıvılara karşı umut verici, çevre dostu bir alternatif bir elektrolit olarak görünmektedir. Sulu elektrolitlerin en büyük dezavantajı ise yaklaşık 0,7-0,8 V olan sınırlı stabilite aralıklarıdır. Ticari cihazların çoğu organik elektrolitler kullanmaktadır, asetonitril (CH_3CN) veya propilen karbonat içinde çözülmüş $N(C_2H_5)^+ BF_4^-$, böylece çalışma voltajı 2,7–2,8 V'a ulaşır (Conder vd., 2019; Frackowiak vd., 2013). Organik elektrolitler çoğunlukla 2,5–2,8 V aralığında yüksek çalışma elektrik potansiyeli pencereleri nedeniyle şu anda ticari pazarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak, EDLC'ler için kullanılan organik elektrolitler iletken tuzlardır, örneğin tetraetilamonyum tetrafloroborat ($TEABF_4$), propilen karbonat ya da asetonitril (ACN) içerisinde çözündürülür. Bununla birlikte, organik elektrolitlerin ele alınması gereken sorunları vardır: genellikle düşük iletkenliğe, küçük bir spesifik kapasitansa sahiptirler, yüksek maliyetlidirler ve uçucu, toksik ve yanıcıdır. SC'lerde ticari düzeyde kullanılan organik elektrolitler, düşük tutuşma ve patlama sıcaklıkları nedeniyle 70 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar için uygun değildir ve sulu elektrolitler, suyun kaynama sıcaklığı ile sınırlıdır ve 80 °C'nin üzerinde etkin bir şekilde kullanılamaz. İyonik sıvı elektrolitleri, geniş çalışma voltaj aralıkları, ihmal edilebilir buhar basıncı ve yanmazlık ile yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları nedeniyle çok yüksek sıcaklıklarda bile kullanım için potansiyel adaylardır (Raza vd., 2018; P Simon & Gogotsi, 2013).

3.4.3. Seperatörler (Ayırıcılar)

Yukarıda bahsedildiği üzere süperkapasitörler iki elektrottan oluşur, bu iki elektrot arasında elektrik temasını önlemek için iyon geçirgen bir seperatör kullanılır. Kullanılan malzeme iyonların gözenek boyunca hareketini destekleyecek ve elektrolitten geçişini engellemeyecek bir özellikte olmalıdır. Seperatör iyon geçişine izin verse de elektriksel iletkenliği olmayan bir yalıtkandır ve doğrudan temas yoluyla bir kısa devreyi önlemek için iki elektrotu fiziksel olarak ayırmaktadır.

Süperkapasitör uygulamalarında seperatörler elektrolit ile ıslatılmaktadır. Bu yüzden seperatör seçimi kullanılan elektrolite uygun olmalıdır. Uygun seperatör seçimi kapasitansı artırır ve eş değer seri direnci azaltır ve dolayısıyla süperkapasitörlerin genel performansını iyileştirir (Saikia vd., 2020).

Yanlış tercih edilen seperatörler ise hücrede ek dirençlere neden olabilir ve ayırıcılar süperkapasitörlerin performansını olumsuz etkileyebilir. Süperkapasitör geliştirmenin ilk aşamalarında seperatör olarak cam gibi doğal malzemeler kullanılmıştır. Günümüzde düşük maliyetli, yüksek esnekliğe ve gözenekliliğe sahip polietilen, selülozik seperatörler, polipropilen, camsı filtre kağıdı ve çeşitli polimerlerden sentezlenen özel seperatörler olarak kullanılmaktadır (Şahin vd., 2020). Şekil 3.6.'da piyasada bulunan süperkapasitörler içerisindeki seperatör gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Ticari kapasitörler içinde bulunan seperatör (Patrice Simon & Gogotsi, 2008)

3.5. Süperkapasitörlerin Teorik Konsepti

Süper kapasitör performansının bağlı olduğu matematiksel denklemler ve faktörler aşağıda detaylandırılmıştır.

Seri bağlanmış iki kapasitörden oluşan, iki elektrotlu bir SC hücresinde toplam kapasitansı (C_T [F]) Eşitlik (2.1) kullanılarak hesaplanır (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (3.1)$$

C_1 [F]: Birinci elektrotun kapasitansı

C_2 [F]: İkinci elektrotun kapasitansı

İki elektrotun aynı olması durumunda süperkapasitör, simetrik SC olarak adlandırılır. Bu durumda toplam kapasitans iki elektrottan birisinin yarısı kadar hesaplanır.

Kapasitansla beraber enerji ve güç yoğunlukları da süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını etkileyen önemli iki parametredir. İdeal simetrik EDLC'de depolanan elektrik enerjisi (E), Eşitlik (2.2) kullanılarak hesaplanır. Süperkapasitörlerin sunabildiği maksimum güç yoğunluğu voltaja ve R iç direncine bağlıdır ve Eşitlik (2.3) ile hesaplanır.

$$E \left[\frac{Wh}{kg} \right] = \frac{CV^2}{2} \quad (3.2)$$

$$P \left[\frac{W}{kg} \right] = \frac{V^2}{4R} \quad (3.3)$$

C [F]: Kapasitans

V [V, volt]: Hücrenin çalışma potansiyeli

R [Ω , ohm]: Süperkapasitörlerin eşdeğer seri direncidir (ESR)

Eşitlik (3.2), depolanan enerjinin hem cihazın kapasitansı hem de hücre voltajının karesi ile orantılı olduğunu gösterir. Bu nedenle, her ikisini de artırmak, hücrenin enerji yoğunluğunu artırmak için genel bir stratejidir (González vd., 2016).

Eşitlik (3.3) eş değer seri direncin güç yoğunluğu ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, güç yoğunluklarını arttırmak için seri direncinin çok daha düşük bir değerle sınırlandırılması gerekir (Saikia vd., 2020).

3.6. Süperkapasitör Performans Ölçüm Teknikleri

Süperkapasitör performansını etkileyen hücre kapasitansı, seri direnç, enerji yoğunluğu, zaman ve çalışma voltajı gibi parametreleri değerlendirmek için birçok teknik kullanılmaktadır. Genel olarak en çok kullanılan teknikler şunlardır:

1. Döngüsel voltametri (CV- Cyclic Voltammetry)
2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD- Galvanostatic Charge/Discharge)
3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS- Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Bu 3 teknikte süperkapasitörlerin özellikleri farklı açılardan değerlendirilir.

3.6.1. Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri, akım sabit tarama hızı ve potansiyel kullanılarak ölçülür. Enerji depolama cihazlarının elektrik performansını göstermek için yaygın olarak kullanılan önemli bir tekniktir. CV ölçümleri bir potansiyel veya gerilim aralığı kullanılarak yapılır, bu aralıktaki elektrot potansiyeli taranır ve elde edilen akım kaydedilir (Raza vd., 2018; S. Zhang & Pan, 2015).

İdeal kapasitörlerin CV eğrilerinin dikdörtgensel bir şekil göstermesi beklenmektedir (Cheng vd., 2011).

Eşitlik (3.4) CV analizi ile EDLC kapasitansını hesaplamak için kullanılan matematiksel ifadedir. Spesifik kapasitans ise Eşitlik (3.5) yardımıyla hesaplanır (Raza vd., 2018; S. Zhang & Pan, 2015).

$$C = \frac{Q_{toplam}}{2\Delta V} \quad (3.4)$$

$$C_s = \frac{C}{m} \quad (3.5)$$

Q_{toplam} [C, coulomb] = CV eğrisi integral alanı

ΔV [V, volt] = Potansiyel fark

m [g] = Her iki elektrotta bulunan aktif malzeme (aktif karbon) kütlesi

C [F] = İki elektrotlu bir hücrenin kapasitansı

3.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj-deşarj, süperkapasitör performansını etkileyen parametreleri değerlendirmek için sıklıkla kullanılan güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntemde belli bir potansiyel aralığında sabit akım yoğunluğu uygulanıp elde edilen sonuçlar zamana göre kaydedilmektedir. GCD analizi, süperkapasitör cihazlarının direnç, kapasitans ve çevrim ömrü hakkında bilgi verir.

GCD analizi verileri kullanılarak 3 elektrotlu bir sistemin spesifik kapasitansı Eşitlik (3.6) kullanılarak hesaplanır (Raza vd., 2018; Saikia vd., 2020).

$$C_s = \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \quad (3.6)$$

C_s [F/g] = Spesifik kapasitans

i [A] = Deşarj akımı

ΔV [V] = Potansiyel fark

m [g] = İki elektrotta bulunan toplam aktif madde miktarı

Δt [s] = Deşarj süresi

İdeal özellikler gösteren SC'lerde GCD analizlerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri ikizkenar üçgen formunda görünür. Bu şarj ve deşarj süresinin birbirine eşit olduğu anlamındadır. Ancak gerçek sistemlerde, süreç tersinir olsa da deşarjın başlangıcında, süperkapasitör hücrelerinin iç direnciyle bağlantılı enerji kaybını gösteren bir potansiyel düşüşü (IR drop) gözlenir (Saikia vd., 2020).

3.6.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, bir kapasitör malzemesinin frekans-tepki özelliklerini, özellikle güç sınırlayıcı iç direncini değerlendirmek için uygun bir yol sunar. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, CV ve GCD tekniklerinden farklıdır. Çünkü, CV ve GCD doğru akım ve gerilimi kullanırken, EIS frekansın bir fonksiyonu olan alternatif akım ve gerilimi kullanır. Diğer tekniklerin aksine, bu teknik önce hücreyi sabit bir voltajda polarize ederek ve ardından sistemi bozmak için küçük bir ek voltaj (veya bazen bir akım) uygulayarak çalışır (Scibioh & Viswanathan, 2020a).

İmpedans sanal ve gerçek direnç bileşenlerinden oluşur. EIS analizinden elde edilen sonuç ile, x ekseninde gerçek direnci ve y ekseninde sanal direnci temsil eden Nyquist grafiği oluşturulur. Süperkapasitörler Nyquist grafiğinin yüksek frekans bölgesinde yarım daire formu göstermektedir. Bu alan, kullanılan aktif malzeme ile elektrolitin iletkenlik özelliğini ile ilgili bilgi vermektedir (Mei vd., 2018; G. Wang vd., 2012).

3.7. Literatürde Yer Alan Biyokütle Kaynaklı Aktif Karbonlardan Üretilen

Süperkapasitörler

Geri dönüşümün önem kazandığı günümüzde, biyokütle atıklarının değerlendirilmesi öne çıkan araştırma konusu haline gelmiştir. Atıkların geri dönüştürülmesi ile çevreye verdiği kirliliği önleme ve daha etkin bir şekilde değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Biyokütle atıklarının aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılması ve bu aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında kullanımı son zamanlarda yaygın olarak çalışılan araştırma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmaların sonucu olarak atık biyokütlenin enerji depolama alanındaki kullanımı da artmaktadır.

Çalışmanın literatür özetinde, nar posaları ve farklı atık biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların özellikleri ve uygulamaları kısaca özetlenmiştir.

Choi ve arkadaşları nar kabuğunu çeşitli oranlarda KOH aktivasyon aracıyla 800 °C’de karbonizasyona tabi işlemine tabi tutmuştur. Karbonizasyon işlemi yapılmayan nar kabuğunun yüzey alanı 40 m²/g iken, bu işlemden sonra yüzey alanını 2189 m²/g’a kadar yükseltilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler için 3 farklı elektrolit kullanmışlardır: 3 M KOH, 3 M LiOH ve 3 M NaOH. Yüzey alanı 1737 m²/g olarak ölçülen örneğin 0.1 A/g’da KOH elektrolitindeki spesifik kapasitansı 190 F/g ölçülmüştür. Çalışmada referans elektrotu Hg/HgO ve çalışma elektrotu nikel köpük kullanmışlardır. İletkenlik artırıcı materyal olarak yalnızca asetilen siyahı etkisini incelemişlerdir (J. Choi vd., 2021).

Morad ve arkadaşları nar kabuğunun farklı sıcaklıklarda KOH kimyasal aktivasyonu sonucunda 3128 m²/g yüzey alanına ulaşmışlardır. 6 M KOH elektrolit kullanılarak yapılan elektrokimyasal ölçümlerde spesifik kapasitansı 126 F/g (0.5 A/g sabit akım yoğunluğunda) elde etmişlerdir. Elektrot karışımında bağlayıcı olarak Nafion kullanmışlardır. 3’lü elektrot sistemlerinde referans ve çalışma elektrotlarını sırasıyla doygun kalomel elektrot ve nikel köpük tercih etmişlerdir (Morad vd., 2020).

Qin ve arkadaşları da biyokütle atığı olarak nar kabuğunu kullanmışlardır. 2931 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbonu farklı oranlardaki KOH ve farklı sıcaklıklardaki aktivasyon işlemlerinin sonucunda elde etmişlerdir. Bu yüzey alanına sahip aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitörün spesifik kapasitansı 0.1 A/g’da 268 F/g’a ulaşmıştır. Elektrot hazırlama aşamasında bağlayıcı olarak bu çalışmada kullanılan Poliviniliden florür (PVDF) yerine politetrafloroetilen (PTFE) kullanmışlardır (Qin vd., 2015).

Zequine ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hammadde olarak geri dönüştürülmüş odunsu bir bitki olan jüt kullanılmıştır. KOH aktivasyon aracı ile yapılan kimyasal aktivasyon sonucunda 1769 m²/g gibi yüksek bir yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir. 3 M KOH elektrolit içinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde spesifik kapasitansı 500 mA/g’da 185 F/g olarak ölçmüşlerdir. Araştırmacılar gözeneklilik ve yüzey alanının enerji depolama cihazlarında önemli bir faktör olduğunu ifade etmişlerdir (Zequine vd., 2017).

Guo ve arkadaşları kendi ürettikleri ve piyasada bulunan ticari aktif karbonların süperkapasitör performanslarını incelemişlerdir. Pirinç kabuklarından elde edilen yüksek yüzey alanı karbonları, aktive edici araçlar olarak KOH ve NaOH kullanılarak hazırlanmıştır. 3 M KCl elektrolitindeki NaOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon/grafit kompozitlerin spesifik kapasitansı 210 F/g'a ulaşmıştır. Çalışmalar sonunda NaOH ile hazırlanan aktif karbonların KOH ile hazırlanan aktif karbonlara göre daha yüksek kapasitans sağladığını saptamışlardır. $ZnCl_2$ ve H_2O aktivasyonu ile odundan elde edilen ticari aktif karbonların spesifik kapasitansı 79-100 F/g aralığında ölçülmüştür. Ticari sınıf aktif karbonlarla karşılaştırıldığında, pirinç kabuğu bazlı aktif karbonların daha yüksek kapasitansa ulaştığı sonucuna varmışlardır (Guo vd., 2003).

Rufford ve arkadaşları süperkapasitör elektrotları için 900 °C ısıtma işlem sıcaklığında $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanarak, şeker kamışı küspesinden aktif karbon hazırlamışlardır. Deneyler sonucunda kimyasal aktivasyon sırasındaki $ZnCl_2$ oranının arttıkça mezo gözenek hacminin arttığı sonucuna varılmıştır. En yüksek yüzey alanı ve mezo gözenek hacmine 3.5:1 oranında ($ZnCl_2$: şeker kamışı küspesi) ulaşılmıştır. Bu örneğin elektrokimyasal ölçümünden 300 F/g'a yakın spesifik kapasitansa ulaşmışlardır. Elektrokimyasal performans testlerini 1 M H_2SO_4 içeren iki elektrotlu sistemde gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar bu elektrokimyasal sonuçlarla, mezo gözeneklerin hızlı şarj-deşarj oranlarında çift katmanlı kapasitansa olan faydasını görmüşlerdir (Rufford vd., 2010).

Olivares-Marin ve çalışma grubu, atık kiraz çekirdeklerinden çeşitli aktivasyon araçları (H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH) kullanarak aktif karbonlar üretmişlerdir. Üretilen aktif karbonların spesifik yüzey alanları 900-1300 m²/g aralığında ölçülmüştür. Araştırmacılar, süperkapasitör performansında yüzey alanının önemli bir parametre olmasına rağmen elektriksel iletkenliğinde eşdeğer seri direncinin azaltılmasına katkıda bulunduğu önemli olduğunu belirtmişlerdir. Aktif karbon örneklerine yapılan iletkenlik testlerinin sonucunda 800-900 °C'de KOH kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların elektrokimyasal analizlerine odaklanmışlardır. En yüksek spesifik kapasitansa (230 F/g) mikro gözenek alanı yüksek olan aktif karbon örneğinde 2 M H_2SO_4 elektrolitini kullanarak ulaşmışlardır (Olivares-Marín vd., 2009).

Subramanian ve arkadaşları, yüzey alanı ve elektrokimyasal performansı yüksek aktif karbonlar üretmek için muz liflerini KOH ve $ZnCl_2$ 'yi içeren iki farklı kimyasal aktivasyon sürecinden geçirmişlerdir. $ZnCl_2$ (%10) ve KOH (%10) aktivasyonu ile

hammadenin BET yüzey alanını 36 m²/g'dan sırasıyla 1097 ve 686 m²/g'a çıkartmışlardır. Aktivasyon işleminden geçen hammadenin spesifik yüzey alanında önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu malzemelerle ilk kez nötr bir elektrolitte (1M Na₂SO₄) çalışan araştırmacılar %10 ZnCl₂ ile üretilen aktif karbonda 74 F/g'a kadar spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Nötr elektrolit kullanarak da yüksek yüzey alanı karbonlarla iyi bir elektrokimyasal performansı elde edilebileceğini görmüşlerdir (Subramanian vd., 2007).

Huang ve arkadaşları, geri dönüştürülmüş köknar talaşından üretilen aktif karbon fiberleri süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanmışlardır. KOH kimyasal aracı ile farklı aktivasyon sıcaklıkları ve süreleriyle kimyasal aktivasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak 2395 m²/g gibi yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmişlerdir. Bu örnek ile hazırlanan elektrokimyasal ölçümlerde 6 M KOH sulu elektrolitte en yüksek spesifik kapasitansa (242 F/g) ulaşmışlardır. 0.65-0.85 nm aralığındaki mikro gözeneklerin kapasitansa katkıda bulunduğu ve mezo gözeneklerin hız performansından sorumlu olduğunu savunmuşlardır. En yüksek yüzey alanına sahip örneğin, en yüksek spesifik kapasitansı vermesinin yüzey alanının elektrot malzemelerinin yük biriktirmesi için çok önemli bir parametre olduğu sonucuna varmışlardır (Huang vd., 2017).

Süperkapasitörlerin performansını arttırmak için üretilen aktif karbonlara katkılama, kaplama gibi çeşitli uygulamaların yapıldığı araştırmalar da vardır.

Sun ve arkadaşları yaptığı çalışmada nar kabuklarından ZnCl₂ aktivasyonu ve ardından üre destekli hidrotermal azot katkılama yöntemiyle azot katkılı aktif karbonlar üretmişlerdir. Hammaddenin yalnızca karbonizasyonu sonucunda yüzey alanı 445 m²/g olarak ölçülmüştür. ZnCl₂ ile aktivasyonu sonucunda yüzey alanı 1578 m²/g'a ve azot katkılama ile 1754 m²/g'a kadar yükseltmişlerdir. Elektrokimyasal performans deneyleri için 2 M KOH ve 0.5 M Na₂O₄ olmak üzere iki farklı elektrolit kullanmışlardır. 2 M KOH elektrolit içerisinde ZnCl₂ aktivasyonlu aktif karbon elektrotunun ve azot katkılı aktif karbon elektrotunun spesifik kapasitansları sırasıyla 195 F/g ve 254 F/g olarak ölçmüşlerdir. 0.5 M Na₂O₄ elektroliti ile yapılan analizlerde azot katkılı aktif karbon elektrotun spesifik kapasitansı 170 F/g ölçülmüştür. Karbon içerikli malzemelere azot katkılaması, malzemelerin elektron dağılımını değiştirebileceği, elektrot ve elektrolitler arasındaki ıslanabilirliği daha da artırabileceği, aktif yüzey alanının elektrolit için erişilebilir önemli bir artışını yapabileceğini kanıtlamışlardır. Azot katkılaması sayesinde

hızlı ve verimli yük transferi olabileceği sonuçlarına da varılmıştır. KOH ve Na₂SO₄ elektrolitlerinin elektrokimyasal performans sonuçları karşılaştırıldığında Na₂SO₄'ın KOH'den daha küçük kapasitans değerleri sergilediği görülmüştür. Araştırmacılar bunun nedeninin, gözenekler içinde diğer iyonlardan daha iyi iyonik difüzyona sahip hareketli türler olarak hidroksil iyonlarının bulunması olabileceği şeklinde yorumlamışlardır (Sun vd., 2016).

Jaouadi ve arkadaşları, zeytin çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile ürettikleri ve silika ile kapladıkları aktif karbonların elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmışlardır. Kimyasal aktivasyon aracı olarak H₃PO₄ kullanmışlardır. Ürettikleri aktif karbonu fiziko-kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için silika ile kaplamışlardır. Silika kaplamasından sonra aktif karbon yüzeyinde mezo-mikro gözenekli bir yapı gözlemişlerdir. Silikanın kaplanması üzerine örneğin yüzey alanında ve gözenek çapında hafif bir azalma gözlenirken, kapasitif davranışlarında bir iyileşme görülmüştür. Karbonlu malzemenin silika ile kaplanmasının elektrokimyasal kararlılığın artırılmasında önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Araştırmacılar mikro gözeneklerin yük birikimi için daha verimli olduğunu ve elektrotun ıslanabilirliği, yüzeyin gözenek büyüklüğü açısından elektrolit iyonlarının boyutundan etkilenebileceğini öne sürmüşlerdir. Kaplama öncesinde yapılan elektrokimyasal analizlerde 0.5 A/g akım yoğunluğunda ölçülen spesifik kapasitans 11 F/g iken kaplamadan sonra bu değer aynı akım yoğunluğunda 141 F/g'a yükselmiştir. Sonuç olarak zeytin çekirdeklerinden ürettikleri ve silika ile kapladıkları aktif karbonun süperkapasitörlerde enerji depolaması için umut verici elektrokimyasal performanslar gösterdiğini doğrulamışlardır (Jaouadi vd., 2021).

Verilen örnekler dışında literatürde yer alan farklı çalışmalar Tablo 3.4'te görülmektedir.

