



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**FARKLI AKTİVASYON AJANLARI KULLANILARAK
ÜRETİLEN AKTİF KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU VE
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

(Doktora Tezi)

Zehra ÖZÇİFÇİ

**Danışman
Doç. Dr. Mustafa EMİRİK**

**II. Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Tuğrul YUMAK**

**RİZE
2024**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında, Doç. Dr. Mustafa EMİRİK danışmanlığında, Zehra ÖZÇİFÇİ tarafından hazırlanan *Farklı Aktivasyon Ajanları Kullanılarak Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Süperkapasitör Uygulamaları* adlı bu tez çalışması, 06/06/2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğuyla başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Ünvanı, Adı SOYADI	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Hakkı Türker AKÇAY	
Üye	: Prof. Dr. Rıza BAYRAK	
Üye	: Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK	
Üye	: Prof. Dr. Mehmet KAYA	
Üye	: Doç. Dr. Mustafa EMİRİK	

ETİK BEYAN

Kimya Doktora Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Farklı Aktivasyon Ajanları Kullanılarak Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Süperkapasitör Uygulamaları” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılabilecek bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

06/06/2024

Zehra ÖZÇİFÇİ

ÖN SÖZ

Çalışmalarım esnasında değerli düşünce ve önerileri ile çalışmalarımnda her türlü olanağı sağlayan, tezimin şekillenmesinde bilgi birikimiyle yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa EMİRİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarım süresince tezimin her aşamasında yardımcı olan, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşmakta hiç tereddüt etmeyen, hayatımın akademik alanındaki katkılarından dolayı ikinci danışmanım değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Tuğrul YUMAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimimin en ümitsiz döneminde gösterdiği sabır ve anlayışı ile doktora sürecimi yeniden şekillendiren, çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, manevi desteğini eksik etmeyen, elindeki imkanların tamamını benimle paylaşan ve aynı zamanda Tez izleme komitemde jüri olarak yer alan değerli hocam Prof. Dr. Hakkı Türker AKÇAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde jüri olarak yer alan konu ile ilgili öneri ve tavsiyeleri ile destek olan kıymetli hocam Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam sürecinde tanıştığım, çalışmalarımın bir kısmında laboratuvarını sonuna kadar açıp desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Ümit DEMİRBAŞ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim yıllarından bu yana dostluğunu ve desteğini hiç eksik etmeyen, her türlü zorlukta yanımda olup moral veren sevgili arkadaşlarım Şafak CAM ve Ayşe DEMİRCİ'ye teşekkür ederim

Beni sonsuz emekleriyle bu günlere getiren, hayatımın her aşamasında maddi manevi destek olup her türlü imkanları sağlayan, en ufak başarımla bile gururlanan, her zaman sevgilerini ve ilgilerini yanımda hissettiğim, bu hayatta sahip olduğum ve olabileceğim en büyük hazinem canım anneme ve babama tüm kalbimle teşekkür ederim.

Zehra ÖZÇİFÇİ

RİZE/2024

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN	II
ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VII
ABSTRACT.....	VIII
KISALTMALAR	IX
TABLolar LİSTESİ.....	X
ŞEKİLLER LİSTESİ	XI
GİRİŞ	1
1. SÜPERKAPASİTÖR	3
1.1. Kapasitör ve Süperkapasitörün Çalışma Prensibi.....	4
1.2. Süperkapasitör Çeşitleri	6
1.2.1. Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörlerde Nanoteknoloji.....	9
1.2.1.1. Elektriksel Çift Tabaka: Nanogözenekler ve Düzlemsel Yüzey	9
1.2.1.2. Nano Gözenekli Karbonların Optimum Kapasitif Yük Depolamasına Ayarlanması	15
1.2.2. Psödokapasitörler.....	20
1.2.2.1. Karbon Nanomalzemelerinde Psödokapasitans: Şarj Depolama Karbon İşlevleri ve Tersinir Hidrojen Elektrosorpsiyonu.....	21
1.2.3. Hibrit Kapasitörler	22
2. SÜPERKAPASİTÖRLERDE KULLANILAN ELEKTROLİTLER	23
2.1. Sulu Elektrolitler.....	23
2.2. Organik Elektrolitler	24
2.3. İyonik Sıvı Elektrolitler (IL).....	25
3. SÜPERKAPASİTÖRLERİN ELEKTROANALİTİK KARAKTERİZASYONU	27
3.1. Döngüsel Voltametri (CV)	27
3.2. Galvanostatik (Sabit Akım) Şarj-Deşarj (GCD)	32
3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	34
4. SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER	38
4.1. Süperkapasitörlerin Enerji Yoğunluğu ve Güç Yoğunluğu	38

4.2. Diğer İlgili Ölçümler: Maliyet, Çevrim Ömrü, Sıcaklık Aralığı, Güvenlik ...	41
5. SÜPERKAPASİTÖRLERİN UYGULAMA ALANLARI.....	43
6. YAPILAN ÇALIŞMALAR	44
6.1. Aktif Karbon Örneklerinin Üretilmesi	44
6.1.1. Karbon köpüklerin aktif karbon kullanımı için hazırlanması	44
6.1.2. Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi.....	45
6.2. Hazırlanan Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	46
6.2.1. Yüzey Alanı (BET) ve Gözenek Boyut Dağılım Analizi.....	46
6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	47
6.2.3. Raman Analizi.....	47
6.2.4. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) Analizi	47
6.2.5. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi	47
6.3. Süperkapasitörler İçin Elektrot Hazırlama	47
6.4. Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	48
6.5. Süperkapasitör Fabrikasyonu ve Testleri	49
7. BULGULAR.....	50
7.1. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Konsantrasyonu ve H_3PO_4 Kimyasal Aktivasyon yönteminin BET Yüzey Alanı ve Gözenekliliğe Etkisi	51
7.1.1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Konsantrasyonunun Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi	53
7.1.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi	53
7.1.1.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizi	55
7.1.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) Analizi	57
7.2. Karbonizasyon Sıcaklıklarının BET Yüzey Alanı ve Gözenekliliğe Etkisi....	59
7.2.1. Karbonizasyon Sıcaklığının Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi.....	62
7.2.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi	62
7.2.1.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizi	63
7.2.1.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektrum (EIS) Analizi	64
7.3. Farklı Aktivasyon Ajanları ile (H_2SO_4 , K_2CO_3 , KOH , ZnCl_2) Aktif Karbon Numunelerinin Hazırlanması.....	65
7.3.1. Farklı Aktivasyon Ajanlarının Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi	69
7.3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizleri	69
7.3.1.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizi	71

7.3.1.3. Elektokimyasal İmpedans Spektrum (EIS) Analizi	74
7.3.2. Süperkapasitör Fabrikasyon Test Ölçüm Analizi.....	76
7.4. Raman Spektroskopisi Sonuçları	77
7.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları.....	80
7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçlarının BET Yüzey Alanı ve Gözenek Gelişimine Etkisi.....	82
8. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	84
KAYNAKÇA	86
EKLER.....	99



Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Kimya

Tez Türü : Doktora Tezi

Danışman : Doç. Dr. Mustafa EMİRİK

Hazırlayan : Zehra ÖZÇİFÇİ

Yıl : 2024

Sayfa Sayısı : 100

ÖZET

FARKLI AKTİVASYON AJANLARI KULLANILARAK ÜRETİLEN AKTİF KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Bu tez çalışmasında elektrik depolama sistemlerinde elektrot olarak kullanılma potansiyeli bulunan aktif karbonlar sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan aktif karbonlar ile üretilen elektrotlar kullanılarak CR2032 kapları içerisinde fabrike edilen süperkapasitörlerin kapasitif performansları ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonlarında, farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve farklı aktivasyon araçları kullanılarak aktif karbon örnekleri üretilmiş ve yapıları Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Raman spektroskopisi, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve X-ışını difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Örneklerin elektrokimyasal performansı üç hücreli elektrot sisteminde dönüşümlü voltametri (CV), sabit akım şarj-deşarj (GCD) ve empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda K_2CO_3 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 ve KOH aktivasyonu ile 800°C 'de üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanları ve 250 mA/g sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla $918 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 1,4 F/g; $1833 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 222,4 F/g; $1597 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 149,9 F/g; $691 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 8,4 F/g; $1125 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 162.2 F/g olarak hesaplanmıştır. En uygun sonucu %10 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak üretilen karbon köpüğün H_3PO_4 aktivasyonu ile 800°C 'de aktifleştirilmesi ile elde edilen aktif karbon örneğinin verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama teknolojileri, Süperkapasitör, Aktif Karbon, Aktivasyon ajanı, Karbon köpük

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Chemistry
Thesis Type : Doctoral Thesis
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa EMİRİK
Author : Zehra ÖZÇİFÇİ
Year : 2024
Pages : 100

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FOAMS WITH VARIOUS ACTIVATION AGENTS FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

In this thesis study, activated carbons that have the potential to be used as electrodes in electricity storage systems were synthesized and their electrochemical properties were investigated. The capacitive performances and electrochemical properties of supercapacitors fabricated in CR2032 containers using electrodes produced with prepared activated carbons were examined. In this context, activated carbon samples were produced at different $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ concentrations, at different carbonization temperatures and using different activation tools, and their structures were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray diffractometer (XRD). It is characterized. The electrochemical performance of the samples was examined using cyclic voltammetry (CV), constant current charge-discharge (GCD) and impedance spectroscopy (EIS) techniques in a three-cell electrode system. In the studies conducted, the surface areas and specific capacitance values of activated carbon samples produced at 800°C with the activation of K_2CO_3 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 and KOH at a constant current density of 250 mA/g were $918 \text{ m}^2/\text{g}$ and 1.4 F/g , $1833 \text{ m}^2/\text{g}$ and 222.4 F/g ; $1597 \text{ m}^2/\text{g}$ and 149.9 F/g ; $691 \text{ m}^2/\text{g}$ and 8.4 F/g ; It was calculated as $1125 \text{ m}^2/\text{g}$ and 162.2 F/g , respectively. It has been observed that the activated carbon sample obtained by activating the carbon foam produced using $10\% \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$ with H_3PO_4 activation at 800°C gave the best results.

Keywords: Energy storage, Supercapacitor, Activated Carbon, Activation agent, Carbon Foam

KISALTMALAR

AC	:	Aktif karbon
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
C	:	Kapasitans
CDC	:	Karbür türevi karbon
CE	:	Karşıt elektrot
C _{sp}	:	Spesifik kapasitans
CV	:	Dönüşümlü voltametri
EDLC	:	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör
EIS	:	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESR	:	Eşdeğer seri direnci
GCD	:	Galvanostatik şarj-deşarj
IL	:	İyonik sıvı
IPH	:	Dahili paralel hibritler
IUPAC	:	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
NE	:	Negatif elektrot
OCP	:	Sıfır akım potansiyeli veya açık devre potansiyeli
OCV	:	Sıfır akım voltajı veya açık devre voltajı
P	:	Güç
PE	:	Pozitif elektrot
RE	:	Referans elektrot
RTIL	:	Oda sıcaklığında iyonik sıvı
SAXS	:	Küçük açılı X-ışını spektroskopisi
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
SSA	:	Spesifik yüzey alanı
V	:	Voltaj
WE	:	Çalışma elektrot
XPS	:	X-ışını fotoelektron spektrometresi
XRD	:	X-ışını difraktometresi

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. Süperkapasitörlerde sulu, organik ve iyonik sıvı elektrolitlerin temel özellikleri	23
Tablo 2. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu ile üretilen Ac'lerin yüzey alanı ve gözenek dağılımı üzerindeki etkileri.....	52
Tablo 3. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonlu aktif karbon numunelerinin GCD'den kapasitif performans özellikleri	56
Tablo 4. Farklı karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon malzemelerinin yüzey alanı ve gözenek dağılımına etkisi (QSDFT).....	60
Tablo 5. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbon numunelerinin GCD'den kapasitif performansı.....	64
Tablo 6. Aktif karbon üretiminde farklı aktivasyon ajanlarının BET yüzey alanı ve gözenek dağılımına etkisi (QSDFT).....	68
Tablo 7. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların Raman Spektrum (I_D/I_G) oranları.....	79
Tablo 8. XPS spektrumunu dekonvolüasyon sonuçları.....	80
Tablo 9. Farklı akım yoğunluklarındaki tüm numuneler için GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans ve ESR değerleri	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Çeşitli enerji depolama cihazları için Ragone grafiği	4
Şekil 2. Süperkapasitörün sınıflandırılması.....	7
Şekil 3. Süperkapasitörlerin çalışma mekanizmalarının şeması.....	8
Şekil 4. Süperkapasitör hücrelerinin şemaları	9
Şekil 5. Karbon malzemelerin CV grafikleri.....	12
Şekil 6. Sabit kapasitansa sahip iki elektrotlu bir süperkapasitörün voltametri eğrisi	29
Şekil 7. Tipik bir süperkapasitörün CV eğrileri.....	30
Şekil 8. Sabit voltaj altında GCD grafiği.....	33
Şekil 9. Nyquist plotlar	35
Şekil 10. Farklı konsantrasyonlarda $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ile hazırlanan karbon köpük numuneleri	45
Şekil 11. Karbonizasyon sonrası elde edilen numune	45
Şekil 12. Karbon köpüklerin H_3PO_4 ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneği.....	46
Şekil 13. Farklı konsantrasyonda kullanılan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ile üretilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	51
Şekil 14. Karbon köpük üretim prosesinde artan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ miktarı ile gözenek boyutu dağılımı (QSDFT)	53
Şekil 15. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların 5 mV/s tarama hızında CV grafiği.....	54
Şekil 16. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonları ile üretilen aktif karbonların farklı tarama hızında CV grafikleri.....	55
Şekil 17. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonları ile üretilen aktif karbonların GCD grafikleri	56
Şekil 18. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonları ile üretilen aktif karbonların Nyquist grafikleri	58
Şekil 19. Farklı karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine etkisi.....	59

Şekil 20. Aktif karbon üretiminde artan karbonizasyon sıcaklığının gözenek boyutu dağılımına etkisi (QSDFT).....	61
Şekil 21. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların CV eğrileri	62
Şekil 22. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların GCD eğrileri	63
Şekil 23. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbon örneklerinin Nyquist grafikleri	65
Şekil 24. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	66
Şekil 25. Aktif karbon üretiminde farklı aktivasyon ajanlarının gözenek boyutu dağılımına etkisi (QSDFT).....	69
Şekil 26. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların Raman spektrumu 78	
Şekil 27. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların C1s spektrumlarının dekonvolüsyonu.....	81
Şekil 28. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların O1s spektrumlarının dekonvolüsyonu.....	82
Şekil 29. Üretilen aktif karbonların farklı ölçeklendirmelerle SEM görüntüleri.....	83
Şekil 30. Farklı Co konsantrasyonları, aktivasyon sıcaklıkları ve farklı aktive edici ajanlarla sentezlenen Ac'lerin CV grafikleri	70
Şekil 31. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların GCD eğrileri	73
Şekil 32. Farklı aktivasyon ajanları kullanılarak üretilen aktif karbonların empedans Nyquist grafikleri	74
Şekil 33. CF-Co10-8-P numunesi için eşdeğer devre modeli.....	75
Şekil 34. Elektrot aktif malzemesi olarak CF-Co10-8-P numunesi kullanılarak fabrike edilen kapasitörün çevrim ömrü	76

GİRİŞ

Modern teknolojinin gelişmesi, küçük ölçekli ve taşınabilir elektronik cihazların kullanımını her geçen gün arttırmakta ve buna bağlı olarak mikro elektrokimyasal sistemler, sensörler, mikro robotlar, vücuda yerleştirilebilir tıbbi cihazlar gibi mikro güç kaynaklarına ve küçük ölçekli enerji depolama cihazlarına olan ihtiyaç artmaktadır (C. Choi et al., 2016; Gao et al., 2021; Kim et al., 2015; Xue et al., 2017; Yun et al., 2018). En popüler enerji depolama cihazlarından biri olan süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj oranları, düşük enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü, yüksek verimliliği nedeniyle pillere kıyasla enerji depolama sistemlerinde büyük ilgi görmektedir (S.-J. Zhang et al., 2022; Zhi et al., 2014).

Süperkapasitörler, bir kapasitör gibi hızlı bir şekilde şarj edilebilir ve boşaltılabilir ancak geleneksel kapasitörlere göre 20-200 kat daha fazla kapasitans sergilerler (Conway, 1999). Günümüzün enerji depolama teknolojileri günlük hayatta sıklıkla kullanılan lityum iyon pillere dayanmaktadır (Guo et al., 2024; Liu et al., 2023). Ancak süperkapasitörler pillere göre nispeten daha fazla şarj/deşarj döngüsüne, daha yüksek güç yoğunluğuna ve daha düşük enerji yoğunluğuna ulaştığı için gelecekte pillerin yerini alabilecek önemli bir alternatif olacağı düşünülmektedir (Deng et al., 2022; A. G. Pandolfo & Hollenkamp, 2006; Wen et al., 2023; Zeng et al., 2024).

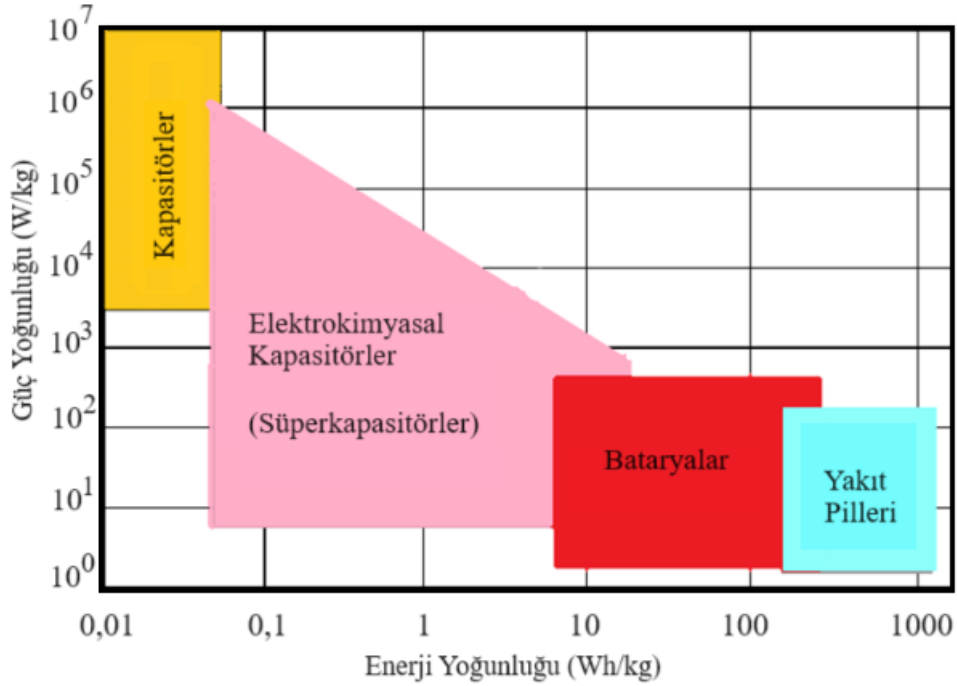
Pillerde olduğu gibi, süperkapasitör uygulamalarında da malzeme maliyeti sınırlayıcı bir faktördür. Bu durum yüksek maliyetli karbon kaynaklarının ve sentez yöntemlerinin kullanımını engellemektedir. Bu nedenle, sürdürülebilir, yüksek gözenekliliğe ve geniş yüzey alanlarına sahip, bol ve uygun maliyetli alternatif karbon bazlı malzemeler, ideal başlangıç malzemesi olarak tercih edilmektedir. Morfolojik nitelikleri, fiziksel ve kimyasal aktivasyon süreçleri yoluyla kolaylıkla ince ayar yapılabilmektedir. Basitçe söylemek gerekirse, optimum kapasitansa sahip süperkapasitörler üretmek, yüksek yüzey alanlı gözenekli karbon malzemelerin kullanılmasını içermektedir (Frackowiak & Béguin, 2001; Kötz & Carlen, 2000). Gözenekli elektrotun yüzey alanı arttıkça elektrot yüzeyinde biriken yük miktarı artar ve bu da kapasitansın artmasını sağlamaktadır.

Karbon malzemelerin ana öncüsü olan fosil yakıtların tükenmesi nedeniyle tanen, selüloz ve sakkaroz gibi doğal ve biyo bazlı moleküllerin önemi her geçen gün artmaktadır. Literatürde sakkaroz (Oyedotun et al., 2019; Subramanian & Viswanathan, 2015; C. Wang et al., 2015), fruktoz (Boyjoo et al., 2017) ve glukoz (Ma et al., 2014) gibi başlangıç hammaddeleri ve uygun kimyasal aktive edici ajanlar kullanılarak hazırlanan aktif karbon materyallerinin homojen ve düşük boyutlu mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğu belirtilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, elektrik depolama sistemlerinde elektrot olarak kullanılma potansiyeli bulunan sukroz bazlı aktif karbonların sentezlenmesi, lityum iyon pillerine alternatif olabilecek yeni süperkapasitörlerin hazırlanması ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılmasıdır. Aynı zamanda hazırlanan aktif karbonlar ile üretilen elektrotlar kullanılarak, CR2032 kapları içerisinde fabrike edilecek süperkapasitörlerin kapasitif performanslarının ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesidir. Literatür incelendiğinde, sukroz bazlı aktif karbonların üretiminde farklı kobalt nitrat konsantrasyonlarının ve farklı aktivasyon sıcaklıklarının birlikte kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır.

1. SÜPERKAPASİTÖR

Ultrakapasitörler olarak bilinen süperkapasitörler, son yıllarda büyük gelişmeler yaşayan elektrik enerjisi depolama teknolojilerinden biridir. Süperkapasitör, elektrot-elektrolit arayüzünde şarj ve deşarj işlemlerinin gerçekleştiği özel bir kapasitör türüdür. Geleneksel kapasitörlerin temel prensipleri süperkapasitörlere de uygulanabilir. Süperkapasitörlerde gözlemlenen enerjinin hızlı depolanması ve iletilmesi, geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldığında oldukça dikkat çekicidir. Süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan yüksek spesifik yüzey alanına sahip elektrotlar ve ince dielektrik ayırıcılar hem yük depolama kapasitesini hem de enerjiyi artırır. Bu nedenle, geleneksel kapasitörler genellikle mF ve μ F aralıklarında değerlendirilirken, süperkapasitörler cihaz başına onlarca, yüzlerce ve hatta binlerce F kadar büyük değerler sağlayabilmektedir. Geleneksel kapasitörlerde olduğu gibi yine de yüksek oranda geri dönüşümlü olarak şarj ve deşarj edilebilirler. Literatürde öne çıkan enerji depolama cihazlarını ve süperkapasitörleri enerji-güç yoğunluğuna göre sınıflandıran Ragone grafiği Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekil 1 incelendiğinde, süperkapasitörler pillere kıyasla daha yüksek güç yoğunluğu ve dielektrik kapasitörlere göre ise daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Görüldüğü üzere enerji-güç spektrumunda süperkapasitörler, piller ve dielektrik kapasitörler arasında yer almaktadır (T. Pandolfo et al., 2013).



Şekil 1. Çeşitli enerji depolama cihazları için Ragone grafiği (Kötz & Carlen, 2000).

Ticari olarak temin edilebilen süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunlukları değerleri sırasıyla 4–5 Wh/kg ve 10–20 kW/kg aralığındadır, ancak yapılan çalışmalar ileride bu rakamların aşılabileceğine işaret etmektedir. Süperkapasitörler pillerden daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olsa da, pillerin sahip olmadığı çok sayıda özelliğe sahiptir; özellikle de neredeyse sonsuz bir kullanım ömrüne sahiptirler. Ayrıca hızlı şarj etme (batarya malzemelerinden farklı olarak), daha geniş bir sıcaklık aralığı, çevre dostu olma, daha iyi güvenlik, daha yüksek güvenilirlik ve bakım gerektirmeyen çalışma özelliklerine de sahiptir (González et al., 2016; Simon & Gogotsi, 2008). Süperkapasitörler, pillerden farklı olarak genellikle deşarj süresi birkaç saniyeden 1 saniyenin altına kadar değişen darbe gücü cihazları olarak görülebilir (Burke, 2000).