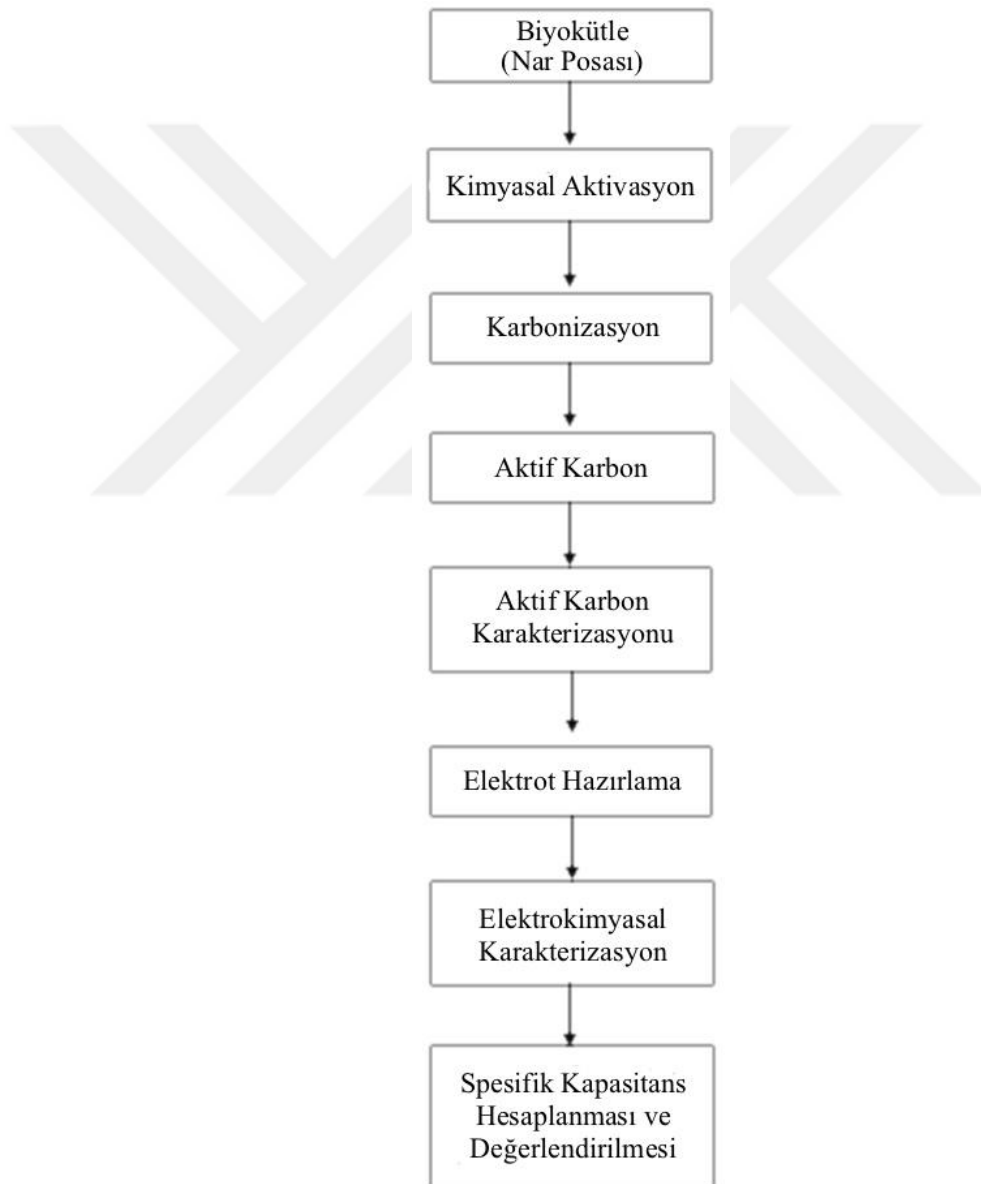
Tablo 3.4. Literatürde bildirilen biyokütle kaynaklı gözenekli karbonların spesifik kapasitansları

Kullanılan atık hammadde	Aktivasyon aracı	Yüzey alanı (m ² /g)	Elektrolit cinsi	Akım yoğunluğu	Spesifik kapasitans (F/g)	Referans
Patates nişastası	KOH	2342	6 M KOH	50 mA/g	335 ^b	(Zhao vd., 2009)
Kamelya oleifera kabuğu	ZnCl ₂	1935	1 M H ₂ SO ₄	0.2 A/g	374 ^a	(J. Zhang vd., 2012)
Argan tohumu kabuğu	KOH/melamin	2062	1 M H ₂ SO ₄	125 mA/g	355 ^a	(Elmouwahi di vd., 2012)
Atık çay yaprağı	KOH	2841	2 M KOH	1 A/g	330 ^a	(Peng vd., 2013)
Çam kozalağı	KOH	1515	1 M Na ₂ SO ₄	0.5 A/g	137 ^b	(Bello vd., 2016)
Ceviz kabuğu	K ₂ CO ₃	62	1 M KOH	0.5 A/g	255 ^a	(X. Xu vd., 2017)
Kayısı kabuğu	NaOH	2335	6 M KOH	50 mA/g	348 ^b	(B. Xu vd., 2010)
Atık kahve çekirdeği	ZnCl ₂	1019	1 M H ₂ SO ₄	0.05 A/g	368 ^b	(Rufford vd., 2008)

^a: 3 elektrotlu sistem, ^b: 2 elektrotlu sistem

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında, biyokütle kaynağı olan nar posasından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiş ve süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların yüzey ve kimyasal karakterizasyonları ve bu örneklerle hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de yapılan çalışmanın adımları verilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmanın şematik özeti

4.1. Hammaddenin Hazırlanması

Nar posası Naturoil işletmesinden temin edilmiş, laboratuvar ortamında kurutulmuştur. Kurutulan numune sırasıyla kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilerek istenilen partikül boyutuna (850 μm) getirilmiştir. Eleme işleminden gerçekleştirilen hammaddelerden 850 μm partikül boyutundaki numuneler daha sonra deneylerde kullanmak üzere saklanmıştır. Şekil 4.2’de kullanılan biyokütlenin öğütülmüş hali (850 μ) görülmektedir.



Şekil 4.2. *Deneyisel çalışmalarda kullanılan nar posasının öğütülmüş hali*

Aktif karbon numuneleri üretildiği hammadde kaynağına göre nar posası (NP) şeklinde adlandırılmıştır.

4.2. Aktif Karbonun Hazırlanması

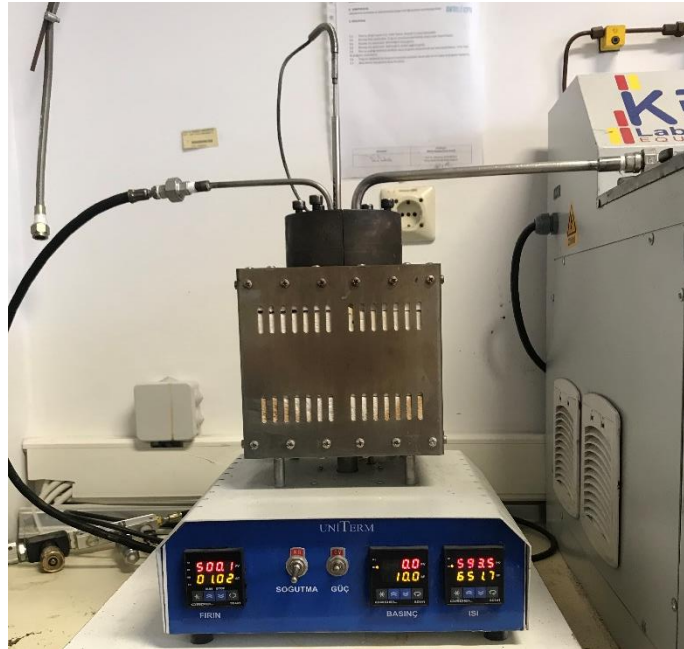
Aktif karbon üretimi atık nar posalarından kimyasal aktivasyon yöntemiyle yapılmıştır. Aktivasyon aracı olarak ZnCl_2 ve KOH kullanılmıştır. Nar posası hammaddesi aktivasyon araçları ile kütlece belirlenen oranlarda karıştırılmıştır. Üzerine damıtık su eklenerek oda sıcaklığında karıştırılarak emdirme işlemi başlatılmıştır. Aktivasyon aracının damıtık suda iyice çözünerek hammadde ile etkileşime geçmesi, etkin bir biçimde karıştırılması, hammaddenin ıslanabilirliğini arttırmak için oldukça önemlidir.

Numuneler karbonizasyon işlemine hazırlık için 110 ± 3 °C’de etüvde suyu buharlaşana kadar kurutulmuştur. Kurutulan numuneler 100 mL/dk azot akışı ve 10°C/dk ısıtma hızında farklı sıcaklıklarında (500°C ve 700°C) 1 saat sabit yataklı reaktör düzeneğinde (Şekil 4.3) karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.4’te deney esnasında kullanılan Uniterm marka yüksek sıcaklık reaktörü görülmektedir.

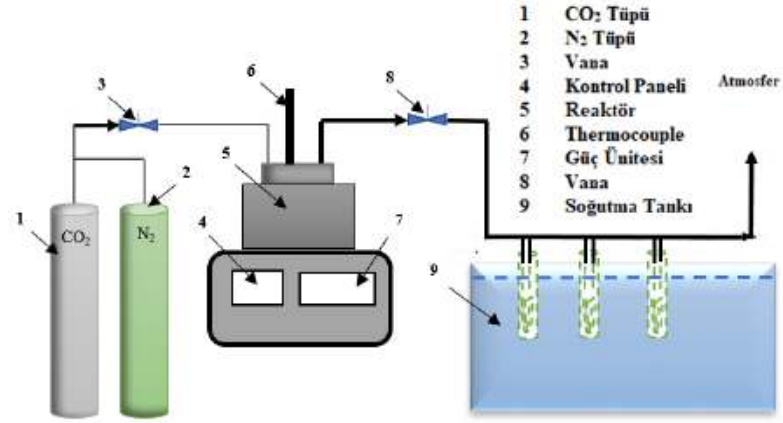
Reaktör düzeneği şematik gösterimi ise Şekil 4.5’te sunulmuştur.



Şekil 4.3. Karbonizasyon deney düzeneği

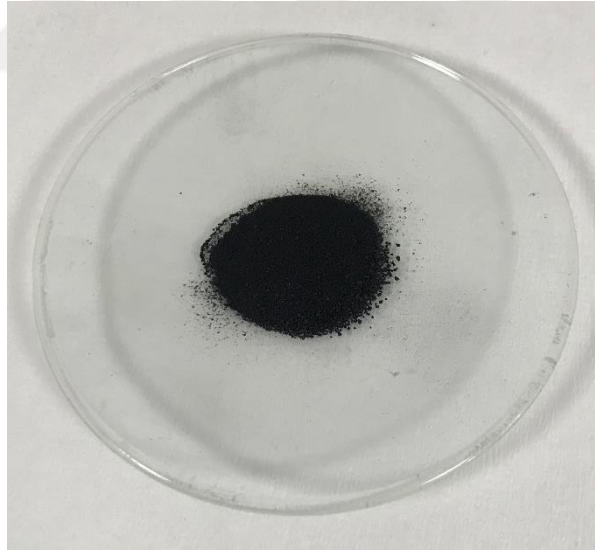


Şekil 4.4. Uniterm Yüksek Sıcaklık Reaktörü



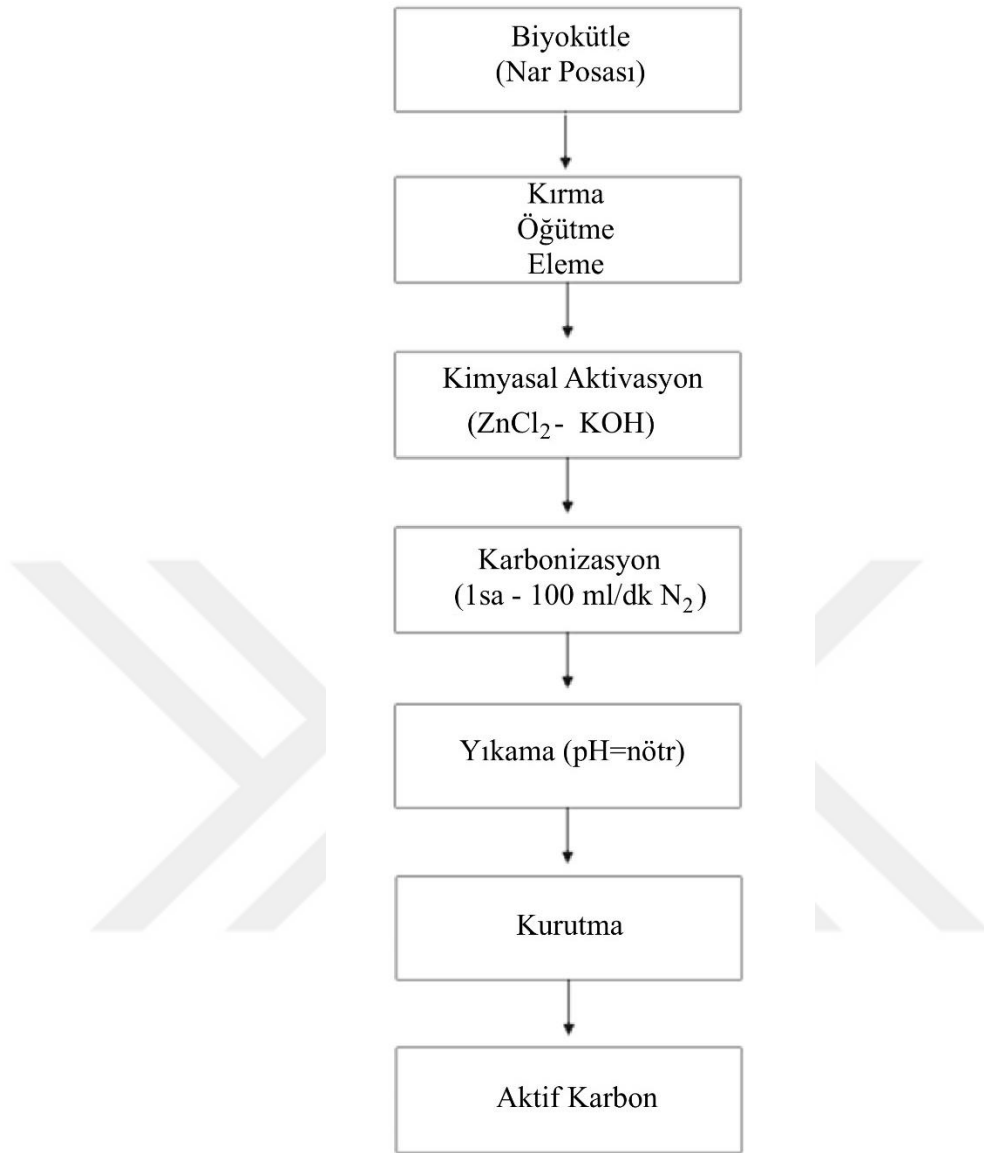
Şekil 4.5. Reaktör düzeneği deney şeması

Isıl işlem sonrası üretilen aktif karbon numuneleri sıcak saf damıtık su eklenerek gece boyu bekletilmiştir. Ardından aktivasyon aracının uzaklaştırılması için pH nötral olana kadar sıcak saf damıtık su ile yıkanmıştır. Yıkanan numune 110 ± 3 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Şekil 4.6'da üretilen aktif karbonların son hali görülmektedir.



Şekil 4.6. Üretilen aktif karbonun son hali

Son adım olarak üretilen aktif karbonlar bir sonraki aşama olan elektrot hazırlığı için kapalı kutularda saklanmıştır. Şekil 4.7'de aktif karbon üretimini özetleyen basamaklar verilmiştir.



Şekil 4.7. *Aktif karbon üretimi için akış şeması*

Aktif karbon üretimi için farklı emdirme oranları, aktivasyon araçları ve sıcaklıklar denenmiştir. Sıcaklık parametresi belirlendikten sonra uygun emdirme oranı miktarı incelenmiştir. Uygulanan koşullar Tablo 4.1-4.4'te verilmiştir. Karbonizasyon süresi 1 saat ve ısıtma hızı 10 °C/dk koşulları bütün deneylerde sabit tutulmuştur.

Tablo 4.1. *Nar posasından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında aktif karbon üretimi*

	1.deney	2.deney
Karbonizasyon sıcaklığı °C	500	700
$ZnCl_2$ /Nar posası, w/w	1:1	1:1
Örnek Adı	NP1	NP2

Tablo 4.2. *Nar posasından KOH aktivasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında aktif karbon üretimi*

	1.deney	2.deney
Karbonizasyon sıcaklığı °C	500	700
KOH/Nar posası, w/w	1:1	1:1
Örnek Adı	NP3	NP4

Tablo 4.3. *Nar posasından farklı $ZnCl_2$ emdirme oranlarıyla aktif karbon üretimi*

	1.deney	2.deney
Karbonizasyon sıcaklığı °C	500	500
$ZnCl_2$ /Nar posası, w/w	0,5:1	2:1
Örnek Adı	NP5	NP6

Tablo 4.4. *Nar posasından farklı KOH emdirme oranlarıyla aktif karbon üretimi*

	1.deney	2.deney
Karbonizasyon sıcaklığı °C	700	700
KOH/Nar posası, w/w	2:1	3:1
Örnek Adı	NP7	NP8

4.3. Biyokütle ve Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

4.3.1. Nem miktarı tayini

Nem miktarı tayini için hazırlanan hammadde ve aktif karbon örnekleri sabit tartıma getirilmiş kapaklı krozede yaklaşık 1 g olacak şekilde 0,1 mg duyarlılıkta tartılır. $150\pm5^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanan etüvde kapakları açık bir şekilde kurutulur. Etüvden çıkarılan örnekler kapakları kapatılarak desikatör içerisinde soğutulur ve ardından tartılır. Bu işlem, iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar aynı sıcaklıkta tutularak tekrar edilir.

Bu şekilde nar posası atığı ve aktif karbonların ağırlık kaybı yardımıyla nem miktarı (%) bulunur. Eşitlik 4.1 kullanılarak örneklerin nem miktarı (%) hesaplanır.

$$(\%)Nem = \left[\frac{C-D}{C-B} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

B= Kroze ve kapağının ağırlığı, (g)

C= Hammadde veya aktif karbon örnekleri ve kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

D= Kuru örnek ve kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

4.3.2. Kül miktarı tayini

Kül miktarı tayini için hammadde ve aktif karbon örnekleri 150 °C'deki etüvde tutularak nemi giderilir. 0,1 mg duyarlılıkta tartılan örnekler kroze içerisinde 650±25°C'ye ayarlanmış kül fırınında sabit tartıma gelene kadar bekletilir. Sabit tartıma getirilen numuneler kül fırınından çıkarılarak desikatöre soğumaya bırakılır. Eşitlik 4.2 kullanılarak örneklerin kül miktarı (%) hesaplanır.

$$\% \text{ Kül} = \left[\frac{D-B}{C-B} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Burada;

B: Krozenin ağırlığı, (g)

C: Kroze ve hammadde veya aktif karbonun ağırlığı, (g)

D: Kroze ve külün ağırlığı, (g)

4.3.3. Uçucu madde miktar tayini

Hammaddelerin uçucu miktar tayini için, sabit tartıma getirilmiş kroze içine, kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1,0 g tartılır. Krozenin kapağı kapatılarak 950°C±20°C'deki fırına konulur. Bu adımda fırındaki örneğin yanmamasına da dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam 7 dakika tutulduktan sonra çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı Eşitlik 4.3'ten hesaplanır (ASTM E 872–82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (4.3)$$

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Isıtmadan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

4.3.4. Sabit karbon miktar tayini

Sabit karbon miktarı, uçucu madde, kül ve nem miktarları kullanılarak hesaplanır. Uçucu madde, kül ve nem miktarları toplamı 100 kabul edilerek bulunur. Ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik 4.4'ten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (4.4)$$

4.3.5. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, oksijen ve azot miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan Flash Smart cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.3.6. Yüzey analizi

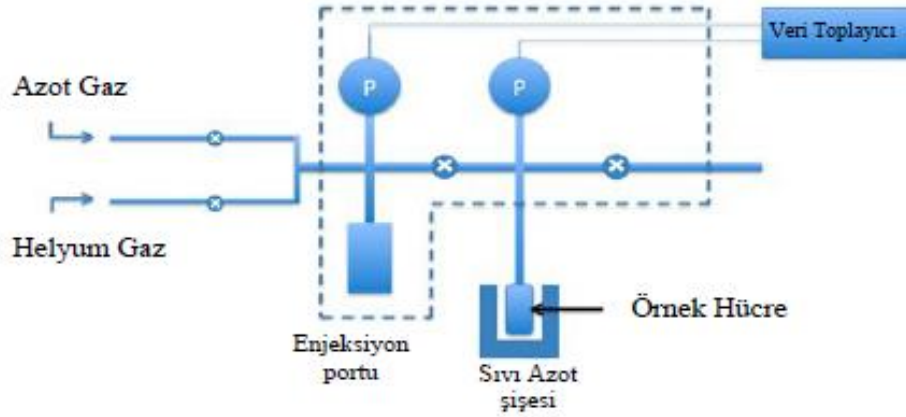
Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı analizi için Quantachrome'un NOVAtouch cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.8'de BET analizleri yapılan cihaz görülmektedir. BET cihazının şematik diyagramı Şekil 4.9'da gösterildiği gibidir. Analiz boyunca, azot (N₂) gazı (%99.999 saflıkta) adsorplanan gaz olarak kullanılmıştır. 77 K'de sıvı azot ortamında adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin yüzey alanları, N₂ adsorpsiyon verileri ile BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Yüzey alanı analizi iki adıma gerçekleştirilmiştir. İlk olarak belirli miktarda örnekler vakum altında degassing işlemine tabi tutulmuştur. Ardından degassing işleminden sonra örneklerin tartımı alınarak BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon sürecince alınan verileri bilgisayara kaydedilmiştir. Azot adsorpsiyonu verileri kullanılarak örneklerin BET yüzey alanları hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Deneyisel çalışmalarda kullanılan NOVAtouch Quantachrome cihazı



Şekil 4.9. BET şematik diyagramı (Raja & Barron, 2019)

4.3.7. Fourier transform infrared (FTIR) analizi

FTIR analizi aktif karbonların yüzeyindeki fonksiyonel grupların tespit edilmesi amacıyla uygulanır. Analiz $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir.

Şekil 4.10'da FTIR analizlerinin yapıldığı Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spektrometre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.10. FTIR analizleri için kullanılan Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spektrometre Cihazı

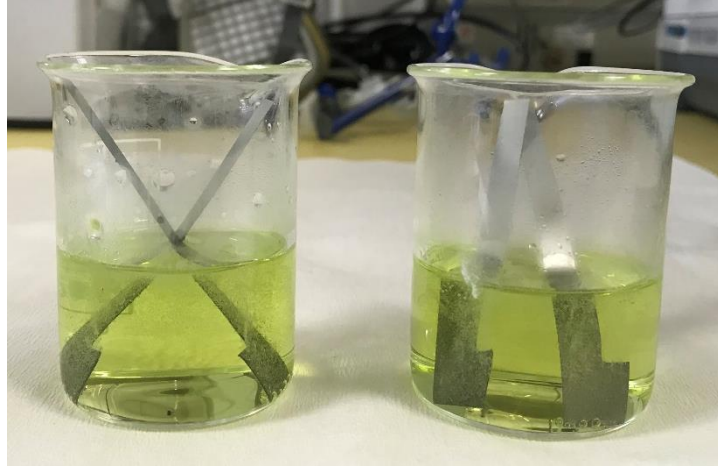
4.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen 4 farklı aktif karbon örneğinin morfolojik yapısını incelemek amacı ile SEM görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM Merkezi Laboratuvarı JEOL JSM 5600 marka SEM cihazında alınmıştır. Cihazla birlikte Enerji Dağılım Spektrometresi (EDX) sistemi ile numunelerin elementel analizleri yapılmıştır.

4.4. Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması

4.4.1. Pürüzlendirme (etching) işlemi

Aktif karbon ve diğer bileşenlerden oluşan karışım, akım toplayıcı olarak kullanılan 1 cm² alanındaki ve paslanmaz çelik levha üzerine kaplanmıştır. Bu karışımın levha üzerine daha iyi tutunması için yüzeye pürüzlendirme (etching) işlemi yapılmıştır. Uygun boyutlara getirilen paslanmaz çelik levhalar derişik HCl çözeltisinde bekletilmiş ardından ultrasonik banyoda aseton içerisinde asitten arındırılmıştır. Bu aşamada elektrokimyasal ölçümleri etkilememesi adına asidin iyice temizlenmesi oldukça önemlidir. Şekil 4.11’de aside daldırılmış levhalar görülmektedir.



Şekil 4.11. *Pürüzlendirme işlemi için derişik HCl'e daldırılan levhalar*

4.4.2. Elektrot karışımının hazırlanması

Karışımında yer alan ana bileşenler; aktif karbon, çözücü (1-Etil-2-pirrolidon), bağlayıcı (Polivinilidin Florür), iletkenlik arttırıcı (Süper P Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı) malzemedir. Bu malzemeler dışında elektrotların elektrolit solüsyonu ile ıslanabilirliğini arttırmak için yüzey aktif madde olan Triton X-100 kullanılmıştır.