1.1. Kapasitör ve Süperkapasitörün Çalışma Prensibi

Kapasitör, yükleri herhangi bir redoks reaksiyonu olmadan elektrostatik alanda depolayan pasif bir cihazdır. Elektrotlar arasına bir voltaj uygulandığında, kapasitör şarj edilir ve negatif yüklerin ve pozitif yüklerin zıt polarizasyon altında elektrotların yüzeyine doğru hareket etmesine neden olmaktadır. Bir kondansatör bir devreye bağlanıp şarj edilirse bir süre potansiyel farkı oluşturur. Bir kapasitörün kapasitansı

(C), her elektrotta bulunan elektrik yükünün (Q), aralarındaki potansiyel farkına (V) oranı olarak tanımlanır; böylece:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Q : Coulomb (C)

V : Volt (V)

C : Farad (F) birimindedir (T. Pandolfo et al., 2013).

Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmasını anlamak için en temel haliyle elektriksel çift tabaka kapasitörlerin çalışma prensibi referans alınmaktadır. Elektrot-elektrolit arayüzündeki polarizasyonda yük ayrımı gözlemlenir ve bu, 1853'te Helmholtz tarafından tanımlanan çift tabaka kapasitansa (C) yol açar:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

Burada;

ϵ_r : Elektrolitin dielektrik sabiti,

ϵ_0 : Vakumun dielektrik sabiti,

A : Elektrotun yüzey alanı

d : Etkili çift tabaka kalınlığı veya yük ayırma mesafesini temsil eder (Simon & Gogotsi, 2008).

Süperkapasitörler düşük enerji yoğunluğuna sahip oldukları için depolanan enerji miktarını artırmak en temel zorluktur. Süperkapasitörlerde depolanan enerjiyi belirlemek için aşağıdaki denklem kullanılır:

$$E = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{CV^2}{3600} \quad (3)$$

Burada;

E : Enerji (Watt-saat),

C : Kapasitans (Farad)

V : Hücre voltajı (Volt)'nı temsil eder.(Simon & Gogotsi, 2020)

Bilindiği gibi güç (P), birim zamandaki enerjinin büyüklüğüdür. Standart bir kapasitör için P hesaplanırken; akım toplayıcıları, elektrot malzemeleri, elektrolitler ve ayırıcılar gibi iç parçalarından kaynaklanan dirençler dikkate alınmaktadır.

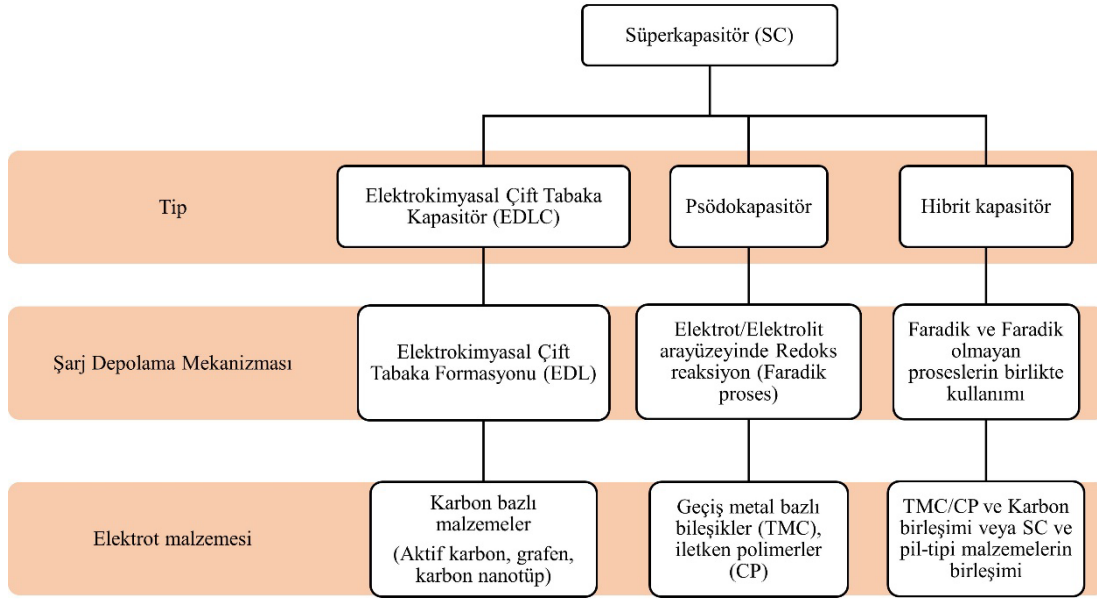
Yukarıda belirtilen parçaların direnci genel olarak toplu olarak belirlenir ve toplu olarak eşdeğer seri direnç (ESR) (Ω) olarak gösterilir. Voltaj (V) düşüşüyle fark edilebilen ESR, deşarjdaki maksimum kapasitör voltajını etkiler ve dolayısıyla kapasitörün maksimum gücünü ve enerjisini kısıtlamaktadır. Kapasitörün gücünün hesaplanması genellikle eşleştirilmiş empedans ile belirlenir; bu, yük direncinin kapasitörün ESR'si ile aynı olduğu varsayılır. Bu nedenle maksimum güç P_{max} , ESR'nin bir fonksiyonudur ve şu şekilde verilir:

$$P_{max} = \frac{V^2}{4 ESR} \quad (4)$$

Bununla birlikte, verimli bir kapasitörün direnci bağlı yüke kıyasla genellikle çok daha düşük olmasına rağmen, üretilen gerçek tepe gücü genellikle P_{max} 'tan düşüktür, ancak yine de nispeten yüksek kabul edilmektedir (T. Pandolfo et al., 2013).

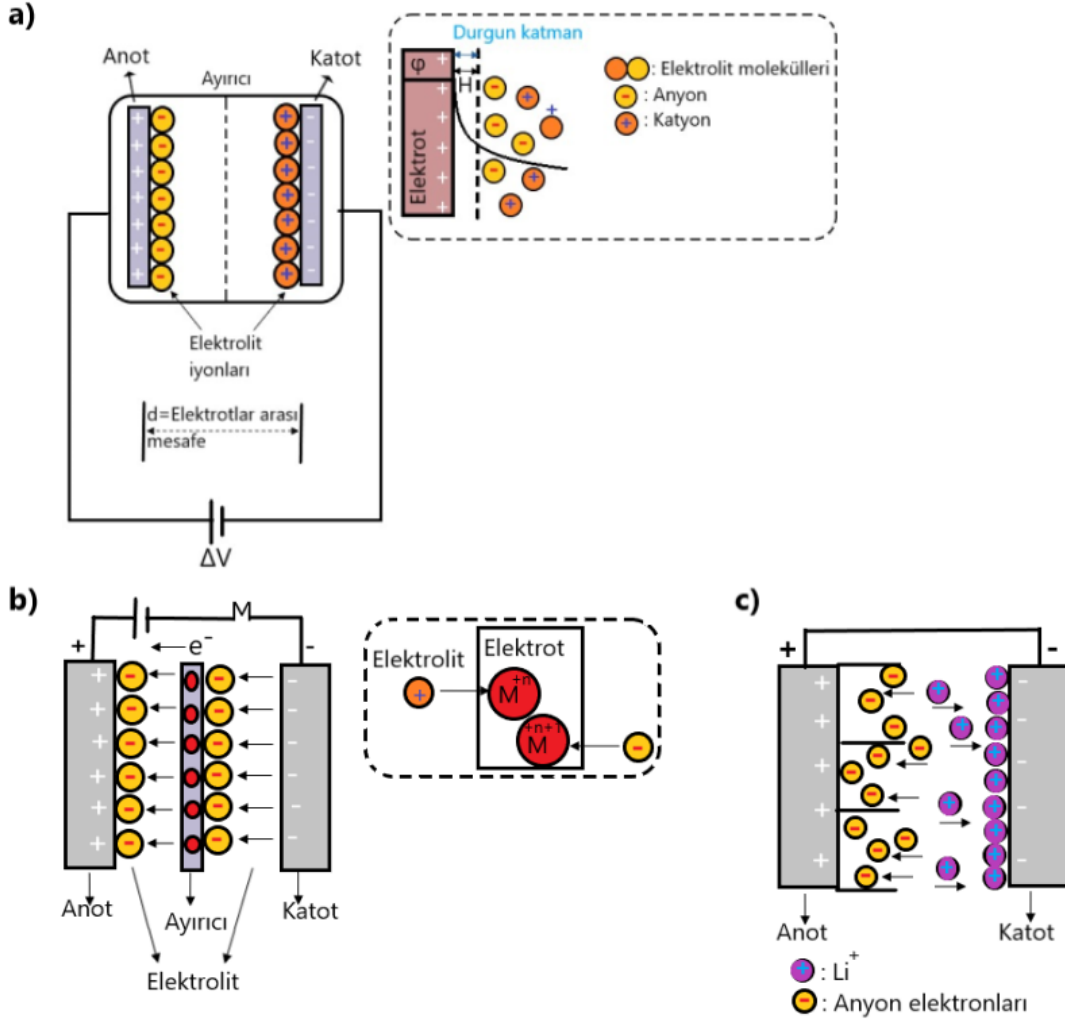
1.2. Süperkapasitör Çeşitleri

Elektrokimyasal kapasitörler için aktif elektrot malzemeleri elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC, Faradik olmayan kapasitörler), psödokapasitörler (Faradik kapasitörler) ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir. Hem Faradik kapasitör hem de Faradik olmayan kapasitörlerin elektrotlarının birlikte kullanımı da yaygın kullanılan bir diğer kapasitör çeşididir ve hibrit kapasitör olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2) (González et al., 2016; R. Berenguer, 2015).



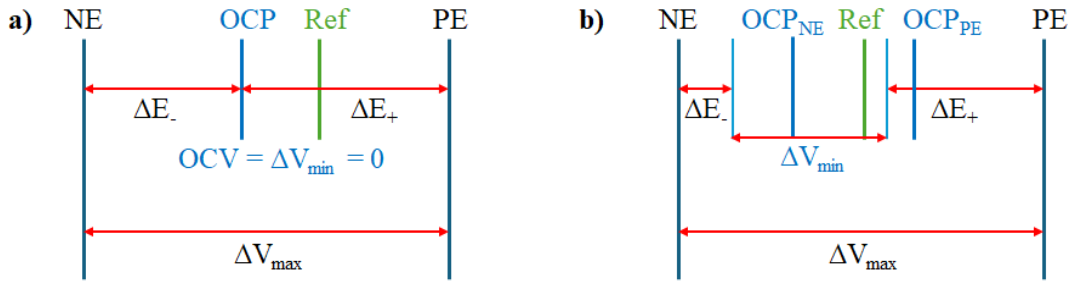
Şekil 2. Süperkapasitörün sınıflandırılması (Czagany et al., 2024)

Bir süperkapasitör hücresi, her biri bir elektrik devresine bağlantı sağlayan bir akım toplayıcı üzerine yapıştırılmış iki elektrottan, elektrotlar arasında bir ayırıcıdan ve bir elektrolitten oluşmaktadır (Şekil 3) (Dutta et al., 2023). Ayırıcı, elektrotlar arasındaki kısa devre oluşmasını önleyerek elektrolit iyonları tarafından iyonik yük aktarımını sağlamaktadır. Böylece, süperkapasitör hücresinin hacminin en aza indirilmesinde rol oynamaktadır. Süperkapasitör hücresinde kullanılan her elektrot ayrı bir kapasitör olarak temsil edilebilir, dolayısıyla her iki elektrot da karakteristik kapasitans değerlerine sahip seri bağlı kapasitörler olarak düşünülebilir. Elektrotlar, yüklendiklerinde elektrik potansiyelindeki değişime göre adlandırılmaktadır. Her iki elektrot da yük oluşturduğu sürece negatif elektrotların potansiyeli azalırken pozitif elektrotun potansiyeli artmaktadır. Negatif elektrot ve pozitif elektrot terimleri, süperkapasitörler için anot ve katot terimlerinden daha sık kullanılmaktadır.



Şekil 3. Süperkapasitörlerin çalışma mekanizmalarının şeması: (a) elektrot yüzeyinde Helmholtz katmanının oluşumunu gösteren EDLC, (b) Elektroaktif malzeme üzerinde meydana gelen redoks reaksiyonunu görüntüleyen psödokapasitörler, (c) Elektrokimyasal döngü sırasında meydana gelen çift yük depolama mekanizmasını gösteren asimetrik/hibrit süperkapasitörler.