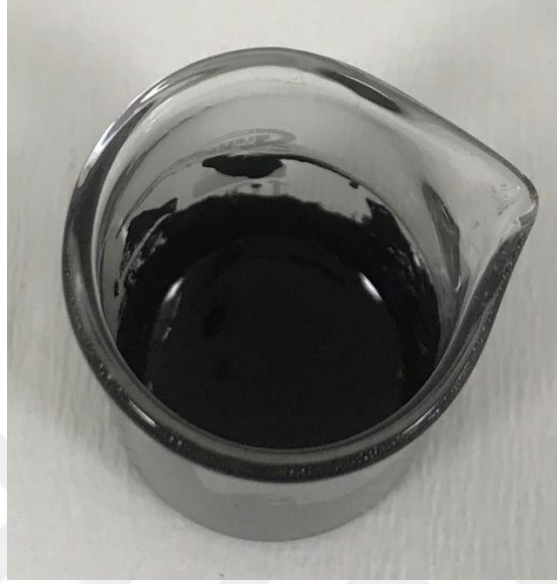
Aktif karbon elektrot karışımını oluşturan temel malzemedir. Aktif karbonun yüzey özellikleri ve gözenekli yapısı elektrotların kapasitansını büyük ölçüde etkilemektedir.

Süper P Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı, süperkapasitör elektrotlarında iletken dolgu maddeleri olarak kullanılır. Gözenekli malzemenin yüzey alanı ve gözenekli yapısı kapasitans için önemli bir belirleyici olsa da elektrik iletkenliği de kapasitans için önemli bir faktördür ve nihayetinde süperkapasitör performansını etkilemektedir. Hem yüksek yüzey alanına hem de iyi elektrolit erişebilirliğine (uygun büyüklükteki gözeneklerin elverişli dağılımına) sahip bu malzemeler, optimum miktarda yükün depolanmasına ve iletilmesine izin vermektedir. Aynı zamanda iletkenliği azaltan diğer malzemelerinde etkisini düşürmektedir (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

Katı haldeki bağlayıcı Polivinilidin Florür (PVDF) çözücüsü olan 1-Etil-2-pirrolidon (NEP) içerisinde çözülerek, toz numunelerin birbirine bağlanması ve yüzeye daha iyi kaplanmasını sağlar.

Üretilen aktif karbonların yüzey karakterizasyonları yapıldıktan sonra elektrokimyasal ölçümler için uygun olanlar seçilmiş ve bu örneklerle devam edilmiştir. PVDF, NEP çözücüsü içerisine eklenerek ultrasonik banyoda homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra ayrı bir beherde aktif karbon ve Süper P Karbon Siyahı veya

Asetilen Karbon Siyahı karıştırılmıştır. Aktif karbonlu katı karışıma bir miktar Triton X-100 eklenerek homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, tamamen homojen hale gelen karışım aplikatör uygulaması için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.12. Elektrot kaplaması için homojen hale getirilen karışım

4.4.3. Film aplikatör uygulanarak elektrotların kaplanması

Film aplikatör boya ve benzeri malzemeleri yüzeye istenilen kalınlıkta (aplikatör özelliğine göre 25-200 μm arası) uygulanmasını sağlayan bir ekipmandır.

Elektrotlar kaplanmadan önce tartımları yapılmıştır. Kaplama işleminden sonra etüvden çıkarılan elektrotlar tekrar tartılacak ve yüzeye kaplanan karışım miktarı iki tartım arasındaki farktan hesaplanmıştır. Elektrot karışımı, film aplikatör kullanılarak paslanmaz çelik yüzey üzerine uygulanmıştır. Bu aşamada elektrot karışımını homojen bir şekilde uygulamak kapasitans sonuçları için oldukça önemlidir.

Bu şekilde hazırlanan elektrotlar etüvde kurutulmuştur. Desikatörde soğutulan elektrotlar tartılarak bu değer elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak üzere not edilmiştir. Etüvde kurutulmuş elektrotlar Şekil 4.13’te görülmektedir.

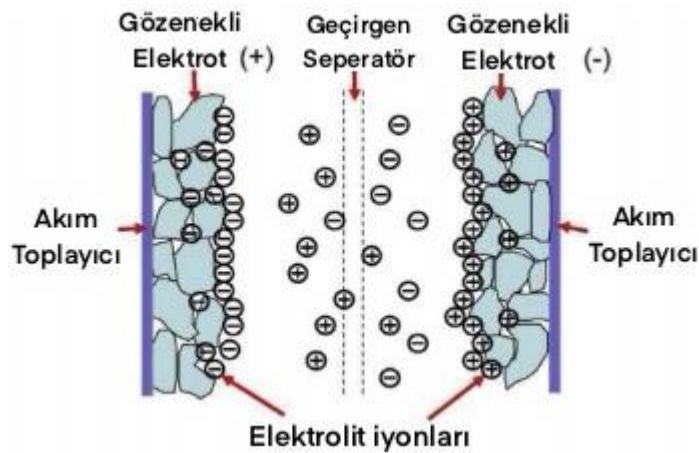


Şekil 4.13. Etüvde kurutulmuş elektrot örneği

4.4.4. Süperkapasitörlerin analiz için hazırlanması

Şekil 4.14'te görüldüğü üzere elektrotlar akım toplayıcı, elektrolit ve seperatörden oluşmaktadır. Film aplikatör uygulanarak hazırlanan elektrotlar akım toplayıcı görevini görmektedir. İyon geçiren seperatör olarak piyasada bulunan ticari kapasitörlerin içindeki seperatör kullanılmıştır. Seperatör uygun boyutlarda kesilerek aseton ile yıkanmış ve gece boyunca elektrolit çözeltisine daldırılmaya hazırlanmıştır.

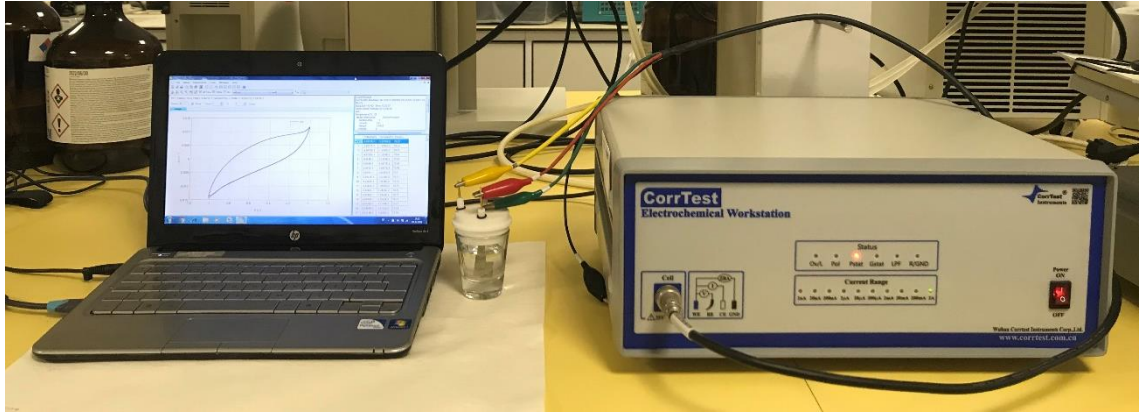
Elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH kullanılmıştır ve bu elektrolitlerin kapasitans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan elektrotlarda seperatör gibi elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Elektrolit sıvısından çıkarılan seperatör iki elektrot arasına yerleştirilip parafilm ile sıkıca sarılarak elektrokimyasal ölçümler için hazır hale getirilmiştir.



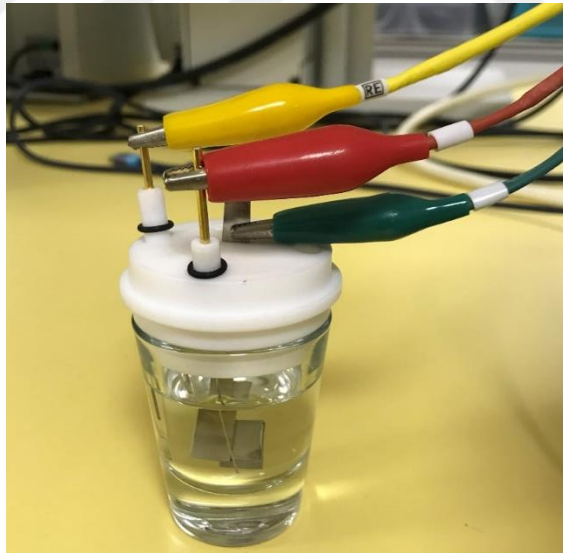
Şekil 4.14. Süperkapasitörü oluşturan ana malzemelerinin şeması (Drummond vd., 2019)

4.4.5. Elektrokimyasal ölçümler

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performansını ölçmek için Corrtest CS310 Potentiostat / Galvanostat cihazı (Şekil 4.15) kullanılmıştır. 3 elektrotlu sistemde hazırlanan hücre Şekil 4.16'da görülmektedir. Süperkapasitör performansları üçlü elektrot sistemi kullanılarak CV, GCD ve EIS analizleri ile test edilmiştir.



Şekil 4.15. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı Corrtest CS310 Potentiostat / Galvanostat cihazı



Şekil 4.16. 3 Elektrotlu süperkapasitör hücresi

Analizlerde asidik sulu elektrolitler için 0-0.8 V, bazik sulu elektrolitler için (-1)-0 V aralıklarında çalışılmıştır.

Döngüsel voltametri analizlerinde farklı tarama hızlarında (10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s) çalışılmıştır.

Galvanostatik şarj-deşarj analizlerinde, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 A/g olmak üzere farklı akım yoğunluklarında görülen performanslar ölçülmüştür. GCD analizi sonucunda oluşan eğrilerin şarj/deşarj sürelerinden yola çıkılarak süperkapasitörlerin spesifik kapasitansı hesaplanmıştır. Spesifik kapasitans değerleri 0.1 A/g değerleri için hesaplanmıştır.

Elektrotların impedans analizleri ise 0,01 Hz ila 100 kHz frekans aralığında 5 mV genlik ile gerçekleştirilmiştir. Nyquist eğrisi, impedansın gerçek (Z') ve sanal ($-Z''$) bileşenlerini karşılaştırır ve analiz sonuçlarını sunmaya yardımcı olur. Deneysel çalışmalarda Nyquist eğrisi üzerinden elektrotların direnç özellikleri yorumlanmıştır.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde nar posası ve bu hammaddeden üretilen aktif karbonların ön analiz (nem, kül, uçucu madde) ve karakterizasyonları (Elementel analiz, BET, SEM, FTIR) belirlenmiştir. İkinci aşamada hazırlanan elektrotların elektrokimyasal ölçümlerinden (CV, GCD, EIS) alınan sonuçlar sunulmuştur.

5.1. Hammadde ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu

5.1.1. Nem ve kül miktarı tayini

Hammadde olan nar posası ve farklı aktivasyon koşullarında üretilen aktif karbonların nem ve kül miktarı sonuçları Tablo 5.1 'de görülmektedir.

Tablo 5.1 . Hammadde ve aktif karbonların nem ve kül miktarı sonuçları

Örnek adı	Nem (%)	Kül (%)
Nar posası	5,65	1,67
NP1	7,35	1,70
NP2	5,60	6,55
NP3	6,59	4,07
NP4	6,26	6,26
NP5	0,58	5,93
NP6	0,81	5,99
NP7	4,09	11,59
NP8	6,93	12,70

Aktif karbonların nem içerikleri düşük düzeydedirler.

5.1.2. Hammaddenin uçucu madde ve sabit karbon miktarı tayini

Hammaddenin uçucu madde ve sabit karbon miktarı Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Hammaddenin uçucu madde ve sabit karbon miktarı sonuçları

Hammadde	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)
Nar posası	79,35	13,33

5.1.3. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddelerin elementel analiz sonuçları ise Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. Hammaddenin elementel analiz sonuçları (%)

Elementel Analiz	Nar Posası
C	48,64
H	7,01
N	2,02
O*	42,33

*Farktan

5.1.4. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, yüzey alanları

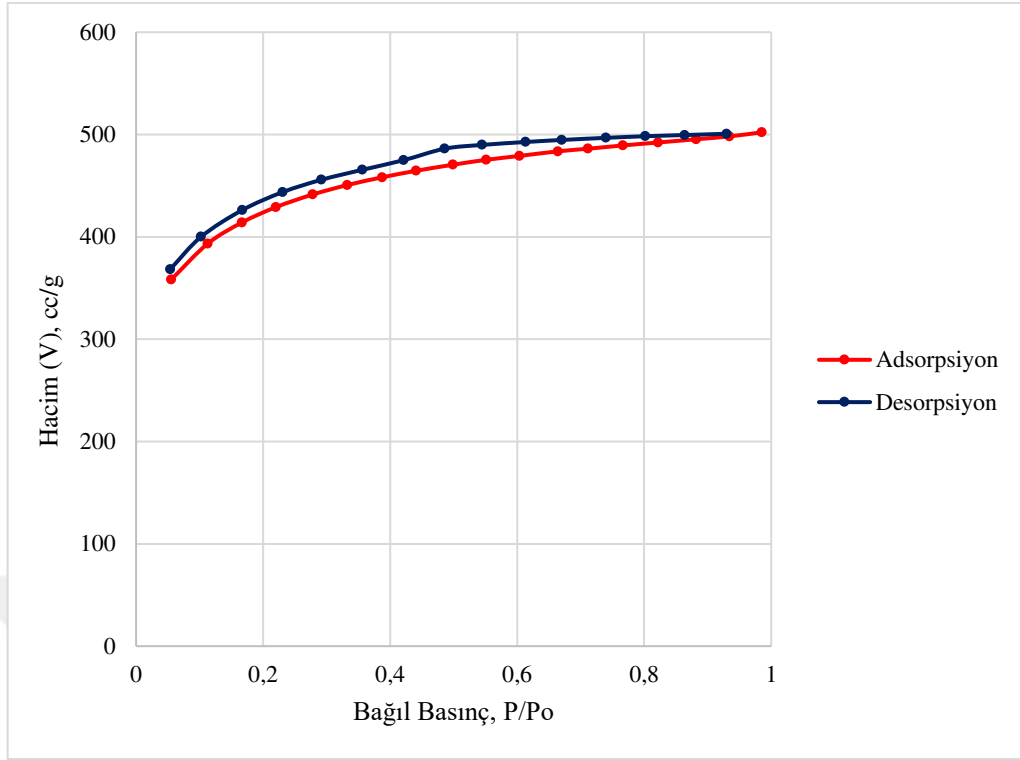
Farklı koşullarda üretilen tüm aktif karbonların BET yüzey alanları hesaplanmış ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi çizilmiştir. Elde edilen sayısal veriler tablolarda sunulmuştur.

5.1.4.1. Sıcaklık parametresinin incelenmesi

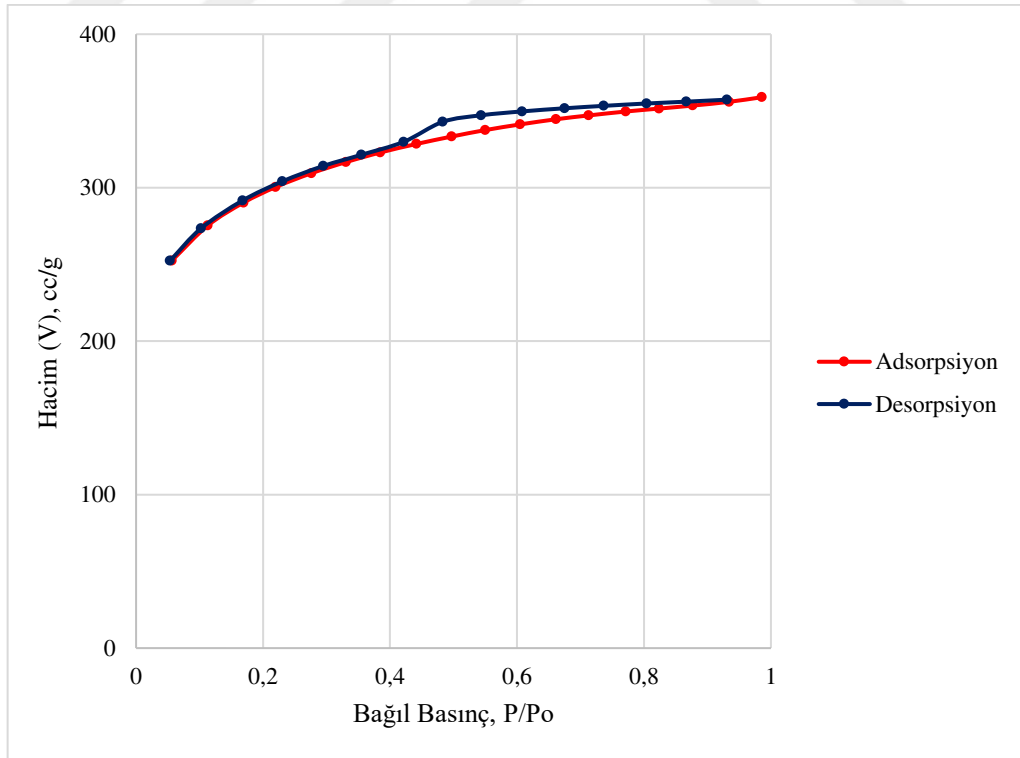
İki farklı aktivasyon sıcaklığında (500 ve 700 °C) üretilen örneklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.1-5.4 arasında gösterilmiştir. Aktif karbon örneklerinin yüzey alanları ve gözenek hacimleri Tablo 5.4'te verilmiştir.

Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4 incelendiğinde genel olarak izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I izotermine uyduğu görülmektedir. Tip I izotermi tek moleküllü adsorpsiyonu temsil eder ve küçük gözenek boyutlarına sahip mikro gözenekli adsorbanlar için geçerlidir. Tablo 5.4'teki sonuçlar incelendiğinde Tip I izotermi özelliklerini doğruladığı gözükmemektedir.

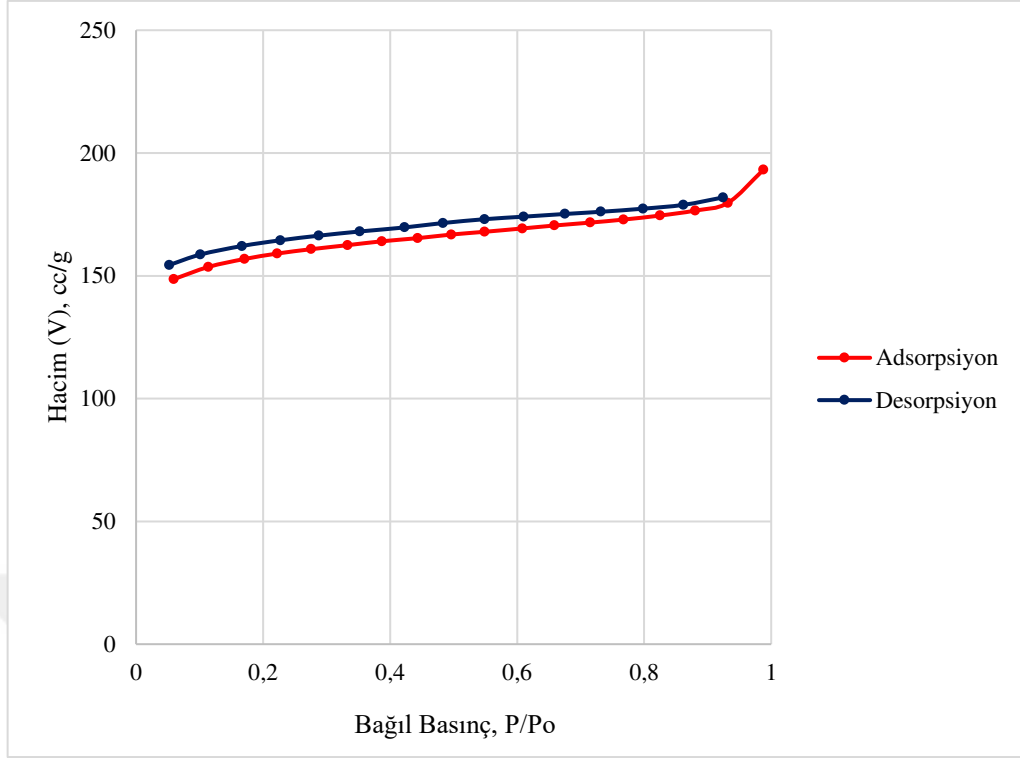
Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesi durumunda bu iki eğri arasında 'histerisis' oluşumu gözlenmektedir. Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3'te hafif histerisis gözlenmesine rağmen izotermi mikro gözenekli katılarda görülen Tip I izotermi ile benzerlik göstermektedir.



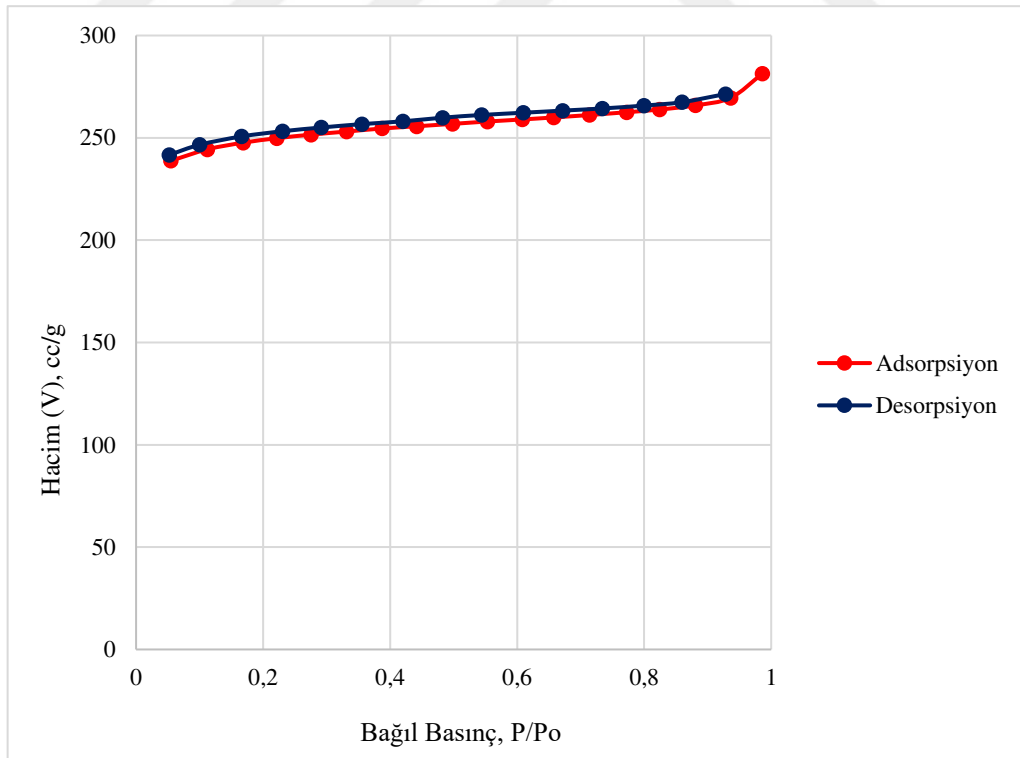
Şekil 5.1. NP1 (ZnCl_2 : Nar posası, 1:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 5.2. NP2 (ZnCl_2 : Nar posası, 1:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 5.3. NP3 (KOH: Nar posası, 1:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 5.4. NP4 (KOH: Nar posası, 1:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Karbonizasyon sıcaklığının değişmesiyle spesifik yüzey alanının değiştiği gözlenmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile hazırlanan örneklerde 500 °C’de, KOH aktivasyonu ile hazırlanan örneklerde 700 °C’de daha yüksek spesifik yüzey alanına ulaşılmıştır.

Mikro gözenek alanı ve hacimleri incelendiğinde 4 örneğinde yüksek oranda mikro gözenek içerdiği görülmüştür.