Elektrotlar aynı (simetrik hücreler, Şekil 4a) veya farklı (asimetrik hücreler, Şekil 4b) olabilir. Her iki elektrotta aynı malzeme kullanıldığında sıfır akım potansiyeli (denge potansiyeli) aynı olabilir. Aynı olması durumunda sıfır akım potansiyeli 0'dır. Denge potansiyeli, bir malzemenin safsızlığına ve malzemedeki fonksiyonel gruplara bağlıdır. EDLC ve psödokapasitörlerin yük depolama mekanizmaları tamamen farklı olsa da her ikisinde de yük oluşumuyla (yük durumu) potansiyel fark kademeli olarak artmaktadır (Simon et al., 2014).



Şekil 4. Süperkapasitör hücrelerinin şemaları a) simetrik kapasitör hücreler ve b) asimetrik hücrelerdeki voltaj ve potansiyel bozulma.

Burada OCP, asimetrik bir hücredeki negatif, pozitif elektrotların ve simetrik bir hücredeki her iki elektrotun başlangıç potansiyelleri; OCV, sıfır akım voltajı; NE, negatif elektrot; PE, pozitif elektrotlar; Ref, referans elektrodu.

1.2.1. Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörlerde Nanoteknoloji

1.2.1.1. Elektriksel Çift Tabaka: Nanogözenekler ve Düzlemsel Yüzey

Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC'ler)'de enerji depolama, elektrot/elektrolit arayüzünde elektrik yükünün tersinir adsorpsiyon yoluyla elektrostatik olarak birikmesiyle gözlemlenmektedir. Dolayısıyla EDLC'nin kapasitansını belirleyen en önemli faktörlerden biri aktif karbon (Lei et al., 2023), grafen (Miller et al., 2010), karbon nanotüp (Evanoff et al., 2012), karbon fiber gibi kullanılan elektrot malzemelerinin morfolojik (yüzey alanı ve gözeneklilik) yapısıdır. Elektrik çift tabakanın oluşumu ve ayrılması, $\sim 10^{-8}$ saniye gibi çok kısa bir zaman aralığında gerçekleşirken, psödokapasitans için meydana gelen redoks tepkimelerinde 10^{-2} - 10^{-4} saniye civarında gerçekleşir. EDLC'lerin şarj/deşarj süreci, herhangi bir Faradik tepkime olmaksızın yalnızca yüklerin yeniden düzenlenmesini içerdiği için potansiyel değişikliklere anında yanıt verebilmektedir (Shao et al., 2018).

Elektriksel çift tabakayı tanımlamak için çeşitli teoriler önerilmektedir, ancak bunların çoğu düzlemsel elektrotlar için geliştirilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, pratik EDLC'lerde elektrosorpslanan mikrogözenekli karbon malzemeleri kullanılmaktadır ve çift tabakalı arayüzlerde uzaysal yük dağılımını modellemeye yönelik en basit yaklaşım olan Helmholtz modeli ile elektriksel çift katman teorilerinin gelişimi açıklanmaktadır. Katı bir elektronik iletkenin yükü, katıdan d mesafesindeki zıt işaretli iyonlar tarafından nötralize edilir. Bu teori, basit bir paralel plakalı kapasitör

modelinin uygulandığı, katıdan gelen yükleri dengeleyen sert katmanları dikkate almaktadır (Helmholtz, 1853; Qu & Shi, 1998).

Gouy-Chapman veya dağınık model, aynı miktarda zıt iyon yükünün, yüklü bir katıyı çevreleyen bir sıvıda yoğunlaştığını, ancak iyonların yüzeye sıkı bir şekilde bağlanmadığını öne sürmektedir (Chapman, 1913; Gouy, 1910). Çözeltideki iyonlar, karşıt potansiyel tarafından sınırlanıncaya kadar sıvı faz içerisine yayılmaya yönelir. İyonların kinetik enerjisi, dağınık katmanın kalınlığını kısmen belirleyecektir ve dağınık katmandaki iyon konsantrasyonu, Boltzmann dağılımını takip eder. Bu model yüksek yüklü çift katmanlar için başarısız olmuştur. DeneySEL olarak, çift katmanların ölçülen kalınlığı hesaplanandan daha fazladır. Gouy-Chapman modeli gerçekliğe Helmholtz modelinden daha iyi bir yaklaşım getirmektedir ancak yine de sınırlı niceliksel geçerliliği vardır. İyonların elektrot yüzeyine sınırsız bir şekilde yaklaşabilen nokta yükler olduğunu varsaymaktadır.

Stern modeli, elektrot yüzeyinin yakınında spesifik olarak yüzeye adsorbe edilmiş iyonların olabileceğini varsayarak daha ileriye taşıyacak bir görüş sunmaktadır. Bu modele göre iyonlar, kompakt katman adı verilen bir katman içerisinde elektrot tarafından güçlü bir şekilde adsorbe edilmektedir. Kompakt katmanda spesifik olarak adsorbe edilmiş iyonlar (iç Helmholtz düzlemini oluşturan, IHP) ve spesifik olmayan şekilde adsorbe edilmiş iyonlar (dış Helmholtz düzlemini oluşturan, OHP) bulunmaktadır (Stern, 1924). Toplamda, Stern modeli dahili Stern katmanını (IHP ve OHP) ve bir dış dağınık katmanı (Gouy-Chapman katmanı) içermektedir.

Her ne kadar yukarıda bahsedilen modeller elektriksel çift katman için genel olarak kabul edilse de süperkapasitörlerde kullanılan gözenekli elektrotların gerçek davranışına uygulanabilirliği sınırlıdır. Gözenekli ortamda iyon elektrosorpsiyonunun özellikleri, yük depolama sürecini son derece zorlaştırmaktadır ve iyonlara benzer boyuttaki mikrogözeneklerdeki iyonların davranışının tam olarak anlaşılması hala eksiktir. Halen tartışılmakta olan önemli bir sorun, gözenek boyutunun kapasitansı nasıl etkilediğidir. Bu, iyonların gözeneklerde nasıl barındırıldığı, çözülüp çözülmediği (ve eğer öyleyse, ne ölçüde), mikro gözeneklerdeki yüklenme mekanizmasının ne olduğu gibi temel sorularla doğrudan bağlantılıdır. Hem iyon boyutunu hem de gözenek boyutunu belirlemek oldukça önemlidir. İyon boyutu, iyon

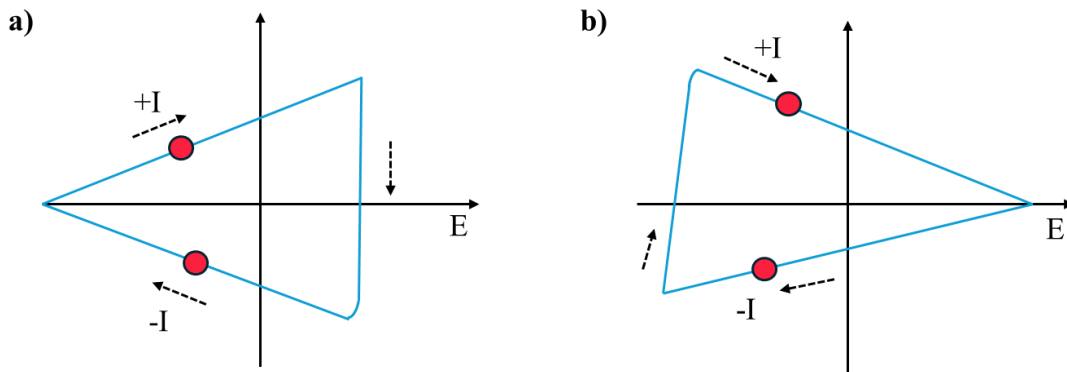
geometrisi, esneklik ve çözülme gibi faktörlere bağlıdır ve bunların tümü niceliksel tahminleri karmaşık hale getirmektedir. Gözenek boyutu büyük ölçüde hesaplama için kullanılan yöntemle bağlıdır ve etkin gözenek boyutu da iyon boyutuna göre hesaplanmalıdır (Stoeckli & Centeno, 2013). Ayrıca gözenek boyutu dağılımı ve dağılımının kapasitans üzerinde etkisi vardır. Eliad ve arkadaşları gözenek boyutu ve iyon boyutu en iyi şekilde eşleştiğinde alansal kapasitans değerinin, $\sim 15 \text{ mF/cm}^2$ 'ye kadar C_{deneysel} değerleri ile maksimum gösterdiğini bulmuştur (Eliad et al., 2001). Araştırmacılar, ayrıca kontrollü gözenekliliğe sahip bir dizi gözenekli karbon kullanıldığında iyonların sulu elektrolitten farklı şekilde elektrosorpslandığını bulmuşlardır; katyonlar hidratlanırken tek değerlikli anyonlar dehidre edilmiştir. Buna karşılık, iki değerlikli sülfat anyonları gözeneklerde hidratlanmıştır. Organik elektrolit TEABF₄/ACN'de, hem karbür türevi karbonlar (CDC'ler) (Chmiola et al., 2006) hem de AC'ler (Vix-Guterl et al., 2005) kullanıldığında, karbonların nanometrealtı gözenek boyutu aralığındaki gözeneklerden oluşması durumunda alansal veya hacimsel kapasitansın önemli ölçüde arttığı öne sürülmüştür. TEABF₄/ACN'nin çözünmüş iyonları 1 nm'den (TEA⁺ için 1,2 nm ve BF₄⁻ için 1,04 nm) daha üstün bir çapa sahip olduğundan, nanometrealtı gözeneklerine erişmek için bunların desolvasyona tabi tutulması gerektiği önerilmiştir (TEA⁺ için tamamen desolvasyon boyutu 0,68 nm ve BF₄⁻ için 0,48 nm) (Chmiola et al., 2006). Dolayısıyla, bu çalışmaların sonuçları sulu elektrolitler için daha önce yapılan çalışmalarla aynı çizgidedir (Eliad et al., 2001). Daha sonraki gelişmeler, solvasyon kılıfının muhtemelen gözeneklerin içindeki iyonlardan tamamen arındırılmadığını ortaya koymuştur (Chmiola et al., 2008). Nanometre altı gözeneklerdeki kapasitans artışını daha da doğrulamak için, çözelti bazlı elektrolitle aynı eğilimi gösteren, farklı gözenekliliğe sahip bir dizi karbonla iyon boyutu 1 nm'nin altında olan solventsiz RTIL'ler kullanılmıştır (Largeot et al., 2008). Bu deneysel bulgular teorik olarak desteklenerek sonuçları açıklamak için çeşitli formüller önerilmiştir (Huang et al., 2008b, 2008a). Özellikle bunlar, mikrogözenekli karbonlar için tel içinde silindir modeli, mezogözenekler için çift silindirik model ve makrogözeneklere uygulanan paralel plakalı Helmholtz modelidir (Feng et al., 2010). Bununla birlikte, gözenek şekli önemli bir faktördür ve mikro gözenekli karbonlarda gözenek şekline en muhtemel yaklaşım silindir değil, desteklenebilen bir yarıktır. Bu da örneğin, aynı en uzun boyuttaki hacimli anyonlara göre düzlemsel NO₃⁻ iyonlarının

tercih edilen stereoselektif elektrosorpsiyonu (Noked et al., 2009) ile desteklenebilmektedir. Bu nedenle daha sonra sandviç kapasitör modeli önerilmiştir (Feng et al., 2010):

$$C_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d_{etki}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{(b - a_0)} \quad (5)$$

Burada ε_r etkin dielektrik geçirgenliği, ε_0 elektrik sabiti, d_{etki} elektronik ve iyonik yükler arasındaki etkili mesafe, b gözenek yarı genişliği ve a_0 iyon yarıçapıdır.

İyon ve gözenek boyutlarının eşleştiğinde, ortalama gözenek boyutunun iyon boyutundan daha küçük hale gelmesine yol açabilmektedir. Bu, Şekil 5'te gösterildiği gibi döngüsel voltamogramların deformasyonundan oluşan bir iyon eleme etkisinin (Eliad et al., 2001) ortaya çıkmasına yol açmaktadır; potansiyel aşırı değerlere çıktıkça akım yavaş yavaş azalmaktadır (Mysyk, Raymundo-Piñero, & Béguin, 2009).