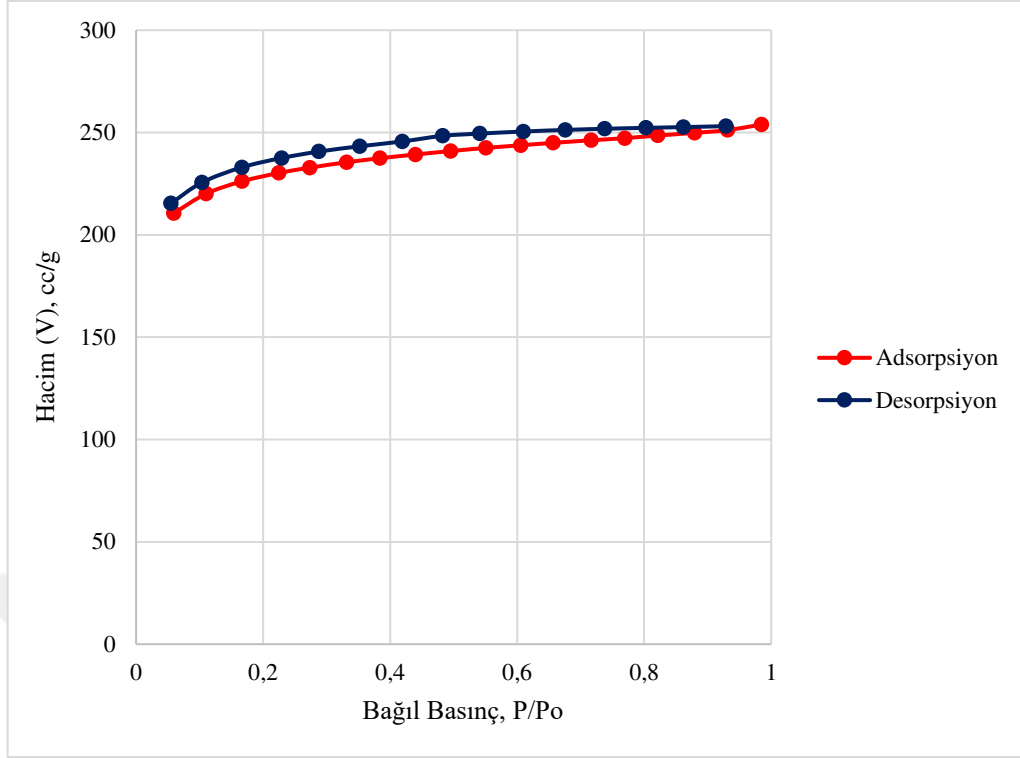
Tablo 5.4. Farklı aktivasyon sıcaklıklarındaki aktif karbon örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	S_{mezo} (m ² /g)	V_{toplam} (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
NP1	1384,91	1060,93	323,98	0,778	0,525	0,253
NP2	972,43	712,15	260,28	0,556	0,352	0,204
NP3	495,38	433,51	61,87	0,299	0,219	0,080
NP4	774,17	718,50	55,67	0,436	0,362	0,073

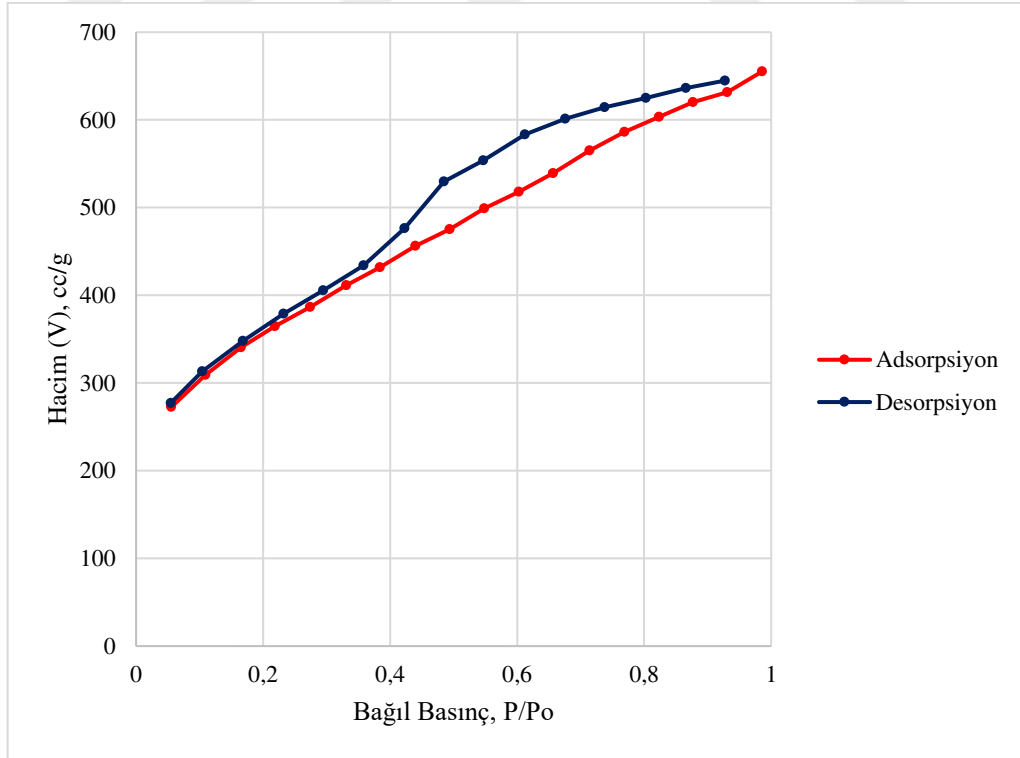
5.1.4.2. Emdirme oranı parametresinin incelenmesi

Farklı aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey karakterizasyonları incelendikten sonra $ZnCl_2$ aktivasyonlu örnekler için 500 °C ve KOH aktivasyonlu örnekler için 700 °C aktivasyon sıcaklığında devam edilmiştir. Bu işlem sıcaklıklarında farklı emdirme oranları ile üretilen örneklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.5-5.8 arasında gösterilmiştir. Aktif karbon örneklerinin yüzey alanları ve gözenek hacimleri Tablo 5.5’te verilmiştir.

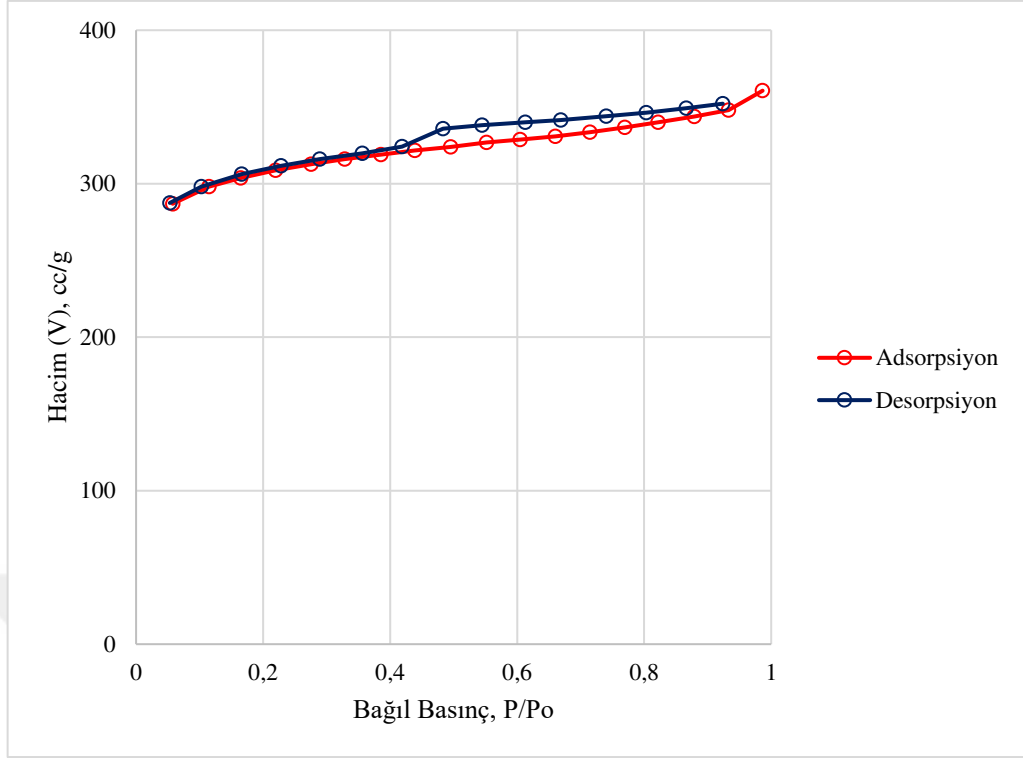
Şekil 5.5, 5.7 ve 5.8 mikro gözenekler içeren tipik Tip I izotermi temsil etmektedir. Şekil 5.6’da ise Tip IV izoterminin sergilendiği görülmektedir. Tip IV izoterminde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirli bir dış basınç bölgesi üzerinde çakışmamıştır. NP6 örneğindeki histerisis oluşumu örneğin mikro ve mezo gözenekler içeren bir yapıda olduğu göstermektedir.



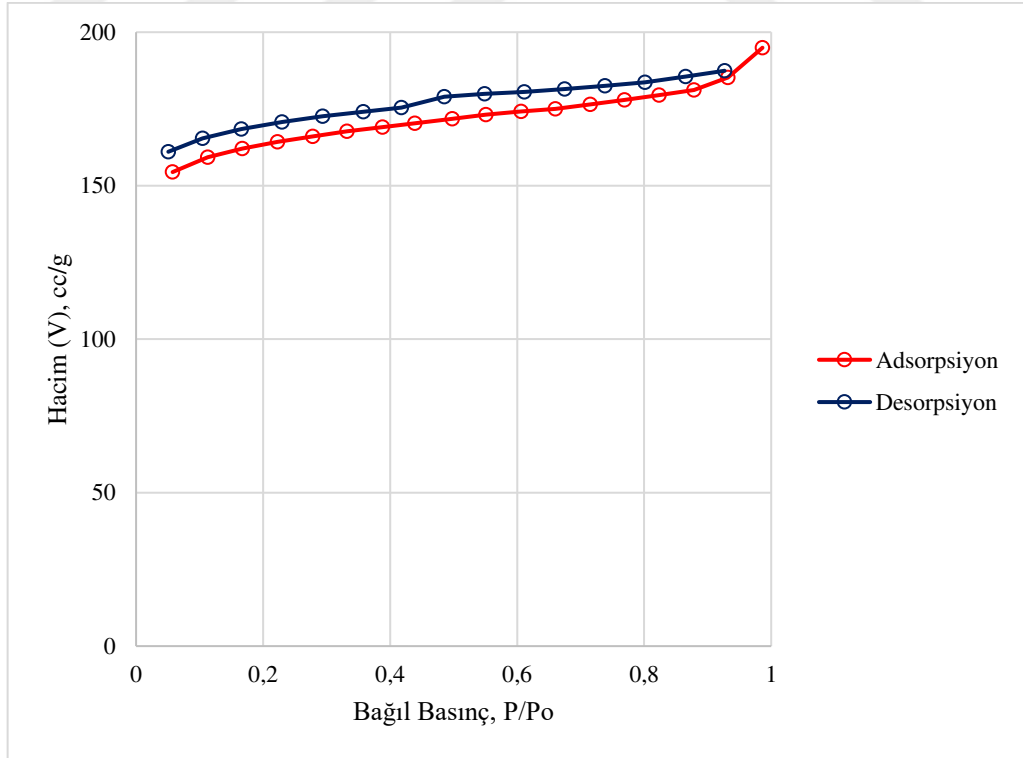
Şekil 5.5. NP5 (ZnCl_2 : Nar posası, 0.5:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 5.6. NP6 (ZnCl_2 : Nar posası, 2:1, 500 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 5.7. NP7 (KOH: Nar posası, 2:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 5.8. NP8 (KOH: Nar posası, 3:1, 700 °C) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Üretilen örneklerde kimyasal aktivasyon aracı: hammadde oranının değiştirilmesiyle spesifik yüzey alanının değiştiği gözlenmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonunda en yüksek spesifik yüzey alanına NP1 örneğinde 1:1 ($ZnCl_2$: hammadde) oranıyla 1384,91 m^2/g olarak ulaşılmıştır. KOH aktivasyonunda ise en yüksek spesifik yüzey alanına NP7 örneğinde 2:1 (KOH: hammadde) oranıyla 1182,88 m^2/g olarak ulaşılmıştır. Tablo 5.5'ten NP6 örneğinin yüksek oranda mezo gözenek içerdiği, NP5, NP7 ve NP8 örneklerinin de yüksek oranda mikro gözenek içerdiği görülmektedir.

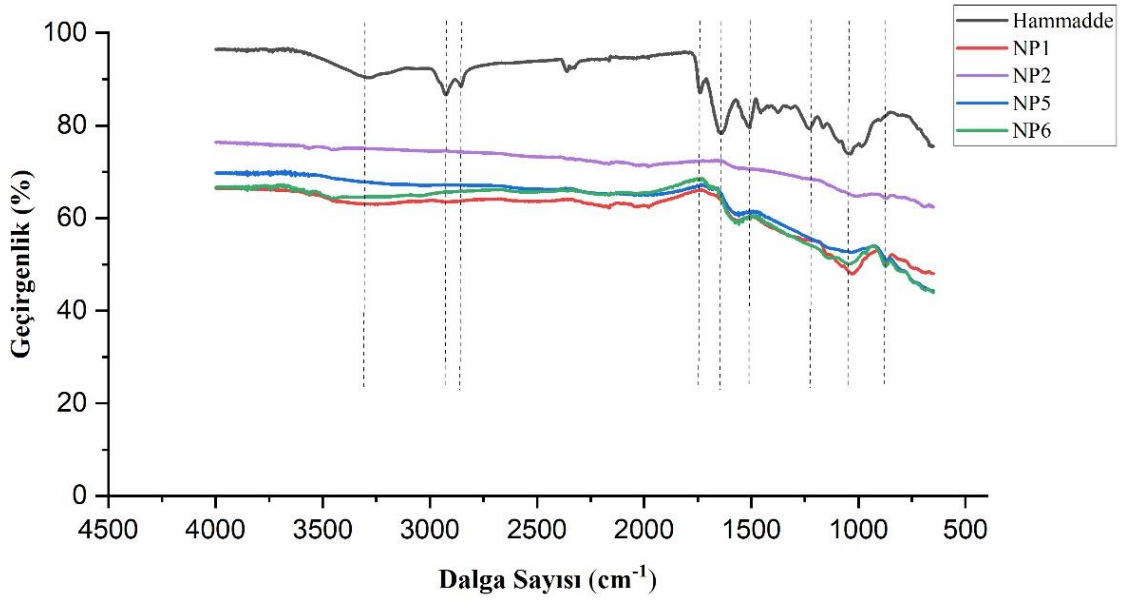
Tablo 5.5. Farklı emdirme oranlarındaki aktif karbon örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{mezo} (m^2/g)	V_{toplam} (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
NP5	811,66	660,75	150,92	0,393	0,318	0,075
NP6	1248,52	214,62	1033,90	0,919	0,097	1,016
NP7	1182,88	1017,92	164,96	0,559	0,402	0,156
NP8	635,51	552,65	82,86	0,302	0,216	0,085

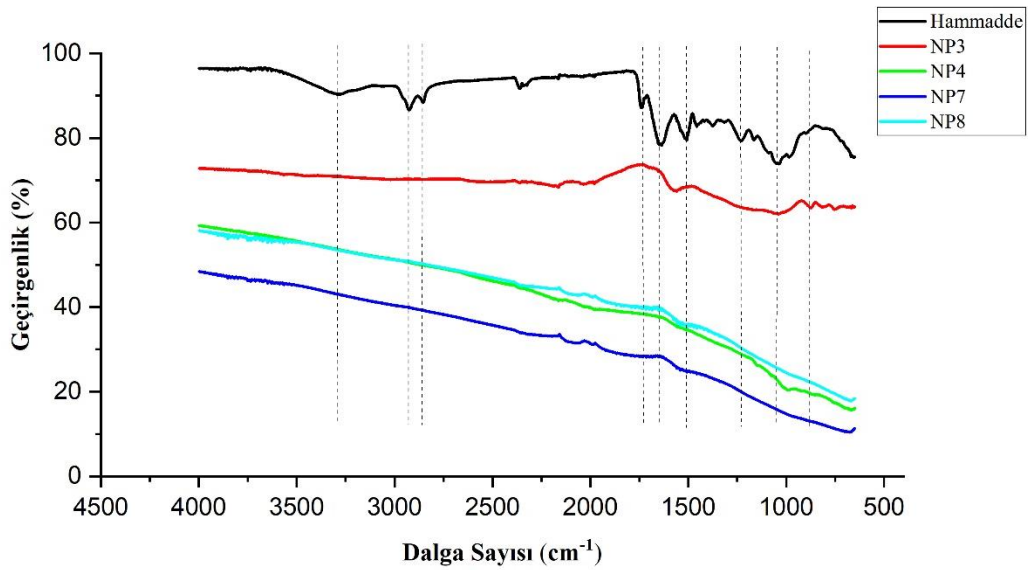
5.1.5. FTIR Analizi

Hammadde ve aktif karbonlar içerisindeki fonksiyonel grupları belirlemek amacı ile FTIR analizleri yapılmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonların yapısında meydana gelen değişiklikler FTIR spektrumları ile gözlenmiştir. Kimyasal aktivasyon uygulanarak elde edilen aktif karbonların hammaddelere kıyasla daha az fonksiyonel grup içerdiği görülmektedir. Bu durum kimyasal aktivasyon sırasında kullanılan kimyasalların sonucudur. $ZnCl_2$ ve KOH kimyasalları örneğin yapısını bozar bu şekilde fonksiyonel gruplar azalır.

Sırasıyla $ZnCl_2$ ile aktive edilen örnekler ile hammaddenin FTIR spektrumu ve KOH ile aktive edilen örnekler ile hammaddenin FTIR spektrumu Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Hammadde ve $ZnCl_2$ ile aktive edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları



Şekil 5.10. Hammadde ve KOH ile aktive edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

Ham maddenin FTIR görüntüsü incelendiğinde 3320 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yaygın bandın O-H gerilme titreşimlerine ait olup, alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; $2930\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-H gerilim bandları alifatik, alkil ve aromatik grupların varlığını göstermektedir. $1740\text{--}1510$ arasında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $1230\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar, asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerdeki C-O

gerilimlerine aittir. 1300 ve 1040 cm^{-1} arasındaki aromatik C-O gerilim bantları çoğunlukla hammaddenin selüloz yapısıyla ilişkilidir. Aktif karbon örneklerinin spektrumunda yaklaşık 1600 cm^{-1} 'de görülen hafif pikler karboksilik ya da karboksilat gruplarındaki C=O gerilimlerinden kaynaklanmaktadır.

Aktif karbon örneklerinin ve hammaddenin FTIR spektrumu karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarda değişimler olduğu gözlenmektedir. Hammadde spektrumunda 3300 cm^{-1} civarında görülen O-H titreşim bandı ve 2930-2850 cm^{-1} 'de görülen C-H gerilimlerini temsil eden pikler aktif karbon örneklerinin spektrumunda görülmemektedir.

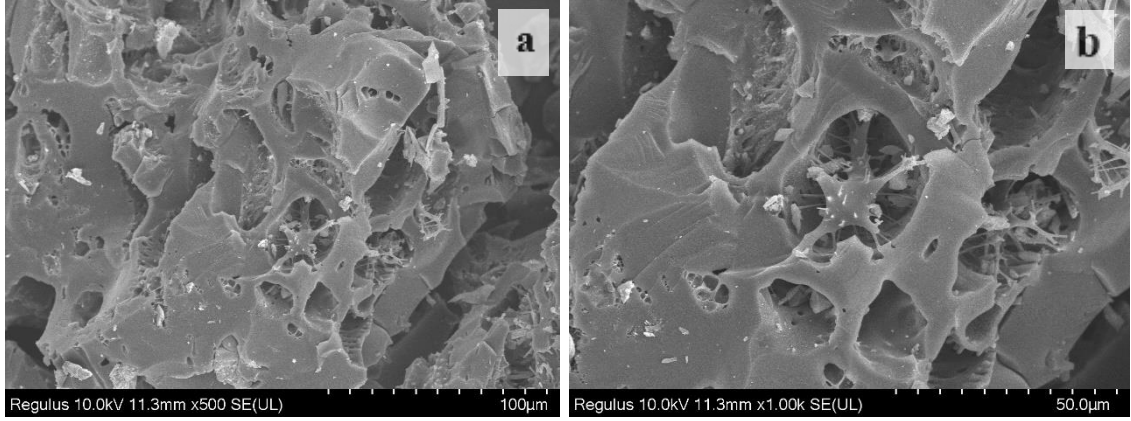
Kimyasal araçlar emdirmeye ve ısı işlemleri karbon yapısının aromatisasyonu ve aromatik halkaların bozulmasına sebep olmuştur. Karbonizasyonla beraber hammaddedeki oksijen uzaklaştırılmış ve geriye karbon ağırlıklı bir ürün kalmıştır.

5.1.6. SEM Analizi

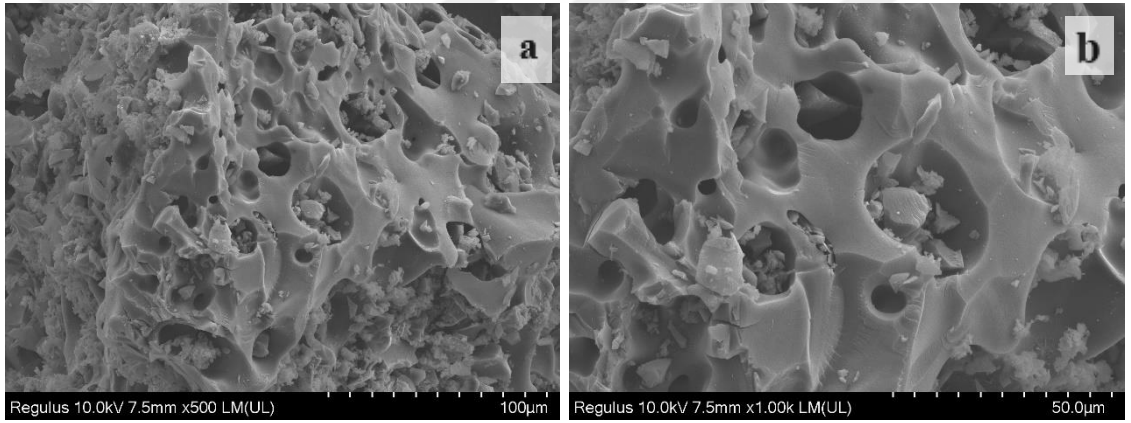
Farklı koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin farklı büyütme (x500 ve x1000) oranları için oluşan gözenek yapılarının görüntüleri incelenmiştir. EDX sistemi ile birlikte örneklerin kimyasal bileşimi tanımlanmıştır. Örneklerin yüzey morfolojisindeki farklılıklar, süperkapasitör materyalinin performansındaki farklılıklara sebep olan önemli nedenlerden birisidir (Dai vd., 2018).

ZnCl_2 aktivasyon aracı ile 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de farklı emdirmeye oralarında (1:1 ve 2:1) üretilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.11 ve 5.12'de, EDX sonuçları Şekil 5.13 ve 5.14'te verilmiştir.

Hammaddeye uygulanan kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinden sonra sıcaklık artmasıyla beraber hammaddede bulunan uçucu bileşenlerin uzaklaştığı ve gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir. Örneğin düzensiz ve farklı boyutlarda oyuklardan oluşan pürüzlü bir yüzeyi olduğu SEM görüntülerinden görülmektedir. Aktif karbon örneğinin mezo ve mikro gözenekleri içerdiği anlaşılmaktadır.

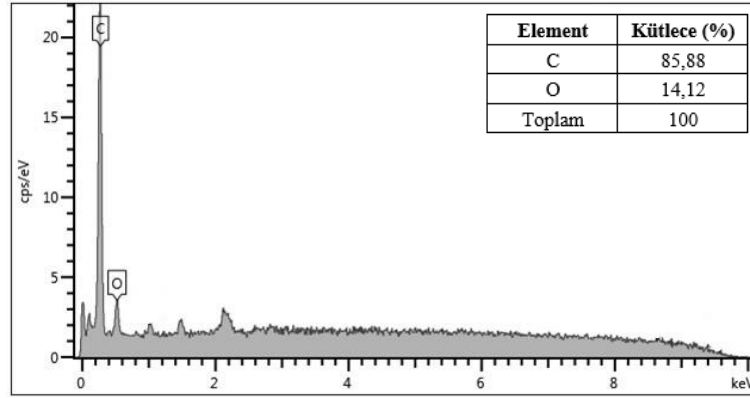


Şekil 5.11. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000

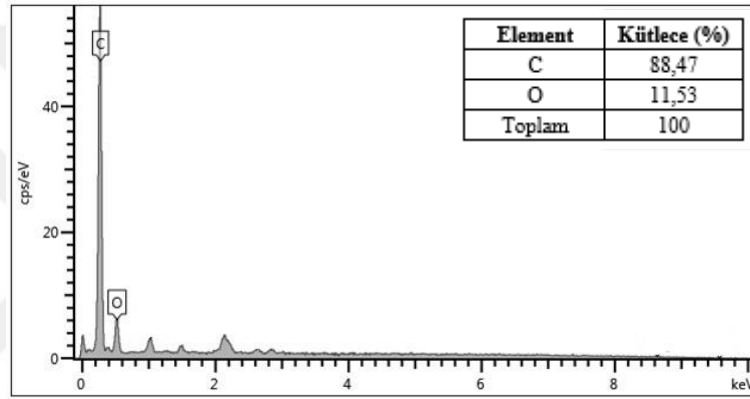


Şekil 5.12. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000

Şekil 5.13 ve 5.14'te EDX analizinden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Hammaddeden kaynaklanan oksijen ve karbon pikleri görülmektedir. Aktif karbon örneklerinin yüzeyinde bulunan elementler piklerle tanımlanmıştır ve kütlece (%) oranları verilmiştir.



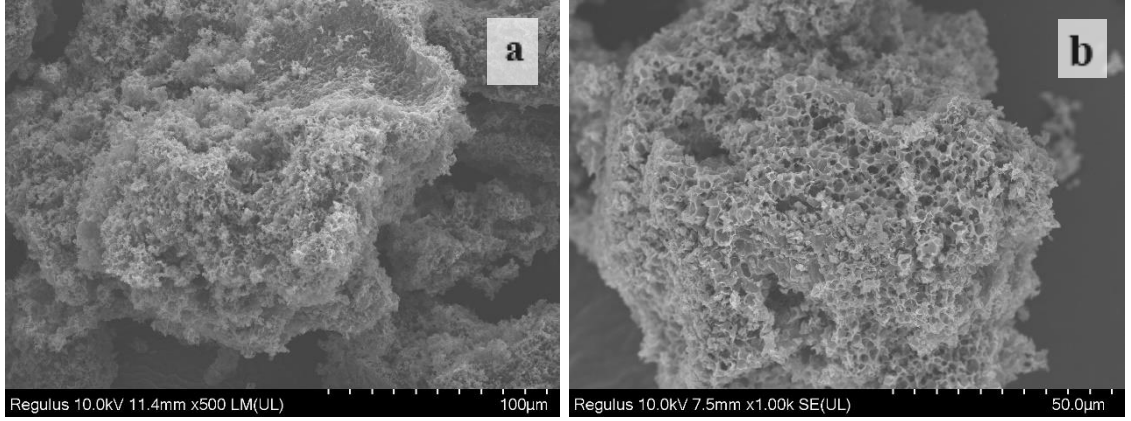
Şekil 5.13. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi



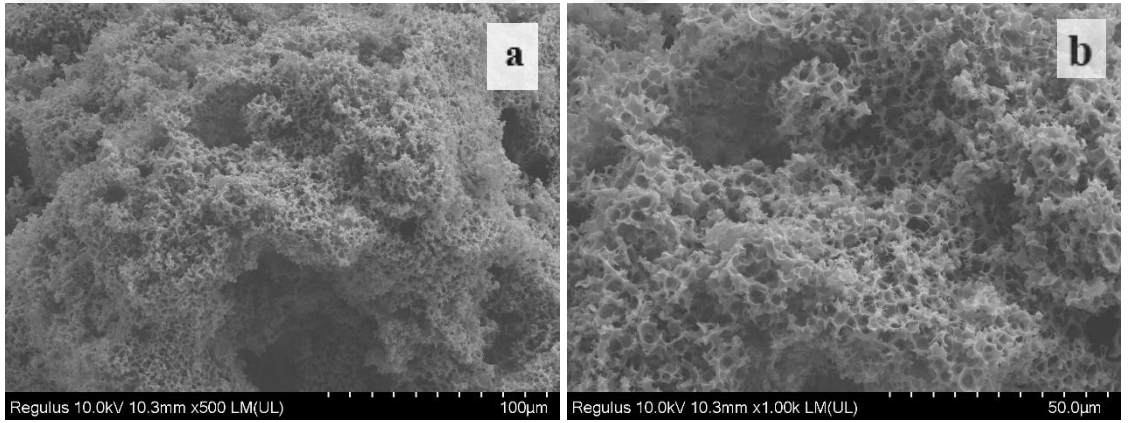
Şekil 5.14. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi

KOH aktivasyon aracı ile 700 °C’de farklı emdirme oralarında (1:1 ve 2:1) üretilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.15 ve 5.16’da EDX sonuçları Şekil 5.15 ve 5.16’da verilmiştir.

KOH kullanılarak üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri incelendiğinde $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbondan daha farklı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. $ZnCl_2$ ile aktive edilen örneklerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla beraber uçucu bileşenlerin hammaddeden uzaklaştığı ve bu şekilde gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir. KOH ile aktive edilen örneklerde gözeneklerin homojen ve düzgün bir şekilde dağıldığı ve mikro gözeneklerin çoğunlukta olduğu görülmektedir. BET analiz sonuçları karşılaştırıldığında SEM görüntülerinden elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.

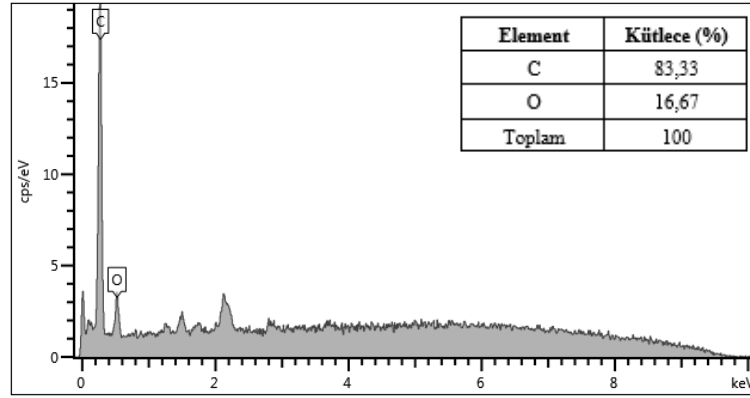


Şekil 5.15. KOH aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000

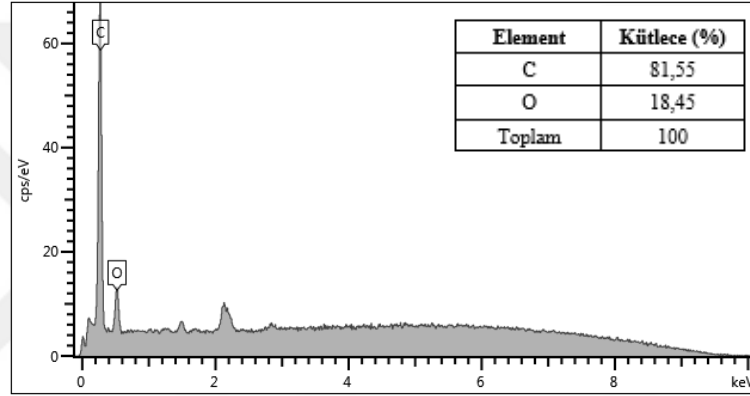


Şekil 5.16. KOH aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü (a) x500 (b) x1000

Şekil 5.17 ve 5.18’de KOH ile aktive edilen örneklerin EDX analizinin sonuçları verilmiştir. Aktif karbon örneklerinde ağırlıklı olarak görülen karbon elementinin ve oksijen elementinin pikleri tanımlanmıştır ve kütlece (%) oranları verilmiştir.



Şekil 5.17. KOH aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi



Şekil 5.18. KOH aktivasyon aracı ile 2:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi

5.2. Süperkapasitör Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansı

Hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyutları incelenerek süperkapasitörler için elektrot malzemesi olabilecek örnekler seçilmiştir.

Elektrot hazırlık aşamasında, ZnCl_2 örnekleri için 500 °C ve 1:1, 2:1 (ZnCl_2 /Nar posası, w/w), KOH örnekleri için 700 °C ve 1:1, 2:1 (KOH/Nar posası, w/w) koşullarında üretilen aktif karbonlar kullanılmıştır.

Hazırlanan elektrotların CV, GCD ve EIS analizleri 1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH sulu elektrolitlerinde 3 elektrotlu hücre sistemi kullanılarak yapılmıştır. Elektrotların spesifik kapasitans değerleri şarj-deşarj eğrileri yardımıyla hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalarda üç farklı parametre incelenmiştir. Aktif karbon üretimi sırasında kullanılan aktifleştirici araç ve iletkenlik artırıcı malzemenin cinsi değiştirilerek analizler yapılmış ve iki farklı elektrolit kullanılarak elektrolit etkisi de incelenmiştir.

5.2.1. Aktifleştirici Araç Cinsinin Elektrokimyasal Performans Üzerine Etkisi

Deneysel çalışmalara iletkenlik arttırıcı malzeme olarak süper karbon siyahı kullanılarak başlanmıştır. Gözenek yapıları birbirinden farklı olan (Bkz. Tablo 5.4 ve 5.5), ZnCl_2 ve KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır.

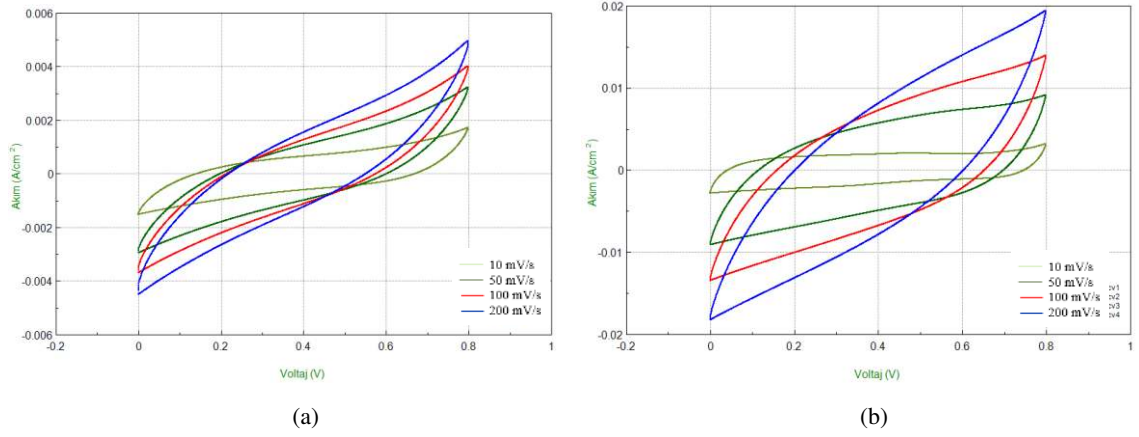
Literatürde farklı aktivasyon araçlarıyla üretilen aktif karbonların elektrot malzemesi olarak kullanımı üzerine çalışmalar vardır. Araştırmacılar elektrotların yüzey kimysalları ve gözenek yapıları nedeniyle farklı sonuçlara ulaşmışlardır. Çalışmanın bu kısmında aktif karbon üretimindeki aktifleştirici aracın ürünün yüzey alanı ve gözenek yapısını nasıl değiştirdiğini araştırmak ve bu değişikliğin elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini görmek amaçlanmıştır.

5.2.1.1. H_2SO_4 elektrolitinde yapılan analizler

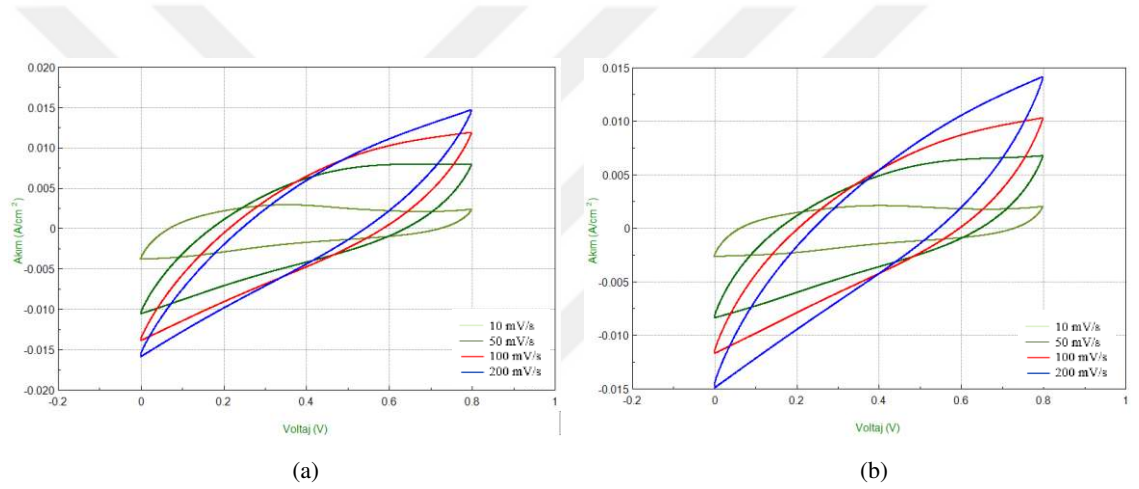
CV analizleri için, 1 M H_2SO_4 elektrolitinde 0-0.8 V potansiyel aralığında 10; 50; 100; 200 mV/s tarama hızlarında çalışılmıştır.

ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait CV eğrileri Şekil 5.19'da verilmiştir. KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait CV eğrileri ise Şekil 5.20'de verilmiştir.

CV analizi yapılan farklı elektrot örnekleri sulu elektrolit ortamında ideale yakın simetrik ve dikdörtgensel davranış göstermiştir. 4 elektrotunda CV eğrileri birbirine benzemekle beraber, NP1 elektrotunun CV eğrisinin altında kalan alan diğerlerinden daha geniştir. Her örneğin akım yoğunluklarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Tarama hızının 10 mV/s'den 200 mV/s'ye yükseltilmesiyle elektrot yüzeyindeki akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda elektrotlar ideal kapasitör davranışından uzaklaşmaya başlamıştır.



Şekil 5.19. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (a) NP1 (b) NP6

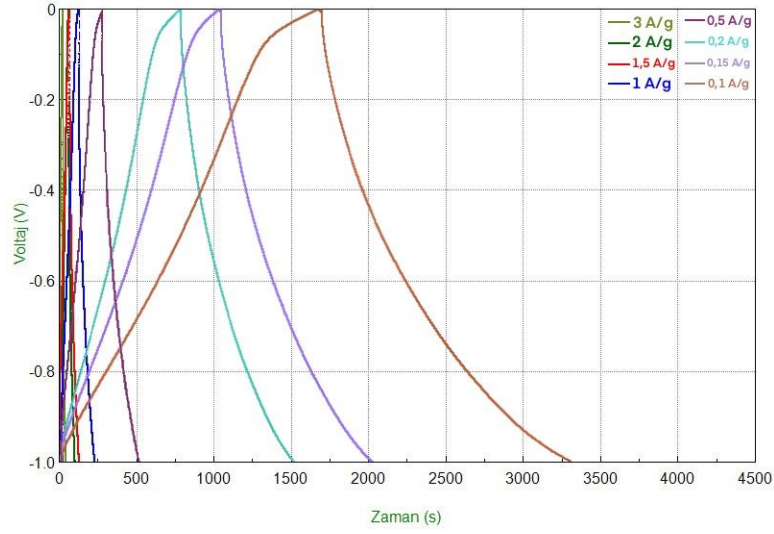


Şekil 5.20. KOH aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (a) NP4 (b) NP7

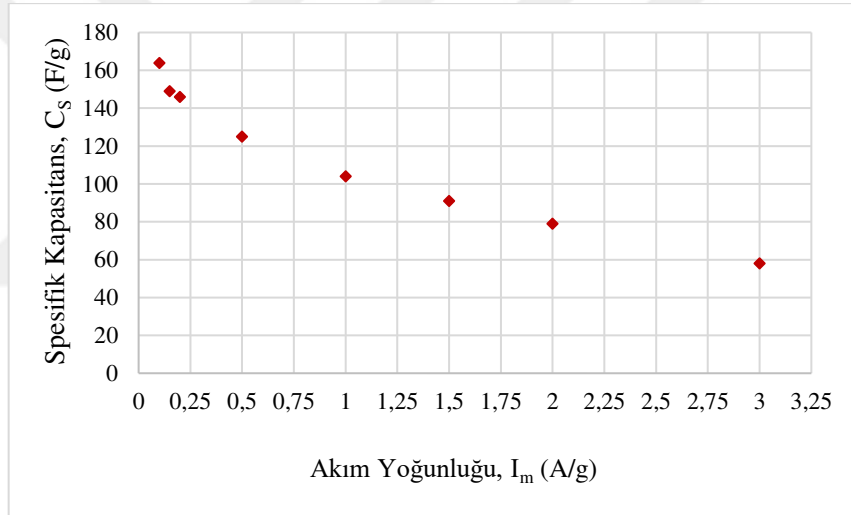
GCD analizlerinde 0.1; 0.15; 0.2; 0.5; 1; 1.5; 2; 3 A/g olmak üzere farklı akım yoğunluklarında elektrotların performansları ölçülmüştür.

Örnek olarak, Şekil 5.21’de Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan NP7 elektrotunun 6 M KOH elektrolitiyle elde edilen GCD eğrileri sunulmuştur.

Sonuç olarak akım yoğunluğunun artmasıyla beraber spesifik kapasitans değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 5.22’de görüldüğü gibi farklı akım yoğunluklarında yapılan ölçümler sonucunda en yüksek kapasitans değerlerine 0.1 A/g’da ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen GCD grafikleri ve spesifik kapasitans değerleri bu akım yoğunluğunda alınan verilere göre sunulmuştur.



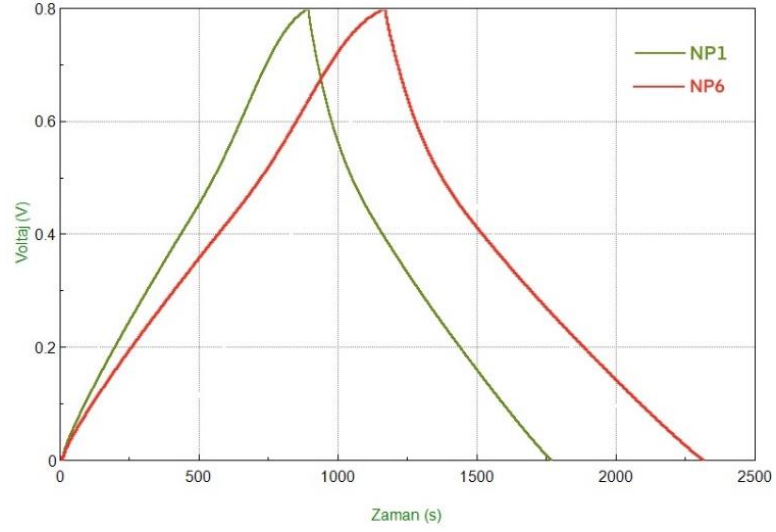
Şekil 5.21. NP7 elektrotunun farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



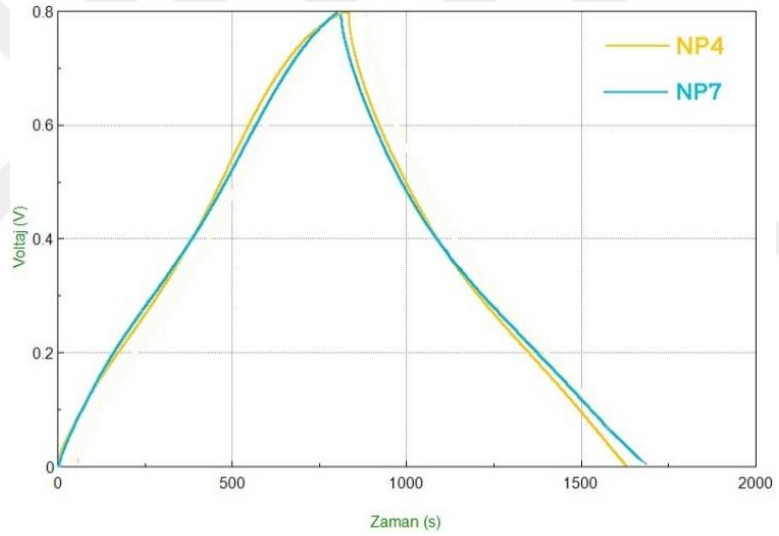
Şekil 5.22. NP7 elektrotunun spesifik kapasitansının akım yoğunluğu ile değişimi

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait GCD grafikleri Şekil 5.23'te verilmiştir. KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD grafikleri ise Şekil 5.24'te verilmiştir.

Elektrotların GCD eğrileri, düzgün ikizkenar üçgen şekli ve iyi bir doğrusallık gösterdiği zaman ideal bir süperkapasitör davranışı sunar. NP1 ve NP4 elektrotlarının GCD eğrileri incelendiğinde, ideal bir süperkapasitörde olduğu gibi ikizkenar üçgene yakın forma sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 5.23. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (1 A/g)



Şekil 5.24. KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (1 A/g)

Elektrot malzemesi olan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek yapısı incelenerek spesifik kapasitans ile ilişkisi incelenmiştir. GCD grafiklerinden okunan deşarj süreleri ve Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri aktif karbonların yüzey özellikleri ile birlikte Tablo 5.6’da sunulmuştur.