Şekil 5. Karbon malzemelerin CV grafikleri a) katyon ve b) anyon eleme etkileri sergileyen

Akım keskin bir şekilde değil, kademeli olarak düşmektedir; bu da sabit bir gözenek boyutu değerinden ziyade gözenek boyutu dağılımının varlığıyla bağlantılıdır. İki elektrotlu bir hücrede bu tür davranış, hücreye uygulanan maksimum gerilime bağlı olabilir. Örneğin, bazı karbonlar, dar voltaj penceresinde (0-1 V) organik elektrolitlerde oldukça dikdörtgen voltamogramlar göstermektedir ve kapasitif akımdaki bozulma yalnızca daha yüksek voltajda ortaya çıkmaktadır. Yalnızca spesifik yüzey alanı (SSA)'nın iyonla erişilebilen kısmı dikkate alınarak (çıplak TEA⁺

iyonlarının boyutundan (0,68 nm) daha küçük gözeneklerin SSA'sı dikkate alınmaz), erişilebilir bir gözeneklilikte depolanabilen maksimum yükün deneysel olarak ölçülen yük ile hemen hemen örtüştüğü kanıtlanmıştır. Bu nedenle, mikro gözenekli karbon malzemelerinin SSA'sının, dikdörtgen voltammogramlar görüntüleyen kapasitif elektrotlar için hesaplanabilen tipik $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ değerinden daha yüksek alansal kapasitans nedeniyle çalışma hücresi voltajı dahilinde iyonlarla doyurulabileceği hipotezine yol açmıştır (Mysyk, Raymundo-Piñero, & Béguin, 2009; Mysyk, Raymundo-Piñero, Pernak, et al., 2009).

Kapasitansın gözenek boyutuyla ilişkilendirilmesinin, büyük ölçüde seçilen yönteme bağlı olan SSA ve ortalama gözenek boyutu gibi parametrelerin deneysel olarak belirlenmesini gerektirdiği dikkate değerdir. En yaygın olarak kullanılan Brunauer-Emmett-Teller (BET) yönteminin, ultramikro gözenekli karbonlar için (gözenek boyutu 0,7 nm'nin altında) SSA'yı olduğundan düşük gösterebileceği veya karbonlar tercihen büyük mikro gözenekler (gözenek boyutu 1 ila 2 nm arasında) içerdiğinde SSA'yı olduğundan fazla gösterebileceği öne sürülmüştür (Centeno & Stoeckli, 2010; Stoeckli & Centeno, 2012). Mikro gözeneklerin analizi için kullanılan diğer yöntemler (Dubinin-Radushkevich denklemi, Kaneko karşılaştırma grafiği ve daldırma kalorimetresi) (Centeno et al., 2011) sıklıkla BET SSA'dan biraz uzak SSA değerleri sağlamaktadır. Bu yöntemlere dayanarak, alansal kapasitansın gözenek boyutundan bağımsız olarak eninde sonunda sabit olabileceği öne sürülmektedir. Son çalışmalar, ϵ_r 'nin gözenek boyutuyla birlikte arttığını ileri sürmektedir (Garcia-Gomez et al., 2014; Redondo et al., 2015), bu da kapasitansın gözenek boyutuna bağımlılığını azaltabilmektedir (Kondrat et al., 2013). Sonuç olarak, karbonların dokusal özelliklerini değerlendirmek için mevcut yöntemler hala kapasitansın gözenek boyutuna bağımlılığı konusunda kesin bir sonuca varmak için gereken hassasiyetten yoksundur ve bu da alternatif görüşlere yer bırakmaktadır.

Gözenekliliğin değerlendirilmesi, elektrotların hazırlanmasında kullanılan bağlayıcı maddeye göre de değiştirilebilmektedir; N_2 adsorpsiyonu/desorpsiyonu genellikle toz halindeki malzemeler üzerinde yürütülürken elektrokimyasal ölçümler, karbon gözenekliliğinin bir kısmının engellenebildiği bağlayıcı içeren elektrotlar kullanılarak yapılmaktadır (Abbas et al., 2014). Bu nedenle en son çalışmalar karbon monolitlerine dayanmaktadır (García-Gómez et al., 2015). Ayrıca, gözenekler ve

iyonlar arasındaki çok yakın boyut eşleşmesinin, mikro gözenekli karbonlar için, mezo gözenekli muadillerine kıyasla daha güçlü kapasitans azalmasıyla kanıtlandığı gibi, yüksek akım kapasitansı için zararlı da olabilir (Tamai et al., 2003). Bu nedenle optimumun yalnızca maksimum kapasitans açısından değil, aynı zamanda (ve çoğunlukla) yüksek akım yoğunluklarındaki değeri açısından da aranması gerekmektedir. Ayrıca, endüstri öncelikle yüksek hacimsel kapasitans aradığından, çok dar gözeneklerin elektrolite erişilemez olduğu, çok geniş gözeneklerin ise elektrosorpsiyon için kullanılmayan bir miktar gözenek hacmi içerdiği açıkça ortaya çıkmaktadır. Her iki özellik de elektrotların yoğunluğunu azaltır ve dolayısıyla hacim bazlı kapasitans için zararlıdır. Bu nedenle, hacim bazlı performansı en üst düzeye çıkarmak için pratik açıdan gözenek boyutunun ayarlanmasının gerekli olduğuna dair hiçbir şüphe yoktur (Chmiola et al., 2006).

Gözenek boyutunun yanı sıra, gözenek şekli, uzunluğu ve kıvrımlılığı gibi parametrelerin yanı sıra karbon yüzeyinin kimyası (heteroatomlar, kusurlar vb.) kapasitansı etkilediği bilinmektedir. Kolayca kontrol edilemezler ve kapasitif yük depolamayı ne ölçüde etkilediklerinin daha fazla açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. Bu nedenle, nanogözeneklerdeki elektrosorpsiyonun anlaşılması, daha iyi performans gösteren malzemelerin daha rasyonel tasarımı için hala yetersizdir. Yük depolamanın dinamikleri üzerine, özellikle elektrokimyasal kuvars mikrodengesi (EQCM) (Levi et al., 2009, 2013), nükleer manyetik rezonans (NMR) (Griffin et al., 2015) ve küçük açılı X-ışını spektroskopisi kullanılarak yapılan yerinde çalışmalar olmak üzere, pek çok teorik ve deneysel çaba sürdürülmektedir (SAXS) (Boukhalfa et al., 2014; Prehal et al., 2015).

EQCM tekniği, nanogözenekli karbonlardaki iyonik akıların yerinde izlenmesi için son derece yararlı bir araç olarak önerilmiştir (Levi et al., 2009). Şarj durumuyla birlikte elektrotun kütleindeki değişikliklerin doğrudan gravimetrik ölçümüne olanak tanmaktadır. EQCM verilerinin yorumlanması, özellikle çıplak iyonların elektrosorpsiyonu yoluyla şarj durumuna karşılık gelen teorik kütle oluşumunun, elektrokimyasal deneyler sırasında elektrot kütleindeki deneysel değişikliklerle karşılaştırılmasından oluşmaktadır. Özellikle PZC civarındaki karışık iyonik akı gibi olguların gösterilmesine olanak sağlamaktadır. Belirli iyonların çözünmesini potansiyelin bir fonksiyonu olarak değerlendirmek ve yük depolamadan sorumlu

iyonları belirlemek de faydalıdır. En önemlisi, EQCM çalışmaları, şarj işleminin yalnızca karşılık gelen polarizasyon altında karşı iyonların adsorpsiyonundan ziyade gözeneklerdeki iyonların yeniden dağıtılmasından oluştuğunu göstermektedir.

NMR ayrıca yakın zamanda gözeneklerdeki elektrosorpsiyonun incelenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle bir NMR çalışması (Deschamps et al., 2013), TEA^+ iyonlarının intergrafen gözenek boşluğuna karşı BF_4^- iyonlarına göre daha fazla afiniteye sahip olduğu sonucuna varmıştır, ancak bu afinitenin derecesi karbon kökenine bağlıdır. Standart organik elektrolit, $\text{TEA}^+\text{BF}_4^-/\text{ACN}$ ve süperkapasitörler için standart endüstriyel karbon için, yeni bir NMR çalışması, mikro gözenekli karbonlarda tercih edilen yük oluşumu mekanizmasının, negatif polarizasyon altında katyon adsorpsiyonu olduğunu, pozitif polarizasyonun ise daha yüksek potansiyelde iyon değişimi için ilk olarak anyon adsorpsiyon değişimini başlattığını ileri sürmektedir (Griffin et al., 2014). İyon değişimi aynı zamanda yerinde SAXS ölçümleri kullanılarak sulu nötr elektrolitler için iyon dinamiğinin ana özelliği olarak da belirlenmiştir (Prehal et al., 2015).

Sonuç olarak, alıntı yapılan literatürün tümü, nano gözenekli karbonların kapasitif yük depolamaya ayarlanmasının, süper kapasitör teknolojisini ilerletmek için önemli ama karmaşık bir nanoteknoloji görevi olduğunu açıkça göstermektedir.

1.2.1.2. Nano Gözenekli Karbonların Optimum Kapasitif Yük Depolamasına Ayarlanması

Gözenekli karbon malzemelerin sentezi, karbonlu maddenin (fosiller gibi) veya karbon bakımından zengin biyokütlenin inert atmosferde pirolizi ile elde edilen amorf karbon kömür, fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde edilmektedir (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992). Fiziksel aktivasyon, karışık bir inert/oksitleyici atmosfer (CO_2 veya $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ veya Ar) altında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (Molina-Sabio et al., 1996; Rodríguez-Reinoso et al., 1995), oysa kimyasal aktivasyon, alkaliler, karbonatlar, klorürler veya asitler (KOH , K_2CO_3 , H_3PO_4 , ZnCl_2 ...) gibi kimyasallarla önceden karıştırılmış amorf karbonlar üzerinde gerçekleştirilmektedir. Aktivasyon işlemlerinin sonucu, yüksek spesifik SSA'ya sahip karbonlarda gözenekli ağların oluşmasıdır. Aktivasyon işlemleri, istenen gözenek boyutu aralığını sağlayacak şekilde ayarlanabilmektedir: örneğin, fosil kömürlerden

elde edilen karbonlarda gözenek boyutunun ayarlanması için kimyasal aktivasyonun, fiziksel aktivasyondan daha uygun olduğuna inanılmaktadır (Linares-Solano et al., 2012). Bununla birlikte, bu tür bir ayarlama sınırlıdır: kimyasal aktivasyon, neredeyse tamamen çözülmüş organik elektrolit iyonları için bile erişilemeyen önemli ultramikrogözenek hacmine (0,7 nm'nin altındaki gözenekler) yol açmaktadır. Ayrıca, fiziksel aktivasyona kıyasla kimyasal aktivasyonla genellikle daha yüksek SSA değerlerine ulaşılmaktadır. Bu tür karbonlar için, organik elektrolitteki maksimum gravimetrik kapasitans değerleri yaklaşık 200 F/g ve 60 F/cm³'ün biraz üzerindedir (Dobele et al., 2012). Organik bazlı süper kapasitörler için bazı ticari AC'ler, çoğunlukla karbon öncüsü olarak hindistancevizi kabuğu kullanılarak, iyi tekrarlanabilirliğe sahip buhar aktivasyonu kullanılarak üretilmektedir. Fiziksel aktivasyon endüstriyel olarak daha ucuz olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Akademik alanda daha gelişmiş ancak pahalı karbonlar kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. CDC'ler, karbür öncüllerindeki karbon atomlarının çeşitli dağılımının mevcudiyeti nedeniyle gözenek boyutu dağılımı üzerinde yüksek kontrol sağlayan malzemeler olarak övülmektedir. CDC'ler, öncül olarak görev yapan karbürlerden metallerin yüksek sıcaklıkta ekstraksiyonu ile hazırlanır. CDC'ler genellikle diğerlerinin yanı sıra TiC, SiC ve VC'nin yüksek sıcaklıkta klorlanması (Ersoy et al., 2001; Gogotsi et al., 1997) ve vakumda ayrıştırılmasıyla (Cambaz et al., 2006; Jänes et al., 2007) üretilmektedir ve KOH'da 220 F/g ve 126 F/cm³'e ve organik elektrolitte 120 F/g ve 72 F/cm³'e kadar kapasitans değerleri vermektedir.