Dört elektrotunda spesifik kapasitans değerleri birbirine yakın olmakla beraber NP6 ve NP7 elektrotlarının spesifik kapasitansları diğer iki elektrota göre biraz daha yüksektir. Aktif karbonların yüzey alanlarına bakıldığında spesifik kapasitansları hakkında yorum yapmak için tek başına yeterli olmadığı görülmektedir. Farklı kimyasal

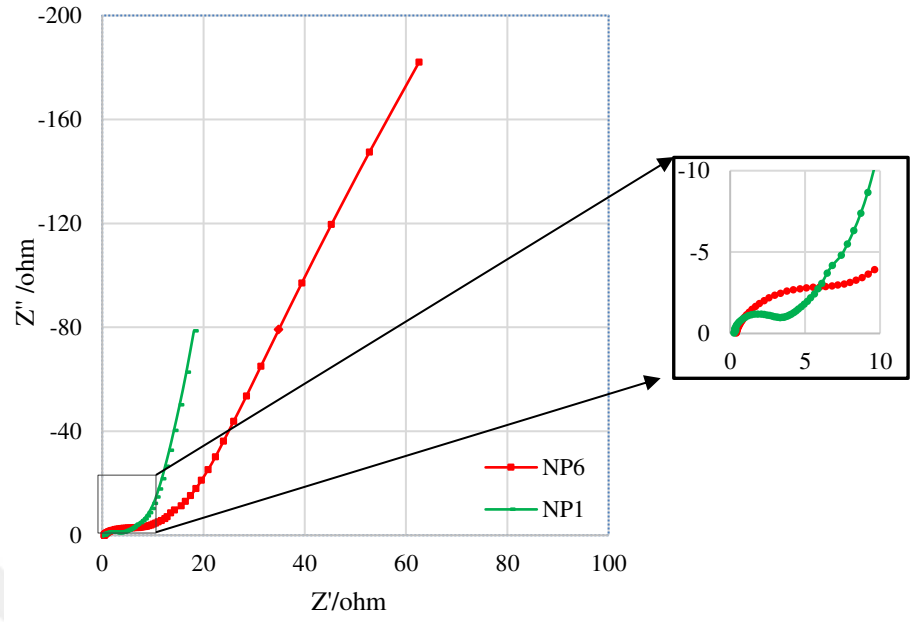
aktivasyon araçları kullanılarak farklı gözenek yapısı ve yüzey kimyasına sahip aktif karbon örnekleri elde edilmiştir. Üretilen bu farklı aktif karbon örneklerinin birbirlerine yakın spesifik kapasitanslara sahip oldukları gözlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans, en yüksek mikro gözenek alanına sahip NP7 elektrotunda 112 F/g olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.6. Farklı koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı özellikleri ve spesifik kapasitans değerleri (1 M H₂SO₄ elektroliti içerisinde)

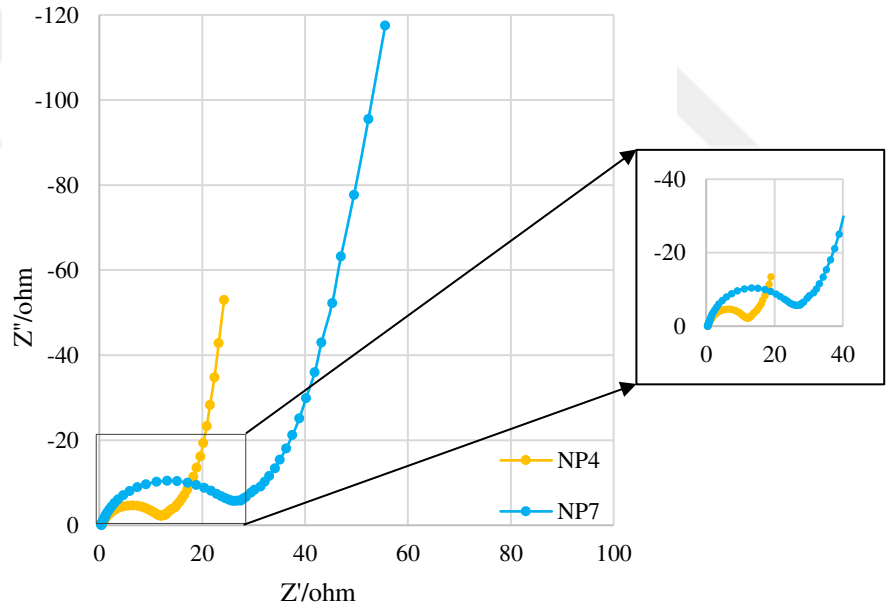
	Örnek	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{mezo} (m ² /g)	C _s (F/g)
ZnCl ₂ Aktivasyonu	NP1	1384,91	1060,93	323,98	103
	NP6	1248,52	214,62	1033,90	111
KOH Aktivasyonu	NP4	774,17	718,50	55,67	105
	NP7	1182,88	1017,92	164,96	112

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen NP1, NP6 elektrotlarının EIS analizlerinden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.25'te, KOH aktivasyonu ile üretilen NP4, NP7 elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 5.26'da verilmiştir. Yüksek frekans bölgeleri de grafiklerde görülmektedir.

Nyquis eğrilerinde görülen yarım dairenin çapı elektrotların iletkenliklerini göstermektedir. Elektrotların düşük iç dirence sahip olması iletkenliklerinin daha fazla olduğunu gösterir. Şekil 5.25 ve 5.26'dan bütün elektrotların yüksek frekans bölgelerinde oluşan yarım daire formunun birbirinden farklı olduğu görülmektedir. NP7 elektrotunun impedans eğrisindeki yarım dairenin diğerlerine göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Bu davranış NP7 elektrotunun diğer elektrotlara göre daha büyük iç direnç sergilediğini göstermektedir.



Şekil 5.25. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti



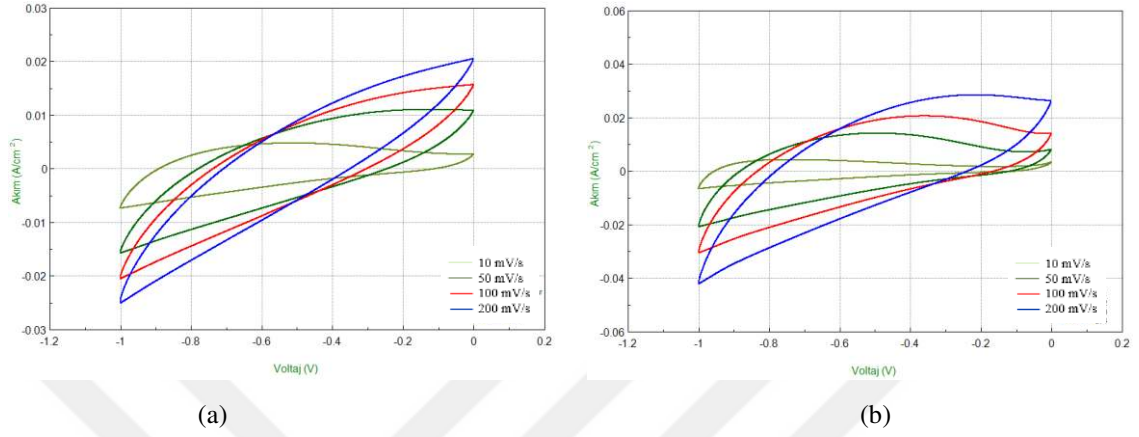
Şekil 5.26. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti

5.2.1.2. KOH elektrolitinde yapılan analizler

CV analizleri için, 6 M KOH elektrolitinde (-1)-0 V potansiyel aralığında 10; 50; 100; 200 mV/s tarama hızlarında çalışılmıştır.

$ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait CV grafikleri Şekil 5.27'de verilmiştir.

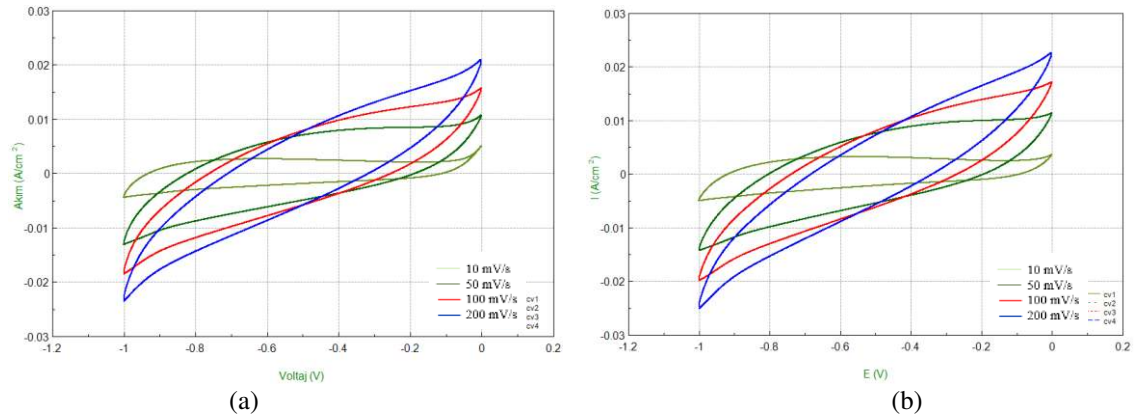
NP6 elektrotunun NP1 elektrotuna göre düşük tarama hızında ideallikten daha uzak bir davranış sergilediği görülmektedir. Her iki elektrotta da tarama hızı arttıkça akım yoğunluğu artmaktadır.



Şekil 5.27. ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 6 M KOH elektroliti (a) NP1 (b) NP6

KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait CV grafikleri Şekil 5.28’de verilmiştir.

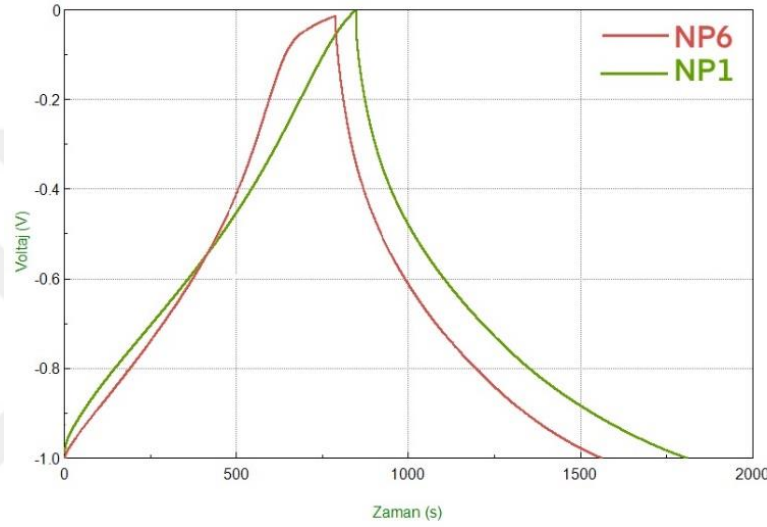
NP4 ve NP7 elektrotlarının CV eğrileri birbirine benzemektedir ve NP1 ve NP6’ya kıyasla ideale daha yakın simetrik ve dikdörtgensel davranış göstermişlerdir. Dört farklı aktif karbon örneğinin CV eğrileri karşılaştırıldığında ideal dikdörtgensel davranışa en yakın CV eğrisine NP7’nin sahip olduğu görülmektedir.



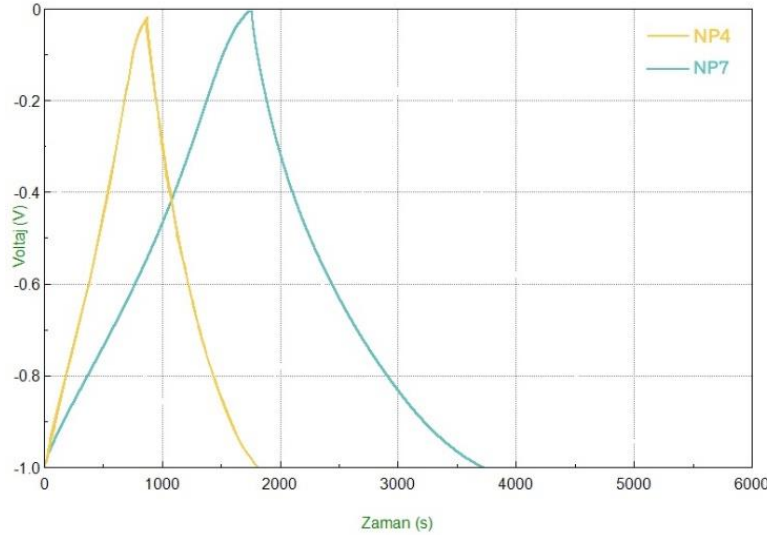
Şekil 5.28. KOH aktivasyonu ile üretilen elektrotlara ait CV eğrileri, 6 M KOH (a) NP4 (b) NP7

NP1, NP6 elektrotları (ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilen) ve NP4 ve NP7 elektrotlarının (KOH aktivasyonu ile üretilen) GCD grafikleri ise Şekil 5.29 ve Şekil 5.30’da verilmiştir.

KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotları diğer elektrotlara göre daha ideal ikizkenar biçiminde şarj deşarj eğrileri oluşturmuştur. NP7 elektrotunun şarj deşarj süresi diğer elektrotlara göre oldukça yüksektir ve Tablo 5.7’de hesaplanan spesifik kapasitans değeri GCD eğrisini doğrulamaktadır.



Şekil 5.29. ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilen NP1 ve NP6 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)



Şekil 5.30. KOH aktivasyonu ile üretilen NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)

Eşitlik 3.6.'da GCD analizlerinden okunan deşarj sürelerinin kullanılmasıyla spesifik kapasitans hesaplanmış ve aktif karbonların yüzey özellikleri ile birlikte Tablo 5.7'de özetlenmiştir.

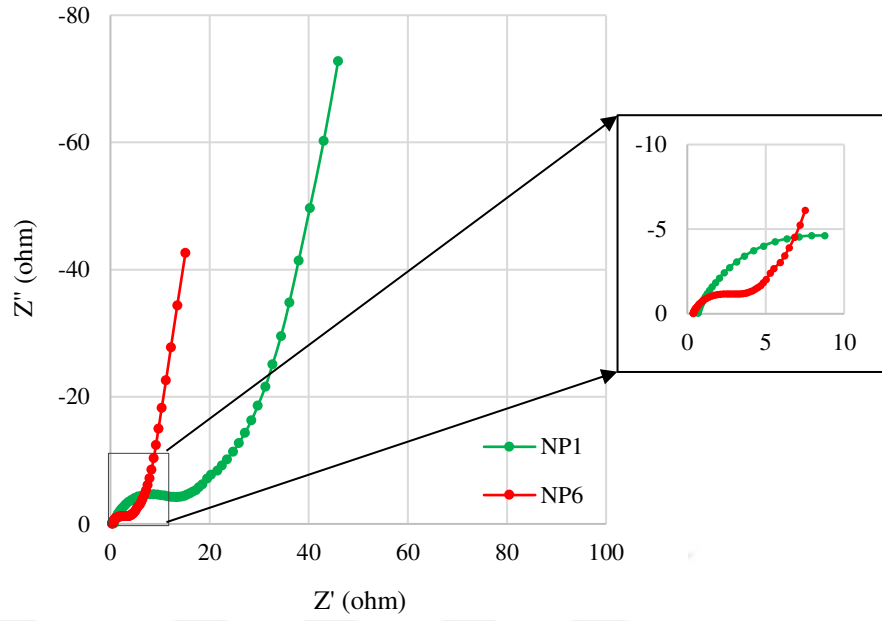
KOH aktivasyonu ile üretilen NP7 örneğinin spesifik kapasitans değeri 201 F/g gibi yüksek bir değer hesaplanırken diğer elektrotlarındaki daha düşük hesaplanmıştır. Yüzey alanı diğer örneklerden daha yüksek olmasına rağmen NP6 elektrotunun spesifik kapasitansı düşük ölçülmüştür. Mikro gözenek yapısı ve yüzey alanının spesifik kapasitans üzerine etkisi NP7 ve NP6 elektrotlarının sonuçlarından görülmektedir.

Tablo 5.7. Farklı koşullarda üretilen aktif karbon örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti içerisinde)

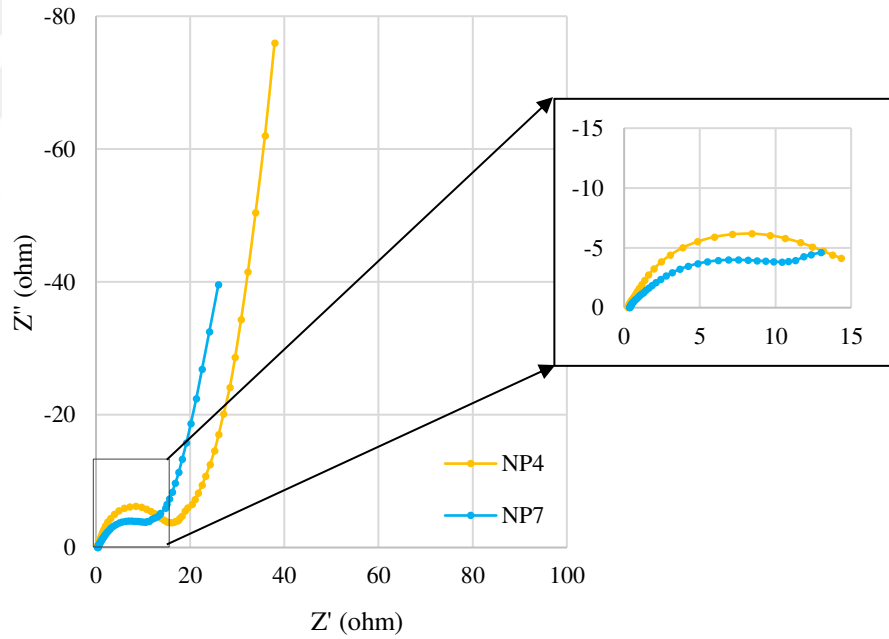
	Örnek	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	S_{mezo} (m ² /g)	C_s (F/g)
ZnCl ₂ Aktivasyonu	NP1	1348,91	1060,93	323,98	93
	NP6	1248,52	214,62	1033,9	77
KOH Aktivasyonu	NP4	774,17	718,50	55,67	84
	NP7	1182,88	1017,92	164,96	201

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen NP1, NP6 elektrotlarının EIS analizlerinden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.31'de KOH aktivasyonu ile üretilen NP4, NP7 elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 5.32'de verilmiştir. Yüksek frekans bölgeleri de grafiklerde görülmektedir.

EIS analizi yapılan dört farklı elektrotun yüksek frekans bölgelerinde oluşan yarım daire formunun birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Şekil 5.31 ve 5.32'de NP7 ve NP6'nın impedans eğrilerinde gözlenen yarım daire çapları diğerlerine göre daha düşüktür.



Şekil 5.31. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti



Şekil 5.32. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti

5.2.2. İletkenlik Arttırıcı Cinsinin Elektrokimyasal Performans Üzerine Etkisi

Nar posasından üretilen aktif karbonlarla hazırlanan elektrotlarda iletkenlik arttırıcı malzemenin süperkapasitör performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elektrotlar iki farklı iletkenlik arttırıcı malzeme kullanılarak hazırlanmıştır: Süper P Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı.

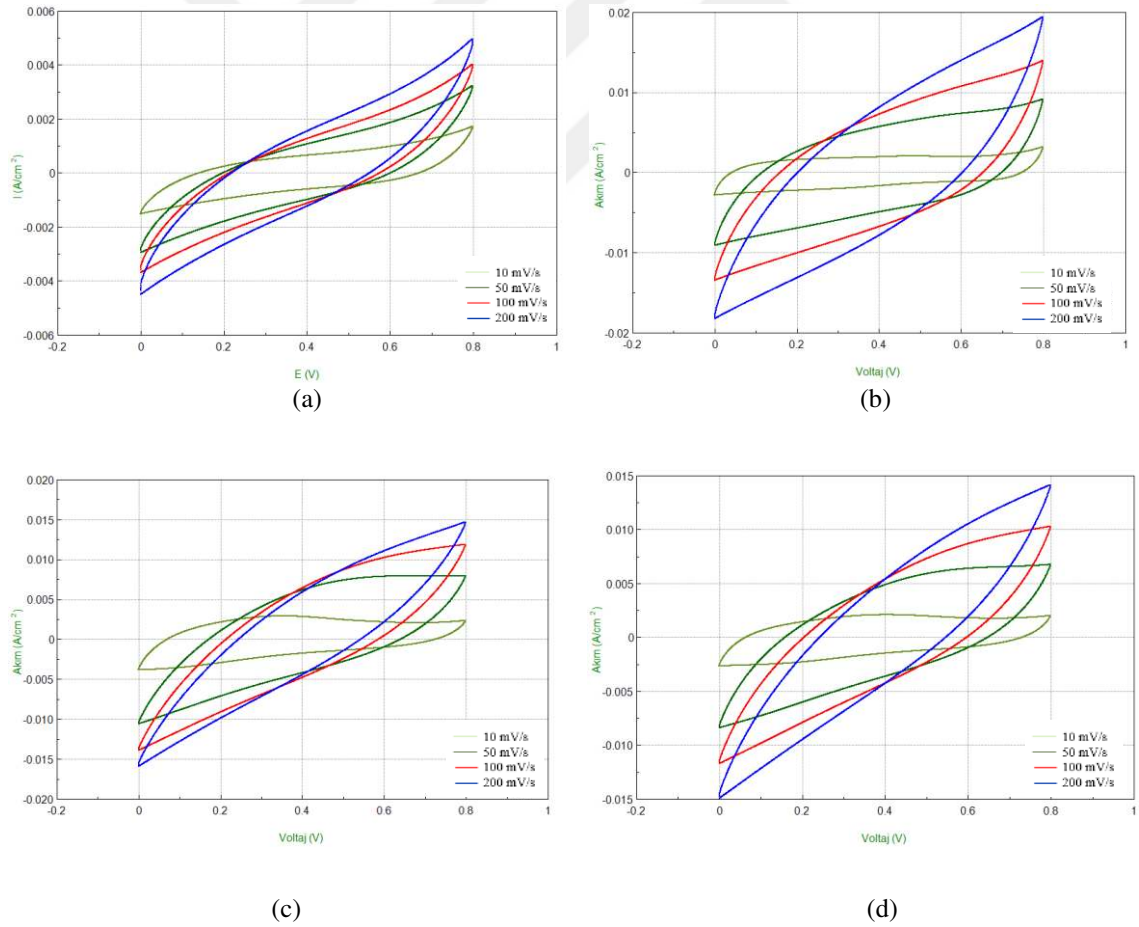
Gözenek yapıları birbirinden farklı olan (Bkz. Tablo 5.4 ve 5.5), ZnCl_2 ve KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar ile farklı iletkenlik artırıcı malzeme karıştırılarak hazırlanan elektrotların analizleri yapılmıştır.

5.2.2.1. H_2SO_4 elektrolitinde yapılan analizler

CV analizleri için, 1 M H_2SO_4 elektrolitinde 0-0.8 V potansiyel aralığında 10; 50; 100; 200 mV/s tarama hızlarında çalışılmıştır.

İletkenlik artırıcı olarak Süper P Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarının CV grafikleri Şekil 5.33'te verilmiştir.

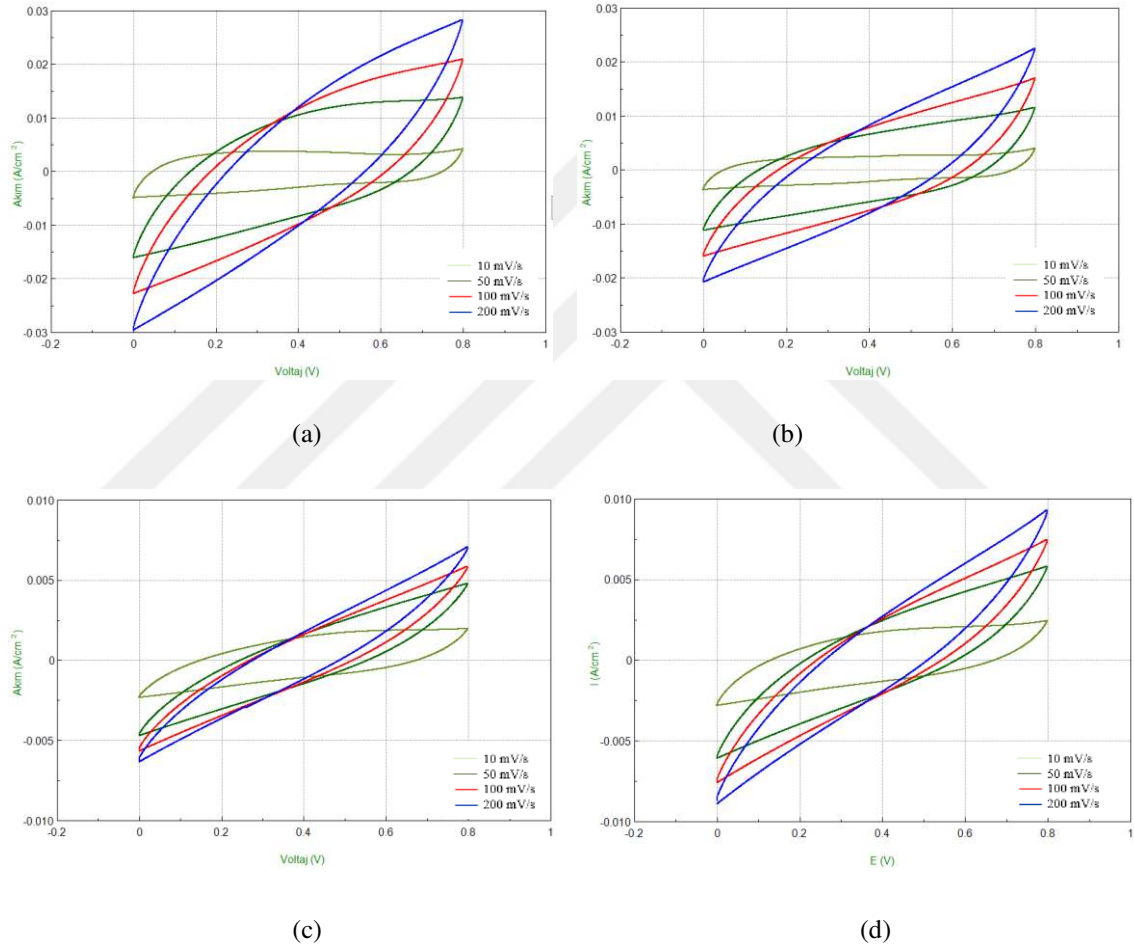
Dört farklı elektrot örneği de sulu elektrolit ortamında ideale yakın simetrik ve dikdörtgensel davranış göstermiştir. CV eğrileri birbirine benzemektedir ve akım yoğunluklarının değerleri de birbirlerine yakındır. Tarama hızının artmasıyla beraber elektrot yüzeyindeki akım yoğunluğu da artmaktadır.



Şekil 5.33. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7

İletkenlik arttırıcı olarak Asetilen Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarının CV grafikleri sırasıyla Şekil 5.34'te verilmiştir.

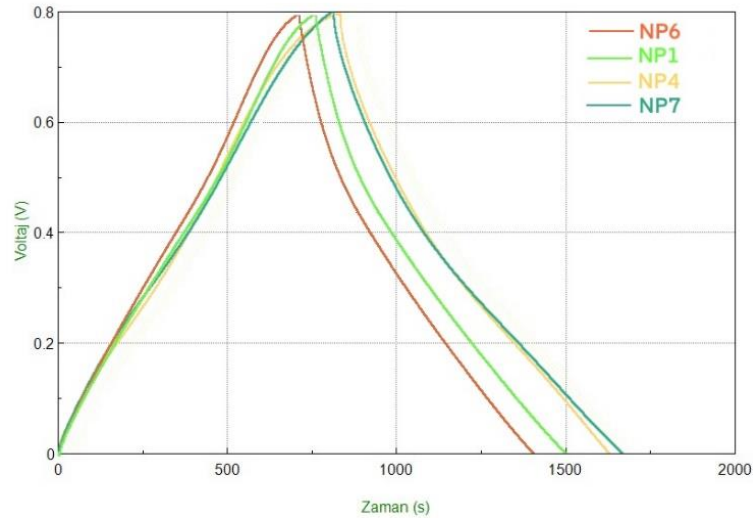
NP4 ve NP7 elektrotlarının akım yoğunluklarının, NP1 ve NP6'ya kıyasla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bütün elektrotlar düşük tarama hızlarında dikdörtgensel davranışa daha yakındır ve tarama hızı arttıkça elektrot yüzeyindeki akım yoğunlukları artmaktadır. NP1 ve NP6'da tarama hızının artmasıyla CV eğrisi arasındaki alanın arttığı görülmektedir.



Şekil 5.34. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti) (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7

İletkenlik arttırıcı olarak Süper P Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarının GCD grafikleri sırasıyla Şekil 5.35'te sunulmuştur.

Şekil 5.35'te bütün elektrotların şarjdeşarj eğrilerinin ideal olduğu görülmektedir. Şarjdeşarj sürelerine bakıldığında spesifik kapasitansların birbirine yakın olması beklenmektedir.

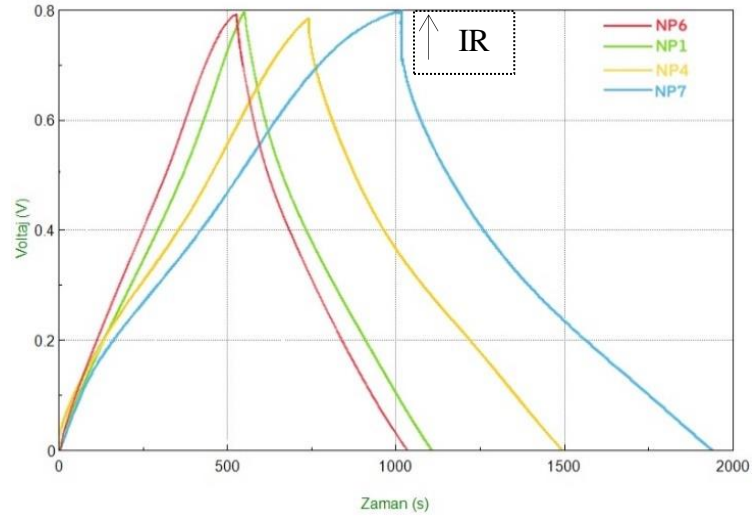


Şekil 5.35. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (1A/g)

İletkenlik artırıcı olarak Asetilen Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarının GCD grafikleri sırasıyla Şekil 5.36’da sunulmuştur.

Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6 ve NP4 elektrotlarının GCD eğrileri ideal bir süperkapasitöre benzer davranışlar göstermektedir. NP7 elektrotunda, deşarj esnasında elektrotun iç direncinin artmasıyla meydana gelen ani potansiyel düşmesi (IR düşmesi) görülmüştür. Bu potansiyel düşüş, elektrolitlerin direncine ve karbon malzemelerin mikro gözeneklerindeki iyon difüzyonunun iç direncine bağlanabilir.

Şekil 5.36’da elektrotun deşarj potansiyelindeki bu değişiklik görülmektedir. NP7 elektrotu IR düşmesine rağmen iyi bir performans göstermiştir.



Şekil 5.36. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti (1A/g)

GCD analizi sonuçlarıyla Eşitlik 3.6 kullanılarak elektrotların spesifik kapasitansları hesaplanmış ve aktif karbonların yüzey özellikleri ile birlikte Tablo 5.8’de özetlenmiştir.

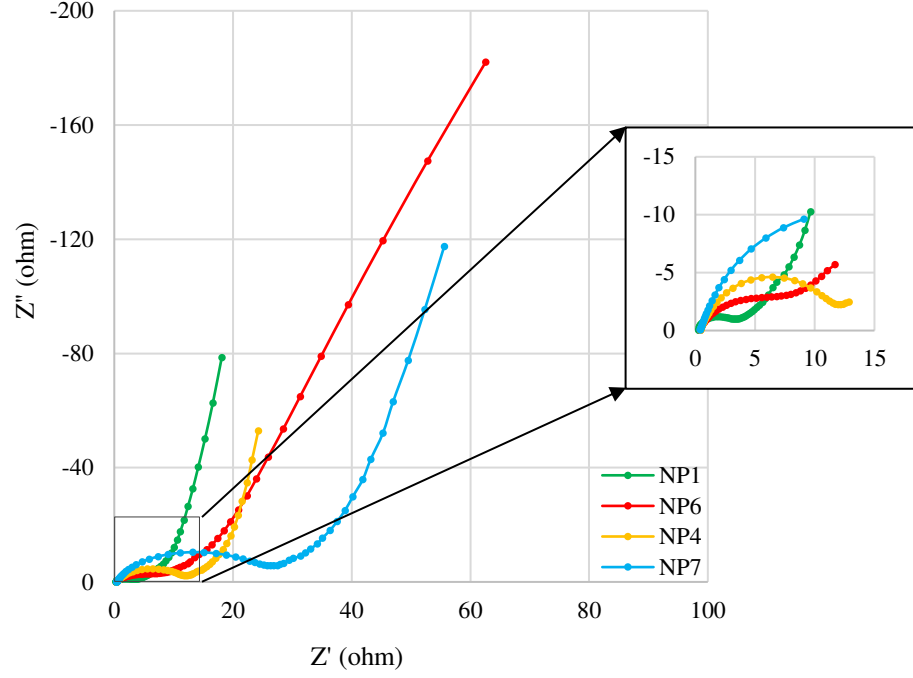
NP1, NP6 ve NP4 elektrotlarında iletkenlik artırıcı olarak Süper P Karbon Siyahı kullanılmasıyla daha yüksek spesifik kapasitanslara ulaşılmıştır.

Tablo 5.8. Süper Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotların yüzey alanı özellikleri ve spesifik kapasitans değerleri (1 M H_2SO_4 elektroliti içerisinde)

Örnek	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	S_{mezo} (m ² /g)	Süper P Karbon Siyahı	Asetilen Karbon Siyahı
				C_s (F/g)	C_s (F/g)
NP1	1348,91	1060,93	323,98	103	82
NP6	1248,52	214,62	1033,90	111	70
NP4	774,17	718,50	61,87	105	100
NP7	1182,88	1017,2	164,96	112	120

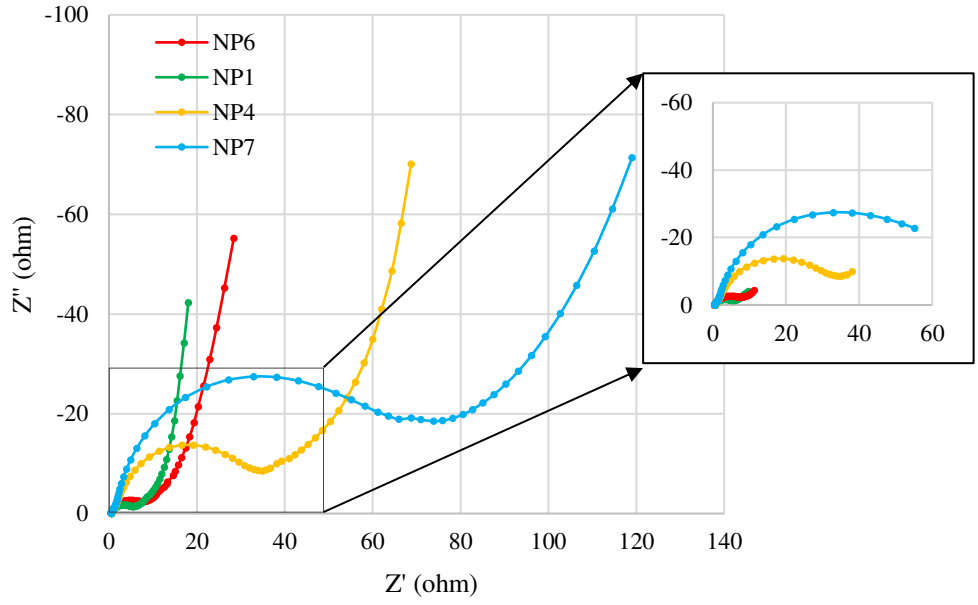
Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların EIS analizlerinden elde edilen Nyquis grafikleri Şekil 5.37’de sunulmuştur. Bütün elektrotların impedanslarının

oluşturduğu yarım daireler farklı genişlikte olmakla beraber, en küçük iç dirence NP1'in sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.37. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti

Şekil 5.38'de Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların EIS analizlerinden elde edilen Nyquist grafikleri verilmiştir. NP1 ve NP6 elektrotlarının yüksek frekanslardaki davranışları benzerdir ve NP4 ve NP7 elektrotlarından daha küçük iç dirençler göstermişlerdir.



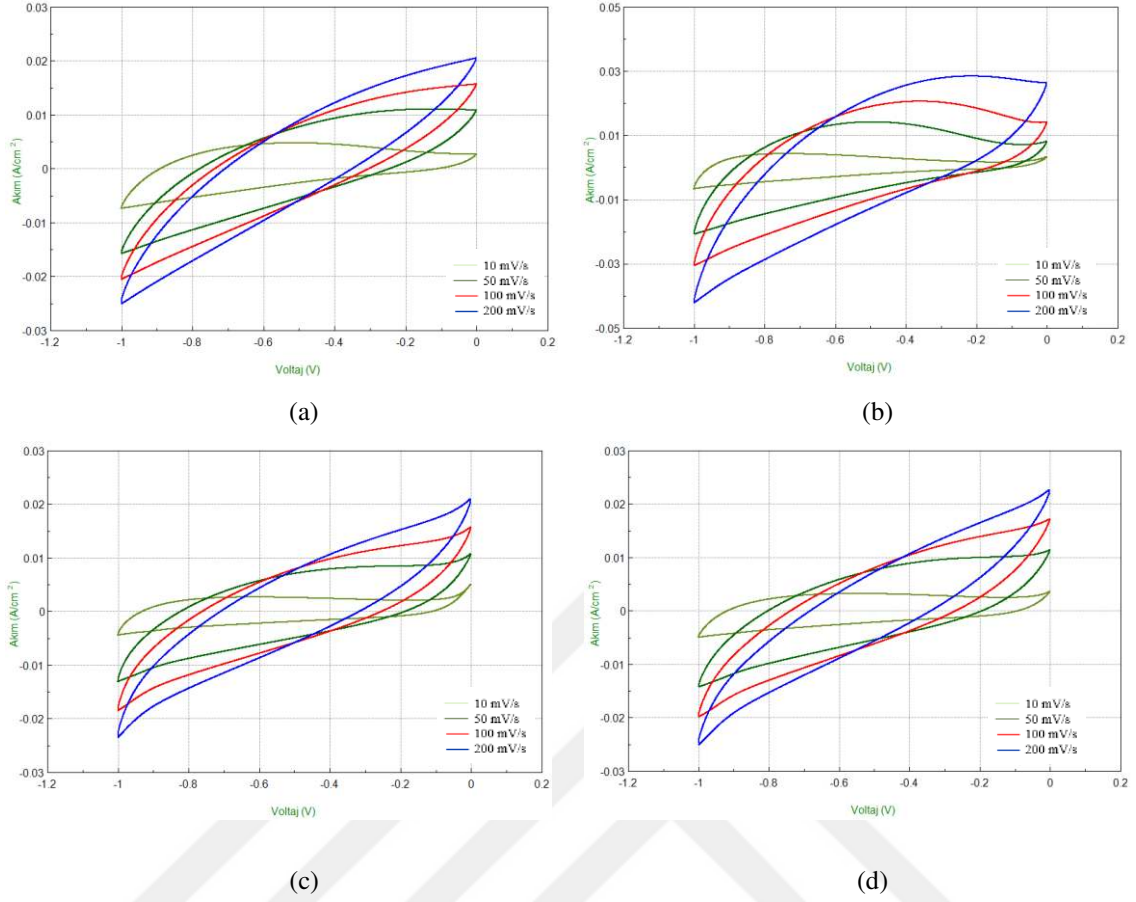
Şekil 5.38. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 1 M H_2SO_4 elektroliti

5.2.2.2. KOH elektrolitinde yapılan analizler

CV analizleri için, 6 M KOH elektrolitinde (-1)-0 V potansiyel aralığında 10; 50; 100; 200 mV/s tarama hızlarında çalışılmıştır.

İletkenlik arttırıcı olarak Süper P Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarına ait CV grafikleri sırasıyla Şekil 5.39’da verilmiştir.

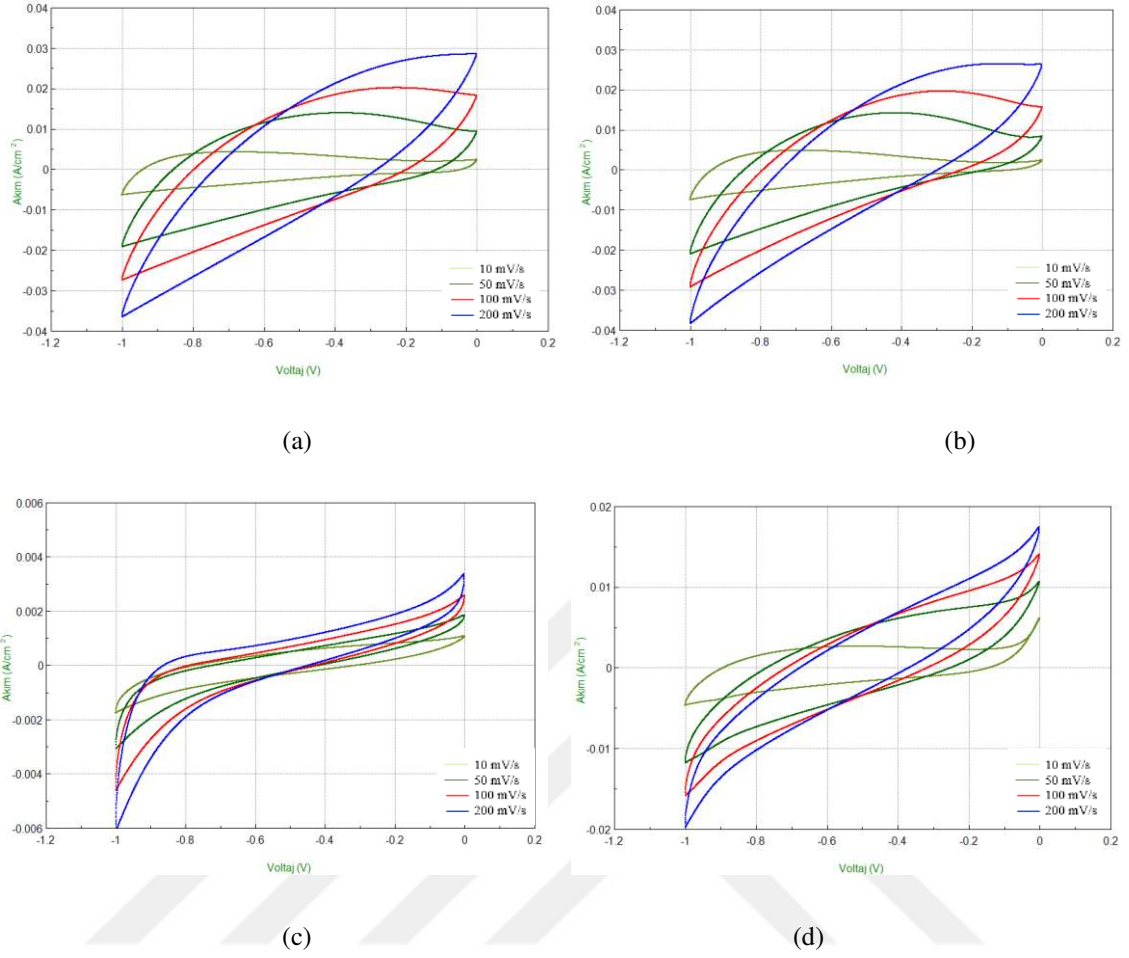
NP6 elektrotunun CV eğrisi diğer elektrotların CV eğrilerine göre daha yüksek akım yoğunluğu aralığındadır, ancak ideale yakın bir davranış sergilememektedir. NP4 ve NP7 elektrotlarının CV eğrileri birbirine benzemektedir ve NP1 ve NP6’ya kıyasla ideale daha yakın simetrik ve dikdörtgensel davranış göstermişlerdir. Dört farklı aktif karbon örneğinin CV eğrileri karşılaştırıldığında ideal dikdörtgensel davranışa en yakın CV eğrisine NP7’nin sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.39. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti) (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7

Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarına ait CV grafikleri sırasıyla Şekil 5.40'ta verilmiştir.

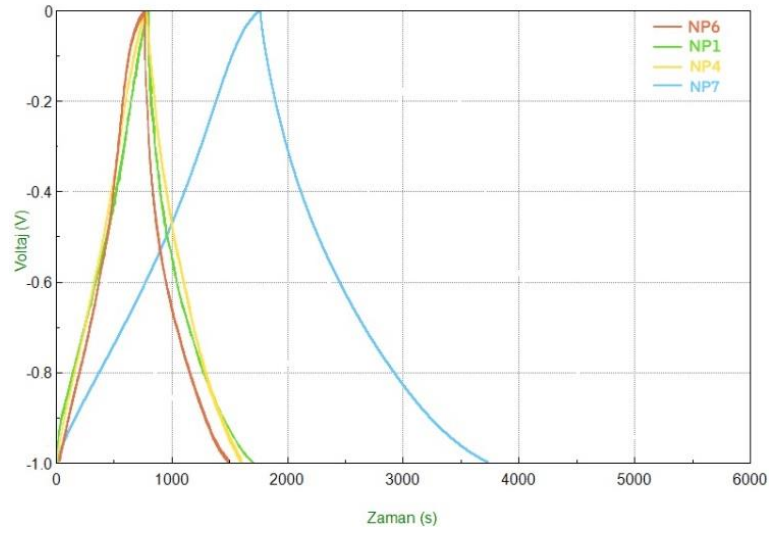
NP1 ve NP6 elektrotlarının CV eğrileri birbirine benzemekle beraber, ideallikten uzak ve simetrik olmayan eğriler göstermişlerdir. NP4 elektrotu ideallikten uzak, simetrik olmayan bir eğri davranışı sergilemiştir. NP7 elektrotunun CV eğrisi diğer elektrotlara göre ideale daha yakın simetrik ve dikdörtgensel bir şekildedir.



Şekil 5.40. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti) (a) NP1 (b) NP6 (c) NP4 (d) NP7

İletkenlik artırıcı olarak Süper P Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarının GCD grafikleri sırasıyla Şekil 5.41’de sunulmuştur.

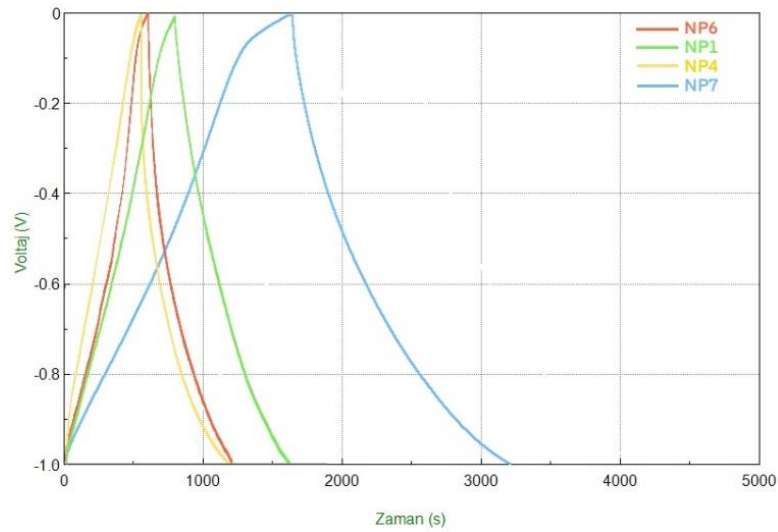
Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6 ve NP4 elektrotlarının deşarj süreleri birbirine yakın olduğundan Tablo 5.9’da sunulan spesifik kapasitans değerlerinin de yakın çıktığı görülmektedir. NP7 elektrotunun deşarj süresinin ve bununla ilişkili olarak spesifik kapasitansının yüksek olması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5.41. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)

İletkenlik arttırıcı olarak Asetilen Karbon Siyahı kullanılan NP1, NP6, NP4 ve NP7 elektrotlarının GCD grafikleri sırasıyla Şekil 5.42’de sunulmuştur.

Şekil 5.42’de sunulan GCD eğrilerinden NP7elektrotunun daha geniş bir ikizkenar üçgen formu oluşturmasıyla spesifik kapasitans değerinin daha yüksek çıkması beklenmiştir. Tablo 5.9’daki sonuçlarla Şekil 5.42’deki verilerin birbiriyle uyduğu görülmektedir. NP1, NP6 ve NP7 elektrotları ise ideal süperkapasitörlerin sahip olduğu düzgün ikizkenar üçgen davranışı göstermiştir.