Kyotani'nin grubu, küresel boşluklardan oluşan elmas benzeri bir çerçeveden oluşan gözenekliliğe sahip FAU (faujasit) zeolit bazlı kalıplanmış karbon geliştirmiştir (Itoi et al., 2011). Bu tür zeolitin gözenek duvarları, üç boyutlu olarak dizilen ve karşılıklı olarak bağlanan 1,2 nm nanogözeneklere dönüştürülmektedir. Bu karbon, son derece düzgün gözenek boyutu dağılımı sergilemektedir, dikkat çekici bir şekilde erişilemeyen ultramikrogözenekleri (kimyasal olarak AC'lerde olduğu gibi) içermez ve yüksek bir BET SSA'ya (3000 m²/g) sahiptir. Bu tür optimum özellikler, organik elektrolitte hem çok yüksek gravimetrik (140–190 F/g) hem de hacimsel (75–83 F/cm³) kapasitansa yol açmaktadır.

Grafen benzeri karbonlar son zamanlarda popüler hale gelmiştir ancak tipik ticari grafen tozları, grafen katmanlarının yeniden istiflenmesinden (örneğin, düşük

SSA ve düşük kapasitans) ve düşük yoğunluktan (yani, düşük hacimsel kapasitans) muzdariptir. Ruoff ve arkadaşları KOH ile kimyasal aktivasyonun, $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'nin üzerinde bir BET SSA'ya ve geniş gözenek boyutu dağılımına (0,6 ila 5 nm arasında) sahip aktifleştirilmiş grafen üretmek için pul pul dökülmüş grafen okside uygulanabileceğini iddia etmiştir. Aktifleştirilmiş grafen, propilen-karbonatla seyreltilmiş iyonik sıvı ile birleştirildiğinde simetrik bir hücrede 140 F/g ve 60 F/cm^3 'lük bir gravimetrik kapasitans sağlamıştır (Zhu et al., 2011). Başka bir çalışmada, kompakt bir şekilde birbirine bağlı grafen nano tabakalarının hazırlanması, 6 M KOH sulu elektrolitte 376 F/cm^3 'e kadar en yüksek hacimsel kapasitansa sahip bir grafen hidrojelini buharlaşma kaynaklı kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Bu tür grafen malzemesi yalnızca $370 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ik bir SSA'ya sahiptir; 800°C 'de ısıtılma işleminden sonra kapasitansının büyük bir kısmını kaybetmiştir ve buna bağlı olarak SSA'da $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar bir artış olmuştur. Bu, yazarların olağanüstü hacimsel kapasitansın çoğunlukla Faradik olmayan kapasitanstan ziyade psödokapasitansa atfedilmesi gerektiğini düşünmelerine yol açmıştır (Tao et al., 2013).

Uçucu olmayan sıvı elektrolit varlığında grafen jel filmlerinin kılcal sıkıştırılmasının, $\sim 1,33 \text{ g/cm}^3$ 'e kadar değişen yoğunlukta ve yaklaşık 200 F/cm^3 'lük maksimum hacimsel kapasitansla yoğun biçimde paketlenmiş gözenekli grafen elektrotlara olanak sağladığı rapor edilmiştir (Yang et al., 2013). Bunu başarmak için, kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen dispersiyonu, uçucu ve uçucu olmayan sıvıların karıştığı bir karışım ile (sonuncusu ayrıca elektrolit görevi görür) değiştirilmiştir ve ardından uçucu sıvı, vakumlu buharlaştırma yoluyla çıkarılmıştır. Grafen ayrıca 120 Hz ac hat filtreleme gibi geleneksel olmayan EDLC uygulamaları için de önerilmiştir (örneğin, akım toplayıcılarda plazmada büyütülen paralel grafen tabakaları (Miller et al., 2010) . Bu durumda asıl değer, kapasitanstan ziyade faz açısıdır. Grafen çalışmasının hala erken geliştirme aşamasında olduğunu, yani sıklıkla iddia edilen olağanüstü performansın, endüstri için yeterli olgunluk seviyesine ulaşmak için hala birden fazla çapraz kontrole ve daha fazla doğrulamaya ihtiyaç duyduğunu belirtmek gerekir.

Mezogözenekli karbonlar, nanotüpler ve karbon küreler gibi diğer açık yüzey karbon nanomateryalleri, daha düşük SSA'ları nedeniyle mikrogözenekli karbonlara göre daha düşük kapasitans değerleri sağlamaktadır, ancak iyon taşınması mikro

gözeneklerde olduğu gibi engellenmediği için yüksek güç talebi için umut verici oldukları gösterilmiştir (McDonough et al., 2012). Orijinal bir yaklaşım, bu tür karbonları iyonik sıvıların ötektik karışımlarıyla kullanmak, çalışma sıcaklık aralığını -50 ila 100°C'ye kadar genişletmektir (Lin et al., 2011). Gözenekli yapı dışında, karbonların yüzey kimyası (fonksiyonel gruplar, kusurlar ve heteroatomlar) aşağıdaki parametreler yoluyla kapasitansa katkıda bulunan önemli bir faktördür:

- 1- Kuantum kapasitans (C_q);
- 2- Elektriksel iletkenlik (direnç ve hız kapasitesi);
- 3- Karbonların elektrolitlerle ıslanabilirliği (yük depolama için mevcut yüzeyin kullanılması);
- 4- Ekstra Faradik (çoğunlukla psödokapasitif) katkı.

Karbonların heteroatomlarla katılanmasının, C_q 'yu, dolayısıyla genel kapasitansı yükseltmenin bir yolu olduğu ileri sürülmektedir (Ji et al., 2014). Örneğin, C_A 'da 6'dan 22 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 'ye bir artış, grafene %2,3 nitrojen katılarak elde edilmiştir (L. Zhang et al., 2012). Son zamanlarda yapılan yeni çalışmalar, nötral sulu elektrolitlerdeki nitrojenle zenginleştirilmiş karbonların, özellikle yüksek akım kapasitansı açısından olağanüstü bir performans gösterdiğini açıklamaktadır.

Bir EDLC kapasitöründe depolanan elektrik enerjisi aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır:

$$E_{SC} = \int_{Q_0}^{Q_t} U dq = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2} QC = \frac{1}{2} CU^2 \quad (6)$$

Enerjinin hesaplanmasında kapasitans ve uygulanan hücre voltajının etkin rol oynadığı bilinse de uygulanan hücre voltajının etkisi çok daha baskındır.

EDLC'ler, herhangi bir elektrokimyasal yük aktarım işlemi olmadan, elektrolit iyonlarının yüksek yüzey alanlı elektrotlara elektrosorpslanması ile çalışan en yaygın süperkapasitör türüdür (Conway, 2013). Aktif malzemelerin yüzeyinde elektrostatik yük birikmesi (şarj olması), harici bir enerji kaynağından gelen bir elektriksel uyarıyla sağlanırken deşarj, enerjinin serbest bırakılmasıyla elektrolit iyonlarının başlangıç durumuna yeniden dönmesi ile ilişkilidir. Tipik bir iki elektrotlu EDLC hücresinde, yükleme (şarj) işlemi negatif elektrot malzemesini aşırı negatif yüke yönlendirerek çözelti tarafındaki elektrot yüzeyinin yakınında katyonların baskınlığını uyararak "elektriksel çift katman" olarak adlandırılan bir yapı oluşturmaktadır. Pozitif elektrotta

ise çözelti tarafında anyonların eş zamanlı üstünlüğü ile elektrotun pozitif olarak yüklendiği zıt bir işlem meydana gelmektedir.

EDLC’lerde elektrot olarak kullanılan yüksek spesifik yüzey alanlı (SSA) aktif malzemenin yüzey atomları ve elektrolit iyonları (genellikle 1 nm’nin altında) arasındaki çok küçük yük ayrımı sayesinde 100 F/g gibi yüksek kapasitans değerlerine ulaşmak mümkündür. İlk olarak Helmholtz tarafından önerilen paralel plakalı kapasitör modeliyle yaklaşık olarak ölçülmüştür (Denklem 7) (Helmholtz, 1879).

$$C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (7)$$

ϵ_0 : elektrik sabiti,

ϵ_r : etkin dielektrik geçirgenliği,

A : Spesifik yüzey alanı ve

d: elektrot ve iyonik yükler arasındaki mesafe

EDLC elektrotları olarak çeşitli karbon nanomalzemeler özellikle, aktif karbon (Itoi et al., 2011), küresel karbon (McDonough et al., 2012), grafen (X. Zhang et al., 2014) ve diğerleri araştırılmıştır, ancak mikro gözenekli karbonlar, makul maliyetleri, yaygın bulunabilirlikleri ve en uygun dokusal özellikleri nedeniyle tercih edilen malzeme olmaya devam etmektedir. 2 nm’den daha dar gözeneklere sahip karbonlar (IUPAC isimlendirmesine göre mikro gözenekli karbonlar) genellikle çeşitli karbon nanomalzemeler arasında en yüksek SSA’yı (>1000 m²/g) sağlamaktadır ve geleneksel süperkapasitör uygulamaları için en uygun Faradik olmayan malzemelerdir (Shi, 1996) .

Süperkapasitör malzemelerinin başka bir türü, yük oluşumunun potansiyel farkla orantılı olduğu yüzey veya yüzeye yakın hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları sergileyen inorganik malzemeler olan psödokapasitif malzemelerdir (Conway et al., 1997).

1.2.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitif malzemeler niteliksel olarak EDLC malzemeleriyle karşılaştırılabilir bir elektrokimyasal tepki sergilemektedir, ancak bundan sorumlu olan mekanizma doğası gereği farklıdır. EDLC malzemelerinde yük, yüksek yüzeyli bir malzemeye elektrosorpslanırken, burada yük depolama mekanizması esasen Faradiktir. Pillere benzer şekilde, psödokapasitif malzemeler redoks reaksiyonlarına uğrar, ancak bunlar çok hızlıdır, geri dönüşümlüdür ve genel olarak malzemenin büyük kısmında değil yüzeyde meydana geldikleri varsayılır. Sonuç olarak, çift tabaka boyunca bir yük geçişi olmasına rağmen, dq/dU türevi tüm potansiyel pencerede sabittir ve her iki parametre arasındaki neden kapasitanstır (Conway, 2013) (Denklem 10).

Saf bir elektrostatik kapasitif prosese genel olarak atfedilen değerler onlarca $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ aralığındadır, oysa psödokapasitif yük transferi bir veya iki büyüklük mertebesinde daha yüksek değerler verebilir (Conway, 2013). Bu nedenle, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu arttırmak için en çok kullanılan stratejilerden biri, hem elektrotlardan birinin tek aktif malzemesi olarak hem de AC gibi saf bir EDLC malzemesi ile kombinasyon halinde psödokapasitif malzemelerin kullanılmasıdır. Bununla birlikte, psödokapasitörlerin gerçek anlamda uygulanması için hala aşılması gereken bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Elektrostatik bir prosesle karşılaştırıldığında kimyasal reaksiyonların daha yavaş kinetiği nedeniyle EDLC malzemelerine göre daha düşük güç yoğunluğu değerlerine sahiptirler ve ayrıca bu redoks reaksiyonlarının bir sonucu olarak çevrim sırasındaki çevrilmenebilirlik veya stabilite çok daha zayıftır. Hem pozitif hem de negatif polarizasyon altında OCP potansiyeli ile elektrolit parçalanma potansiyeli arasında sıklıkla benzer bir elektrokimyasal potansiyel farkına sahip olan karbon malzemelerin aksine, psödokapasitif malzemeler genellikle yalnızca OCP potansiyelinin bir tarafındaki sınırlı çalışma potansiyeli farkında çalışmaktadır. Çoğu durumda, psödokapasitif bir malzeme, Faradik olmayan sistemlerle rekabet edebilecek hücre voltajına sahip asimetrik bir elektrot konfigürasyonu sağlamak için zıt polarizasyon altında çalışan başka bir (psödo) kapasitif malzeme ile bağlanmayı gerektirmektedir (Brousse & Bélanger, 2003) .