Şekil 5.42. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan NP1, NP6 NP4 ve NP7 elektrotlarına ait GCD eğrileri, 6 M KOH elektroliti (1 A/g)

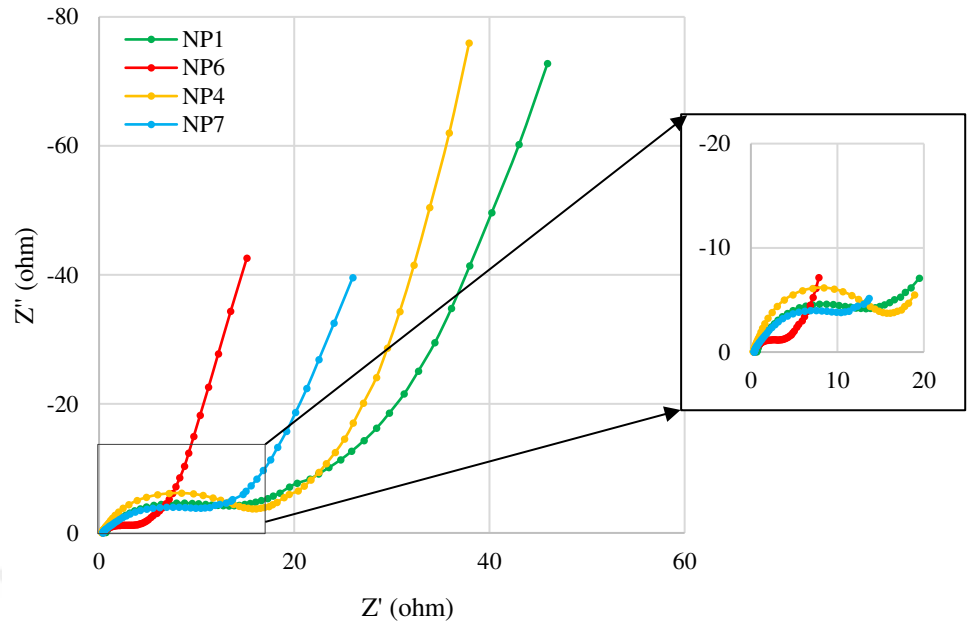
Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ve aktif karbonların yüzey özellikleri Tablo 5.9’da sunulmuştur.

6 M KOH elektrotunun içinde, Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan bütün elektrotların Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlananlara göre daha yüksek spesifik kapasitanslara ulaştığı gözlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitansa 201 F/g ile NP7 elektrotu ulaşmıştır.

Tablo 5.9. Süper Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotların yüzey alanı özellikleri ve spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti içerisinde)

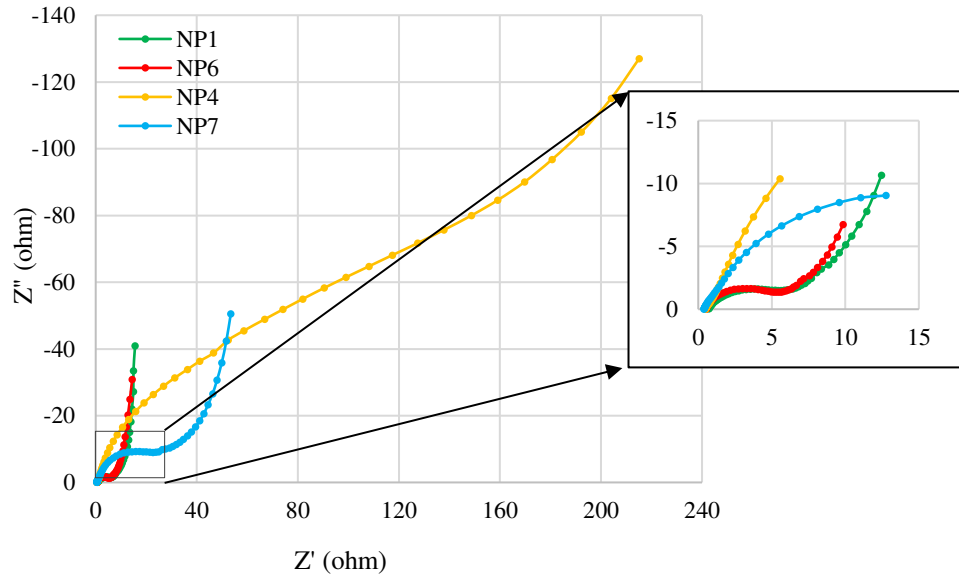
Örnek	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	S_{mezo} (m ² /g)	Süper P Karbon Siyahı	Asetilen Karbon Siyahı
				C_s (F/g)	C_s (F/g)
NP1	1348,91	1060,93	323,98	93	80
NP6	1248,52	214,62	1033,90	77	75
NP4	774,17	718,50	61,87	85	79
NP7	1182,88	1017,2	164,96	201	164

Şekil 5.43’te Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların EIS analizlerinden elde edilen Nyquis grafikleri verilmiştir. Yüksek frekansta NP1 ve NP7’nin benzer özellikler gösterdiği gözlenmiştir. NP6 en küçük iç dirence sahipken, NP4 en yüksek iç direnci göstermiştir.



Şekil 5.43. Süper P Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti

Şekil 5.44'te Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların EIS analizlerinden elde edilen Nyquist grafikleri verilmiştir. NP1 ve NP6'nın Nyquist eğrileri benzerlik göstermektedir ve diğer elektrotlara göre daha düşük iç dirence sahiptirler.



Şekil 5.44. Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri, 6 M KOH elektroliti

5.2.3. Elektrolit Cinsinin Elektrokimyasal Performans Üzerine Etkisi

Süperkapasitörlerin performansının incelendiği diğer parametre de kullanılan elektrolit cinsinin etkisidir. Farklı aktivasyon koşullarında üretilen aktif karbonlar ile hazırlanan elektrotların bütün analizleri 1 M H₂SO₄ ve 6 M KOH elektrolitlerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit cinsinin spesifik kapasitansa etkisinin incelenmesi için GCD analizlerinden alınan 0,1 A/g sabit akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans sonuçları Tablo 5.10'da özetlenmiştir.

Bazik ve asidik elektrot kullanıldığında sonuçların birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç her bir kapasitörün performansının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Süper P Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan NP7 elektrotları dışında H₂SO₄ elektrolitinde alınan sonuçların daha yüksek olduğu görülmektedir.

En yüksek spesifik kapasitansa (201 F/g), 6 M KOH elektrolit içinde KOH aktivasyonu ile üretilen, iletkenlik arttırıcı olarak Süper P Karbon Siyahı kullanılan elektrotta ulaşılmıştır.

Tablo 5.10. Süper P Karbon Siyahı ve Asetilen Karbon Siyahı kullanılan elektrotların farklı elektrolitler içindeki spesifik kapasitansları

		H ₂ SO ₄ Elektroliti	KOH Elektroliti
İletkenlik Arttırıcı Malzeme	Örnek	C _s (F/g)	C _s (F/g)
Süper P Karbon Siyahı	NP1	103	93
	NP6	111	77
	NP4	105	85
	NP7	112	201
Asetilen Karbon Siyahı	NP1	82	80
	NP6	70	75
	NP4	100	73
	NP7	120	164

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, ilk aşamada biyokütle olarak seçilen nar posası ile aktif karbonlar hazırlanmıştır. Nar posasından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretme amacıyla kütlece farklı oranlarda ZnCl_2 ve KOH aktivasyon araçları ve farklı aktivasyon sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır. Aktif karbonların yüzey karakterizasyonları N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, FTIR, SEM ve EDX ile gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanları hesaplanmış ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi çizilmiştir. ZnCl_2 ile 500 °C aktivasyon sıcaklığında ve 1:1 (ZnCl_2 :Nar posası, w:w) emdirme oranında hazırlanan aktif karbonda (NP1 örneği) $1384 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi yüksek bir spesifik yüzey alanına ulaşılmıştır. NP6 örneği hariç kalan aktif karbonlar mikro gözenekli katılarda görülen Tip I izotermi ile benzerlik göstermiştir. NP6 örneği ise mikro ve mezo gözenekler içeren Tip IV izotermi özelliği göstermiştir. Hammadde ve aktif karbonların FTIR sonuçları karşılaştırıldığında ısıtma işlemi ve kimyasal araçların emdirilmesiyle yapıdaki fonksiyonel grupların azaldığı görülmüştür. SEM görüntülerinden, hammaddeye uygulanan kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonucunda mezo ve mikro gözenekli yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır. EDX sonuçlarına göre, hazırlanan aktif karbonlarda hammaddeden kaynaklanan oksijen (%11-18) ve yüksek oranda karbon pikleri (%81-88) görülmüştür.

Hazırlanan aktif karbonların karakterizasyon analizleri sonucunda çalışmalara ZnCl_2 örnekleri için 500 °C ve 1:1; 2:1 (ZnCl_2 :Nar posası, w:w), KOH örnekleri için 700 °C ve 1:1; 2:1 (KOH :Nar posası, w:w) koşullarında üretilen örnekler ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, seçilen aktif karbon örneklerinden süperkapasitör elektrotları hazırlanmış ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. İletkenlik artırıcı malzemenin spesifik kapasitans üzerindeki etkisini göstermek amacıyla Asetilen Karbon Siyahı ve Süper P Karbon Siyahı kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların H_2SO_4 ve KOH olmak üzere iki farklı elektrolitte döngüsel voltametri, galvanostatik şarj/deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

Farklı akım yoğunluklarında alınan GCD ölçümleri sonucu, akım yoğunluğunun artmasıyla beraber spesifik kapasitans değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuca göre ölçümlere 0.1 A/g akım yoğunluğunda devam edilmiştir. Elde edilen tüm GCD eğrileri incelendiğinde, eğrilerin ideal bir süperkapasitörde olduğu gibi ikizkenar üçgene yakın

forma sahip oldukları görülmüştür. Asetilen Karbon Siyahı ve Süper P Karbon Siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotların H_2SO_4 ve KOH elektrolitlerinde spesifik kapasitansları GCD analizlerinden yola çıkarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan elektrotların spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek alanları incelendiğinde spesifik yüzey alanının, süperkapasitör performansına etki eden tek parametre olmadığı sonucuna varılmıştır. Yüksek spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek alanının süperkapasitör performansını olumlu yönde etkilediği görülmüştür. En iyi süperkapasitör performansına, yüksek mikro gözenekli alana sahip elektrot malzemesi ile, Süper P Karbon Siyahı kullanılarak 6 M KOH elektrolitinde 201 Fg^{-1} 'lik spesifik kapasitans değeriyle ulaşılmıştır. Aynı aktif karbon örneğinin Asetilen Karbon Siyahı ile hazırlanan elektrotunda ise 6 M KOH elektrolitinde 164 Fg^{-1} 'lik spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır. Asidik ve bazik olarak kullanılan iki farklı elektrolitin etkisi gözlemlendiğinde ise hazırlanan elektrotların sulu elektrolitlerde iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. İki farklı iletkenlik artırıcının etkisi gözlemlendiğinde her ikisinin de süperkapasitör performansının iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, tamamlanan tez çalışması kapsamında atık nar posaları faydalı bir şekilde değerlendirilmiş ve süperkapasitör teknolojileri için umut verici bir elektrot materyali olabileceği saptanmıştır.

KAYNAKÇA

- Abbas, A. M., Abdulrazzak, F. H., Sabbar, W. J., Abdul, R., & Faraj, S. (2007). Adsorption of dyes by activated carbon surfaces were prepared from plant residues , A Review. *Journal of Materials and Environmental Science*, 11(12), 2007–2015.
- Ahmed, S., Ahmed, A., & Rafat, M. (2018). Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous , organic and ionic liquid based electrolytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.03.002>
- Bandosz, T.J., & Ania, C. O. (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. *Interface Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X)
- Bandosz, Teresa J., & Ba, K. K. (2015). Spent Coffee-Based Activated Carbons: Production, Properties, and Environmental Applications. İçinde *Coffee in Health and Disease Prevention*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00034-6>
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. İçinde *Activated Carbon Adsorption*. <https://doi.org/10.1680/bwtse.63341.147>
- Baysal, T., & Taştan, Ö. (2018). Nar Ürünleri ve Üretimi. İçinde *Nar Sağlıkta Yıldız*.
- Bello, A., Manyala, N., Barzegar, F., & Khaleed, A. A. (2016). Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *RSC Advances*, 6, 1800–1809. <https://doi.org/10.1039/c5ra21708c>
- Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., & Qin, L.-C. (2011). Graphene and nanostructured MnO₂ composite electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 49(9), 2917–2925. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.068>
- Chmiola, J., Yushin, G., Dash, R., & Gogotsi, Y. (2006). Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources*, 158(1), 765–772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.008>
- Choi, H., & Yoon, H. (2015). Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical

- Capacitor Applications. *Nanomaterials*, 5, 906–936. <https://doi.org/10.3390/nano5020906>
- Choi, J., Wixson, T., Worsley, A., Dhungana, S., Mishra, S. R., Perez, F., & Gupta, R. K. (2021). Pomegranate : An eco-friendly source for energy storage devices. *Surface & Coatings Technology*, 421, 127405. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127405>
- Choma, J., Jaroniec, M. (2006). Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms. İçinde *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (ss. 107–157).
- Conder, J., Fic, K., & Ghimbeu, C. M. (2019). Supercapacitors (electrochemical capacitors). İçinde *Char and Carbon Materials Derived from Biomass Production, Characterization and Applications* (ss. 383–427). Elsevier.
- Dai, C., Wan, J., Yang, J., Qu, S., Jin, T., Ma, F., & Shao, J. (2018). H₃PO₄ solution hydrothermal carbonization combined with KOH activation to prepare argy wormwood-based porous carbon for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 444, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.261>
- De, S., Acharya, S., Sahoo, S., & Nayak, G. C. (2020). Present status of biomass- derived carbon-based composites for supercapacitor application. İçinde *Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819552-9.00012-9>
- Demir, U., & Elbinsoy, S. (2019). Aktif Karbon Üretiminde Yüksek Kükürtlü Kömürlerin Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 7(1), 45–51. <https://doi.org/10.21541/apjes.365176>
- Dilipkumar, R. G., Bhattacharyya, K., & Narsimhaiah, L. (2016). *Performance of Pomegranate Export from India*. January. <https://doi.org/10.5958/0976-4666.2016.00071.1>
- Drummond, R., Huang, C., Grant, P. S., & Duncan, S. R. (2019). Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes. *Journal of Power Sources*, 433(June), 126579. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.107>
- Ellenbogen, J. C., & Halper, M. S. (2006). Supercapacitors : A Brief Overview. *Materials*

Science, March.

- Elmouwahidi, A., Zapata-Benabith, Z., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2012). Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*, 11, 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.010>
- Faheem, M., Ashraf, M., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., & Hussain, M. (2020). Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications — A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145(May 2019), 104715. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104715>
- 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>
- Frackowiak, E., Abbas, Q., & Beguin, F. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 22(2), 226–240. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60028-5)
- Godavari, W., Pradesh, A., Godavari, W., Pradesh, A., Godavari, W., & Pradesh, A. (2017). Pomegranate a boon to dry-land farmers. *International Journal of Agricultural Science and Research*, 7(5), 457–478.
- González, A., Goikolea, E., Andoni, J., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors : Technologies and materials. 58, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>
- Gopalakrishnan, A., & Badhulika, S. (2020). Effect of self-doped heteroatoms on the performance of biomass-derived carbon for supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 480, 228830. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228830>
- Guerrero, M. A., Romero, E. M., Barrero, F., Milanes, M. I., & Gonzalez-Romera, E. (2009). *Supercapacitors : Alternative Energy Storage Systems*.
- Guney, M. S., & Tepe, Y. (2017). Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75(November 2016), 1187–1197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>

- Guo, Y., Qi, J., Jiang, Y., Yang, S., Wang, Z., & Xu, H. (2003). *Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk*. 80, 704–709. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00105-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00105-6)
- Huang, Y., Liu, Y., Zhao, G., & Chen, J. Y. (2017). Sustainable activated carbon fiber from sawdust by reactivation for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 52(1), 478–488. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0347-0>
- İkinci, A., Bolat, İ., & Şimşek, M. (2018). International Pomegranate Trade and Pomegranate Standard. 1. *International GAP Agriculture & Livestock Congress*.
- Inal, I. 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*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.067>
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 10628–10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>
- Jaouadi, M., Marzouki, M., Hichem, A., & Ouassim, H. (2021). Enhanced electrochemical performance of olive stones - derived activated carbon by silica coating for supercapacitor applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01623-4>
- Kozak, M., & Kozak, Ş. (2012). Enerji depolama yöntemleri. *SDU International Technologic Science*, 4(2), 17–29.
- Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi Özelliklerinin Belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41–56.
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730–2731. [https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.10.023.\(15\)](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.10.023.(15))
- Li, X., & Zhi, L. (2018). Graphene hybridization for energy storage. *Chemical Society Reviews*, 47, 42–46. <https://doi.org/10.1039/C7CS00871F>

- Manocha, S. M. (2003). *Porous carbons*. 28, 335–348.
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. İçinde *Activated Carbon*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>
- Martins, F., Felgueiras, C., & Smitková, M. (2018). Fossil fuel energy consumption in European countries. *Energy Procedia*, 153, 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.10.050>
- Mei, B., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B. S., & Pilon, L. (2018). Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry*, 122(1), 194–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>
- Mensah-Darkwa, K., Zequine, C., Kahol, P. K., & Gupta, R. K. (2019). Supercapacitor energy storage device using biowastes: A sustainable approach to green energy. İçinde *Sustainability (Switzerland)*. <https://doi.org/10.3390/su11020414>
- Morad, M., Attia, S. Y., Mohamed, S. G., Moharam, M. M., AbouShahba, R. M., & Rashad, M. M. (2020). Preparation and electrochemical behavior of the activated carbon from pomegranate peels as energy-storage materials. *Al-Azhar Bulletin of Science*, 31(1), 1–9. <https://doi.org/10.21608/absb.2020.111459>
- Nor, N. S. M., Deraman, M., Omar, R., Taer, E., Farma, R., Basri, N. H., & Dolah, B. N. M. (2015). *Nanoporous separators for supercapacitor using activated carbon monolith electrode from oil palm empty fruit bunches*. 68(February). <https://doi.org/10.1063/1.4866732>
- Olivares-Marín, M., Fernández, J. A., Lázaro, M. J., Fernández-gonzález, C., & Macías-garcía, A. (2009). Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 323–327. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.010>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. İçinde *Journal of Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Patel, H. (2019). Charcoal as an adsorbent for textile wastewater treatment Himanshu Patel. *Separation Science and Technology*, 53(17), 2797–2812.

<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1473880>

- Pehlivan, E. (2017). Meyve suyu endüstrisi katı atığından üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif kırmızı (procion red MX - 5B) adsorpsiyonu için kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 912–918. <https://doi.org/10.5505/pajes.2017.33497>
- Peng, C., Yan, X. Bin, Wang, R. T., Lang, J. W., Ou, Y. J., & Xue, Q. J. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 87, 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.082>
- Qin, F., Zhang, K., Li, J., Lai, Y., Lu, H., Liu, W., & Yu, F. (2015). Pomegranate rind-derived activated carbon as electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(2), 469–477. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-3064-8>
- Raja, P. M. V., & Barron, A. R. (2019). *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K., & Yang, J. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52(June), 441–473. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>
- Rufford, T. E., Hulicova-jurcakova, D., Khosla, K., Zhu, Z., & Lu, G. Q. (2010). Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *Journal of Power Sources*, 195(3), 912–918. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.048>
- Rufford, T. E., Hulicova-jurcakova, D., Zhu, Z., & Lu, G. Q. (2008). Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 10, 1594–1597. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.022>
- Şahin, M. E., Blaabjerg, F., & Sangwongwanich, A. (2020). A review on supercapacitor materials and developments. *Turkish Journal of Materials*, 5(2), 10–24.
- Saikia, B. K., Maria, S., Bora, M., Tamuly, J., Pandey, M., & Bhattacharya, D. (2020). A brief review on supercapacitor energy storage devices and utilization of natural

- carbon resources as their electrode materials. *Fuel*, 282(April), 118796.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118796>
- Saini, S., Chand, P., & Joshi, A. (2021). Biomass derived carbon for supercapacitor applications : Review. *Journal of Energy Storage*, 39(May), 102646.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102646>
- Sarıca, Ş. (2011). Nar Suyu Yan Ürünlerinin Hayvan Beslemede Kullanım Olanakları. *GOÜ, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28(2), 97–101.
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020a). Characterization methods for supercapacitors. İçinde *Materials for Supercapacitor Applications* (ss. 315–372).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2/00005-6>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020b). Electrode materials for supercapacitors. İçinde *c* (ss. 35–204). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2/00003-2>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020c). Electrolyte materials for supercapacitors. İçinde *Materials for Supercapacitor Applications* (ss. 205–314).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2/00004-4>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2013). Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1094–1103.
<https://doi.org/10.1021/ar200306b>
- Simon, Patrice, & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Singh, S., Jain, S., Ps, V., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K., & Goel, S. (2015). *Hydrogen : A sustainable fuel for future of the transport sector*. 51, 623–633.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.040>
- Subramanian, V., Luo, C., Stephan, A. M., Nahm, K. S., & Thomas, S. (2007). Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7527–7531.
- Sun, K., Li, J., Peng, H., Feng, E., Ma, G., & Lei, Z. (2016). Promising nitrogen-doped porous nanosheets carbon derived from pomegranate husk as advanced electrode

- materials for supercapacitors. *Ionics*, 23, 985–996. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1897-5>
- Sundriyal, S., Kaur, H., Kumar, S., Mishra, S., Kim, K., & Deep, A. (2018). Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 369, 15–38. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.018>
- Tapkı, N., & Demetgül, Z. (2020). Türkiye’de Nar Üretim, Tüketim ve Pazarlama Yapısı. *Institute Of Economic Development and Social Researches Publications*, February, 86–96.
- Thangavel, R., Kannan, A. G., Ponraj, R., Thangavel, V., Kim, D., & Lee, Y. (2018). High-energy green supercapacitor driven by ionic liquid electrolytes as an ultra-high stable next-generation energy storage device. *Journal of Power Sources*, 383(February), 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.037>
- Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. (2013). Supercapacitors : Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102)
- Vinodh, R., Muralee, C. V. V, Guru, V., Kummara, R., & Kim, H. (2020). A review on porous carbon electrode material derived from hypercross- linked polymers for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 32(August), 101831. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101831>
- Viswanathan, B. (2017). Energy Sources. İçinde *Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications* (ss. 315–328). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00013-7>
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41, 797–828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- Wang, Y., Zhang, L., Hou, H., Xu, W., Duan, G., & He, S. (2021). Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes : a review. *Journal of Materials Science*, 56(1), 173–200. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05157-6>

- Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H., & Yang, Y. (2010). Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.002>
- Xu, X., Gao, J., Tian, Q., Zhai, X., & Liu, Y. (2017). Walnut shell derived porous carbon for a symmetric all-solid-state supercapacitor. *Applied Surface Science*, 411, 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.124>
- Yahya, M. A., Mansor, M. H., Amani, W., & Wan, A. (2018). A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product. *Proceedings of the International Conference on Recent Advancements in Science and Technology*, 030023(June).
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T., & Fan, Z. (2014). Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Advanced Energy Materials*. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300816>
- Yumak, T., Yakaboylu, G. A., Oginni, O., Singh, K., Ciftiyurek, E., & Sabolsky, E. M. (2020). Comparison of the electrochemical properties of engineered switchgrass biomass-derived activated carbon-based EDLCs. *Colloids and Surfaces A*, 586(August 2019), 124150. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124150>
- Zequine, C., Ranaweera, C. K., Wang, Z., Dvornic, P. R., Kahol, P. K., Tripathi, P., Srivastava, O. N., Singh, S., & Gupta, B. K. (2017). High-Performance Flexible Supercapacitors obtained via Recycled Jute: Bio-Waste to Energy Storage Approach. *Scientific Reports*, 7, 1174. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01319-w>
- Zhang, J., Gong, L., & Sun, K. (2012). Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(6), 2179–2186. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1639-1>
- Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1–19. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>
- Zhao, S., Wang, C., Chen, M.-M., Wang, J., & Shi, Z.-Q. (2009). Potato starch-based activated carbon spheres as electrode material for electrochemical capacitor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 1256–1260.

<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2009.07.004>

Zhong, C., Yida, D., & Qiao, J. (2015). *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*. June. <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>

Zhou, W., Zhou, K., & Jia, J. (2016). Carbon Materials for Supercapacitors. İçinde *Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors* (Sayı January 2018, ss. 271–315). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26082-2>

http-1: <http://www.tuik.gov.tr/> (Erişim tarihi: 28.10.2021)

http-2: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Nar> (Erişim tarihi: 05.06.2022)