1.2.2.1. Karbon Nanomalzemelerinde Psödokapasitans: Şarj Depolama Karbon İşlevleri ve Tersinir Hidrojen Elektrosorpsiyonu

Nano gözenekli karbonların sulu ortamda yük depolama kapasitesi, ilave Faradik katkısıyla artırılabilir. Özellikle, sentez ve depolama sırasında karbon malzemelerin yüzeyinde oluşan veya kasıtlı olarak eklenen oksijen ve azot içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle tersinir hidrojen adsorpsiyonu ve ilave psödokapasitans yoluyla artırılabilir. Örneğin, karbon yüzeyinde sıklıkla ortaya çıkan hidrokinon/benzokinon grubu ve OCP potansiyeline yakın asidik ortamda kullanılarak elektrokimyasal aktivite göstermektedir (Roldán et al., 2011). Azot, karbon yüzeyinin amoksidasyonu veya melamin gibi azot açısından zengin başlangıç maddelerinin pirolizi/fiziksel aktivasyonu yoluyla dahil edilebilir (Hulicova et al., 2005; Jurewicz et al., 2008). Düzlem içi azot atomları kuantum kapasitansını artırırken, pridin halkasının kenarında bulunan azot, bir redoks tepkimesi yoluyla asidik ortamda hidrojeni kabul edebilir/salındırabilir (Lota et al., 2007). Faradik katkıya ek olarak azot, asidik simetrik hücrelerin pratik çalışma voltajı aralığının 1,2 V'a kadar genişletilmesine de olanak tanımaktadır. İlginç bir örnek, azotça zengin akrilonitril karbon bazlı zeolit'e katkılандırıldığında 1 M H₂SO₄'te 300 F/g'nin üzerinde kapasitans değeri sergilemiştir (Ania et al., 2007). Bir başka örnek ise deniz yosunları gibi doğada bol miktarda bulunan, piroliz edilebilen, gözeneklilik üreten ve gerekmediğinde aktivasyon aşaması atlanabilirken yüzey işlevselliğini koruyan malzemeler tarafından sağlanmaktadır (Bichat et al., 2010). Türetilmiş karbonlar, kinon/hidrokinon dönüşümünde ve piron gruplarında hidrojenin eklenmesi/çıkarılması nedeniyle orta düzeyde SSA'da (yaklaşık 500 m²/g) yaklaşık 200 F/g'lık yüksek kapasitans değerleri göstermiştir. Ancak üretilen karbonların tekrar üretilebilirliği, sabit olmayan başlangıç malzemelerinin bileşimine de bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerinin değişiminde etkin rol oynamaktadır.

Ek olarak Faradik katkı, negatif elektrotların yüzeyinde oluşan atomik (yeni oluşan) hidrojenin tersinir adsorpsiyonu ile de artırılabilir (Fang et al., 2006). Negatif polarizasyon altında suyun indirgenmesi, negatif karbon elektrotun gözeneklerinde zayıf bir şekilde kimyasal olarak emilen atomik hidrojen üretir. Nötral sulu elektrolitlerde bu olay negatif elektrotta OH⁻ iyonlarının fazlalığına yol açar ve Nerst denkleminde göre suyun indirgenme potansiyelinin daha düşük değerlerde

olmasına neden olmaktadır (Jurewicz et al., 2004). Bu durum, kullanılabilir hücre voltajının 1,6 V'a kadar artmasına ve bazen su stabilitesinin termodinamik sınırının (1,23 V) üzerinde daha yüksek değerlere yol açmaktadır. Tersinir hidrojen depolaması, pozitif elektrot olarak pil tipi (Niu et al., 2006) veya psödokapasitif (Khomenko et al., 2006) malzeme kullanan sulu asimetrik sistemlerde de meydana gelmektedir. Böylece sulu sistemlerde yaklaşık 2 V'ta stabil olarak çalışılabilmektedir. Nötr sulu elektrolitlere sahip hem simetrik hem de asimetrik hücrelerde, negatif elektrottaki yük depolaması, elektrosorpsiyon ve hidrojen depolamasının birleşiminin katkısıdır.

1.2.3. Hibrit Kapasitörler

Süperkapasitör hücrelerden bir diğeri hibrit kapasitörlerdir. Tek bir hücrede Faradik olmayan ve Faradik pil tipi elektrotların birleşimi sonucu simetrik hibritler (ISH'ler) ve asimetrik hibritler (IPH'ler) olarak sınıflandırılabilirler (Cericola & Kötz, 2012). Sabit akım deşarjı altında bir ISH'de elektrotlardan biri, yalnızca pil tipi bir elektrot özelliği gösterir ve sabit potansiyelde kusursuz olarak çalışmaktadır. Diğeri ise bir süperkapasitöre özgü eğimli doğrusal potansiyel profili sergileyen kapasitif bir elektrottur. Belirgin bir şekilde, bir IPH, her elektrotun bir parçası olarak pil ve kapasitif malzemeleri içermektedir; yüksek kapasiteli pil malzemelerinin kullanımı sayesinde düşük akımda daha yüksek enerji sağlar, ancak aynı zamanda pil malzemeleri arızalandığında Faradik olmayan malzemeler aracılığıyla yüksek akımda çalışabilmektedir (Cericola et al., 2011).

Asimetrik bir sistemdeki her elektrotun çalışma potansiyeli aralığı, ilgili elektrot işlemleri ve hücrenin voltaj limitleriyle belirlenmektedir (örnek olarak Li-iyon kapasitör verilmiştir; diğer asimetrik sistem türleri için ΔE_- , ΔE_+ farklıdır). Asimetrik konfigürasyonlar; farklı kapasitans değerlerine sahip iki Faradik olmayan elektrot, kapasitif ve psödokapasitif elektrotlar, kapasitif ve pil tipi elektrotlar, her biri hem kapasitif hem de pil tipi işlemleri içeren iki kompozit elektrot vb. kombinasyonları içeren çeşitli tiplerde olabilmektedir (Lu M et al., 2013). Asimetrik hücreler genellikle simetrik hücrelere göre daha yüksek enerji sağlayacak şekilde tasarlanmıştır (Pell & Conway, 2004). Bazı hibrit sistemler günümüzde ticari olarak mevcuttur (örneğin, LIC'ler olarak da adlandırılan lityum-iyon kapasitörler).

2. SÜPERKAPASİTÖRLERDE KULLANILAN ELEKTROLİTLER

Süperkapasitörler için elektrolitler sulu, organik ve iyonik sıvılar (IL) olmak üzere üçe ayrılabilir.

Elektrokimyasal çalışma voltajı, elektrolitin stabilitesine bağlıdır ve süperkapasitörlerin hem spesifik güç hem de enerji yoğunluklarının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Süperkapasitörler ilk kullanılmaya başlandığında sulu elektrolitler tercih edilmesine rağmen son yıllarda daha yüksek spesifik enerji ihtiyacını karşıladığı için organik elektrolitlere ve IL'lere rağbet artmıştır (T. Pandolfo et al., 2013). Süperkapasitörlerde kullanılan en yaygın elektrolitlerin temel özellikleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Süperkapasitörlerde sulu, organik ve iyonik sıvı elektrolitlerin temel özellikleri

	Sulu	Organik	İyonik Sıvı
Çalışma Voltajı , V	0,7 – 1,0	2,7	3-5
Max. Kapasitans, F/g (F/cm ³)	≤ 300 (120 – 160) ^a ~ 1000 (>1000) ^b	≤ 200 (60 – 80)	≤ 100 – 120 (< 60)
Sıcaklık aralığı, °C	Oda sıcaklığı	-45 + 60	0 + 100 -50 + 100 ^e
Elektriksel iletkenlik, mS/cm	400 – 800 ^c 100 – 200 ^d	10 – 60	10 – 20

^a Karbon malzemeli çift tabaka kapasitans

^b Elektroaktif malzemeli psödokapasitans

^c Asidik ve bazik elektrolitler

^d Nötral sulu elektrolitler

^e İyonik sıvıların karışımı (Lin et al., 2011)

2.1. Sulu Elektrolitler

Sulu elektrolitler, IL ve organik elektrolitlerle kıyaslandığında daha yüksek iletkenlik değerleri gösterdiği belirlenmiştir (örn. oda sıcaklığında 1 M H₂SO₄ için 0,8 S/cm²). İletkenlik değerinin yüksek olması, süperkapasitörlerde verimli güç dağıtımını yapmak için önemli rol oynayan ESR'yi azaltmayı sağlamaktadır. Aynı zamanda, elektrolit seçiminde elektrokimyasal pencere ve korozyon davranışı da gözönünde bulundurulmuştur (Zhong et al., 2015).

Genellikle sulu elektrolitler asidik, nötr ve alkali olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılan elektrolitler sırasıyla sülfürk asit (1 M H₂SO₄), sodyum sülfat (1 M Na₂SO₄) ve potasyum hidroksit (6 M KOH)'dir.

Suyun ayrışmasından kaynaklanan dar elektrokimyasal pencere, sulu elektrolitlerin en belirgin dezavantajıdır. Sıfır akım potansiyeli ile denge potansiyeli aynı ise sulu bazik veya sulu asidik elektrolitlerin pratikte 1 V olan çalışma voltajı, maksimum 1,23 V (termodinamik su stabilite penceresi) ile sınırlanabilir. 1,23 V civarında su ayrışır ve pozitif elektrotta oksijen oluşum reaksiyonu meydana gelmektedir, bu da elektrotların deformasyonuna neden olabilir. Dolayısıyla, cihazın performansını ve güvenliğini olumsuz yönde etkileyen bir unsurdur. Elektrotların deformasyonunu önlemek için sulu elektrolit içeren süperkapasitör cihazları genellikle 1 V gerilime kadar çalıştırılmaktadır. Nötr sulu elektrolitler, laboratuvar çalışmalarına göre 1,6–2,2 V gibi daha yüksek çalışma voltajı sağlayabilir (Abbas et al., 2015). Ek olarak, sulu elektrolit içeren süperkapasitörlerin çalışma sıcaklık aralığı suyun kaynama ve donma noktaları arasında bulunmalıdır (Zhong et al., 2015).

2.2. Organik Elektrolitler

Süperkapasitörlerde organik elektrolitlerin kullanılması temel olarak daha yüksek çalışma voltajlarından veya bir diğer deyişle bu tür elektrolit çözeltilerinin bozunma sınırlarından kaynaklanmaktadır.

Çok sayıda organik elektrolitler (asetonitril veya propilen karbonat içinde çözülmüş 1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat veya trietilmetilamonyum tetrafloroborat) bulunmaktadır. Örneğin tetraalkilamonyum tuzları nispeten yüksek iletkenlikleri ve organik çözücülerdeki iyi çözünürlükleri nedeniyle asimetrik konfigürasyonda 2,7 V'luk hücre voltajına çıkabilir (UE, 2007). Bu tür tuzların kullanılması, beklenmedik aşırı şarj durumunda süperkapasitör katodu üzerinde alkali metal kaplama olasılığını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu avantajlara rağmen, elektrokimyasal hücre oluşumu için inert atmosferde, hücre geri dönüşümü veya arızası nedeniyle çevre kirliliği, yangınlık ve yüksek maliyet gibi nedenlerden ötürü organik elektrolitler dezavantajlar sergilemektedir (Béguin et al., 2014). Ayrıca kuru olmaları gerekir, aksi takdirde şarjın tetiklediği hidrojen ve oksijen oluşumu görülebilir. Bunu takiben kendi kendine deşarja neden olan rekombinasyon mekik reaksiyonları da gözlemlenebilir. Bunlara ek olarak, tipik olarak negatif elektrottan başlayan yoğun aşırı şarj durumunda da bozunabilirler (Conway, 1999). Sulu elektrolitlerin ise işlenmesi kolay, çevre dostu, yangıcı olmayan ve düşük maliyetlidir.

Ancak mevcut endüstriyel ortamı belirleyen ana faktör enerji yoğunluğudur. Bütün bu özellikler dışında en önemli husus enerji yoğunluğudur. Bu nedenle organik elektrolitler Denklem (1)'e göre daha yüksek enerji yoğunluğu sağladıklarından endüstride ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ticari süperkapasitörlerde spiro yapılı kuaterner amonyum tuzları bazlı organik elektrolitler kullanılmaya başlanmıştır (Ruan & Zuo, 2015). Daha yüksek voltaj ve daha yüksek sıcaklık direnci gösterirler ve bazıları tetraalkilamonyum tuzları bazlı elektrolitlere kıyasla daha yüksek kapasitans değerleri göstermektedir.

2.3. İyonik Sıvı Elektrolitler (IL)

İyonik sıvılar (IL'ler, oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar olarak da adlandırılır), sadece iyonlardan (anyonlar ve katyonlar) oluşan ve erime noktaları 100 °C'nin altında olan tuzlar olarak ifade edilir. IL'ler bileşimlerine göre aprotik (lityum piller ve süper kapasitörler için uygundur), protik (yakıt hücreleri için uygun) ve zwitteriyonik (iyonik sıvı bazlı membranlar için uygundur) olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir (Zhong et al., 2015). IL'lerin stabilize voltaj penceresi yalnızca iyonların elektrokimyasal stabilitesinden etkilenir. Katyon ve anyonların doğru seçilmesi durumunda yüksek voltaj süperkapasitörlerinin tasarlanması mümkün hale gelmektedir. Günümüzde piyasada voltaj penceresi 3 V ve kapasitans değeri 1000 F olan ticari ürünler bulunabilmektedir (Tsuda & Hussey, 2007). Bununla birlikte oda sıcaklığında IL'lerin iyonik iletkenliği oldukça düşük olduğu için genellikle daha yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadır. Genellikle, süperkapasitör çalışma sıcaklıklarında (-30 °C ile +60 °C aralıklarında), IL'lerin iyonik iletkenlikleri yetersiz olduğu için süperkapasitör cihazlarının ihtiyaçlarını karşılayamaz. Ancak çok sayıda katyon ve anyon kombinasyonunun varlığı, oda sıcaklığında 40 mS/cm iyonik iletkenlik ve >4 V voltaj penceresi gösteren bir IL elektroliti elde etmeyi mümkün kılmaktadır (Simon & Gogotsi, 2008). 2,7 V'un üzerinde bir çalışma voltajına sahip, solvent içermeyen oda sıcaklığında IL elektrolitler de önerilmiştir (N. Choi et al., 2012). Fakat, bu elektrolitler aktif karbon (AC) elektrotlar için pahalı bir kurutma işlemi gerektirir, düşük iç elektrik iletkenliğine sahiptir ve mikro gözenekli karbonlarla zayıf uyumluluğa sahiptir (hacimli organik iyonlar, mikro gözenekli yüzeye erişimde zorluk çeker). IL tabanlı sistemlerin enerji yoğunluğu, SSA'ya erişimin düşük olması

nedeniyle kapasitansın artmasını olumsuz etkilemektedir. Ancak süperkapasitörlerin genel çalışma sıcaklık aralığının üzerine çıkarmak için kullanılabilir (Lin et al., 2011). Dahili hibritler, etilen karbonat ve dietil karbonat, 1,0 M LiPF₆ içindeki lityum heksaflorofosfat çözeltisi gibi genel metal iyon pil elektrolitlerini kullanır.



3. SÜPERKAPASİTÖRLERİN ELEKTROANALİTİK KARAKTERİZASYONU

3.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), süperkapasitör araştırmalarında yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. CV, potansiyel farkı sabit bir potansiyel (voltaj) tarama hızıyla doğrusal olarak artırıldığında/azaltıldığında bir elektrokimyasal hücreden akan akımın kaydedilmesinden oluşmaktadır. Potansiyel farkı artan ve azalan bir çift taramaya "döngü" adı verilir. Daha da önemlisi CV, iki elektrotlu ve üç elektrotlu hücre konfigürasyonları kullanılarak çalıştırılabilmektedir.

İki elektrotlu konfigürasyon, bir süperkapasitör cihazının laboratuvar prototipidir; burada voltaj tarama hızı elektrotlar arasında ayarlanır, ancak her elektrottaki potansiyel farkının büyümesi/bozulması kontrol edilemez ve ilgili elektrot işlemleri tarafından yönetilmektedir. Örneğin, Faradik olmayan iki elektrot içeren bir konfigürasyonda potansiyel farklar, Denklem (8)'e göre elektrotların kapasitansı ve kütleleri tarafından belirlenmektedir.

$$C_{g,+(-)} = Q/m_{+(-)} \Delta E_{+(-)} \quad (8)$$

Süperkapasitörlerin ideal döngüsel voltammogramları Denklem (9) temel alınarak kolayca çıkarılabilir.

$$C_{+(-)} = Q/\Delta E_{+(-)} \quad (9)$$

İki elektrotlu bir süper kapasitör için yazılabilir (Denklem 10):

$$c = \frac{dQ}{dU} = i \frac{dt}{dU} = \frac{i}{v} \quad (10)$$

c : diferansiyel kapasitans,

i : anlık akım,

dt : gerilim değişimine karşılık gelen süre,

dU ve $v = dU/dt$ tarama (tarama) hızıdır.

Dolayısıyla, eğer kapasitans ΔU boyunca sabitse, voltammogram i - t grafiğinde kapasitansa bağlı olarak sabit bir $i = \pm I$ değeri ile sadece düz bir çizgi sunacaktır (Şekil 6a, Denklem (10)). En yaygın temsil, dikdörtgen bir grafiğe yol açan bir akım (kapasitans)-voltaj grafiğidir (Şekil 6b).

İntegral kapasitans şu şekilde tanımlanabilir (Denklem 11):

$$C = \frac{Q}{\Delta U} = \int i \frac{dt}{\Delta U} = \frac{I}{v} \quad (11)$$

$\int i dt$: ΔU üzerinde biriken yük olarak tanımlanabilir. Gravimetrik olarak hücre kapasitansı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir (Denklem 12):

$$C_g = \frac{C}{m_+ + m_-} = \int \frac{i dt}{\Delta U(m_+ + m_-)} \quad (12)$$

Elektrot başına ortalama kapasitans Denklem (13)'e göre düzenlenerek hesaplanabilir (Denklem 9):

$$C_g = C_{g,e}/4 \quad (13)$$

Tek bir elektrotun ($C_{g,e}$) kapasitansını değerlendirmek için, pozitif ve negatif elektrotların gravimetrik kapasitanslarının eşit olduğu varsayılmaktadır.

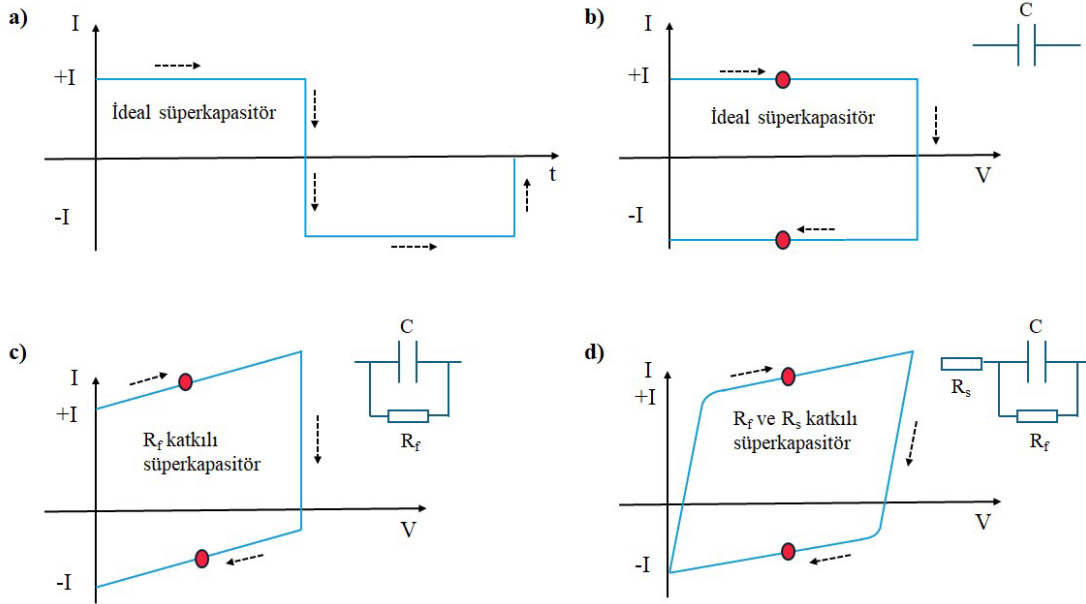
$$C_{g,e} = 4 C_g = 4 \int \frac{i dt}{\Delta U(m_+ + m_-)} = 4 \frac{I}{v (m_+ + m_-)} \quad (14)$$

Eşit kütleli elektrotlar için $m_+ = m_- = m_e$ kabul edilir ve yeniden düzenlenirse :

$$C_{g,e} = 2 \frac{I}{v m_e} \quad (15)$$

I : çalışma süresi boyunca ortalama akımdır.

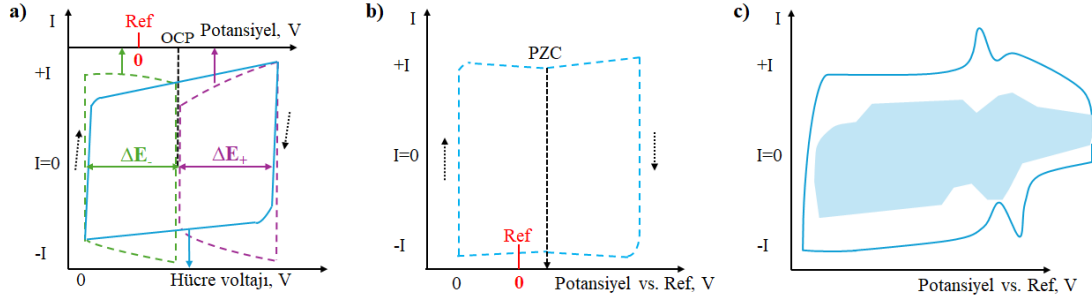
Gerçek bir süperkapasitör hücresi ideal CV şeklinden sapma göstermektedir. Şekil 6c, bir süperkapasitör hücresinde kaçak direnç (R_f) olduğunda CV grafiğinin deformasyonunu göstermektedir. R_f , kapasitör hücresine paralel bağlanır. Gerçek bir süperkapasitör, R_f 'nin yanı sıra, şarj vedeşarjın başlangıcında voltametri eğrilerinde bir miktar bozulmaya yol açan bir seri direnç olan R_s 'yi de içermektedir (Şekil 6d). Bu bozulma, özellikle direncin CV eğrilerinin şekline katkısının göz ardı edilemeyecek düzeyde olduğu yüksek tarama hızlarında, kapasitansın kesin olarak belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle CV, kapasitans değerlerini yalnızca yaklaşık olarak bilmek için kullanılabilir.



Şekil 6. Sabit kapasitansa sahip iki elektrotlu bir süperkapasitörün voltametri eğrisi
 a) I-t grafiği, b) I-V grafiği, c) seri dirençli bir süperkapasitörün I-V grafiği ve d)
 seri ve kaçak dirençli bir süperkapasitörün I-V grafiği

Gerçek cihazlardan farklı olarak, laboratuvar uygulamasında, iki elektrot arasına referans elektrot eklemek genellikle avantaj sağlamaktadır. Referans elektrot, çalışma elektrodun potansiyel değişimini izlemek için isteğe bağlı olarak tercih edilmektedir. İki elektrot hücresinin tipik bir voltamogramı, Şekil 7a'da yeniden oluşturulmuş olup, sabit bir potansiyel değerine (x eksenindeki en üst değer) sahip bir referans elektrot kullanılarak her bir elektrotun potansiyel değişimi hakkında ek bilgilerin elde edilebileceğini göstermektedir. Bu nedenle, her ayrı elektrotun

kapasitansı elektrot başına ortalama kapasitans yerine Denklem 3'e göre hesaplanabilir.



Şekil 7. Tipik bir süperkapasitörün CV eğrileri a) İki elektrotlu bir süperkapasitörün CV grafiği b) herhangi bir psödokapasitif aktivite olmaksızın üç elektrotlu bir konfigürasyonda izole edilmiş bir malzemenin CV grafiği c) Difüzyon sınırlamasını içeren kapasitif katkının (doldurulmuş alan) genel şarj birikiminden ayrılması.

PZC : Sıfır yük noktası,

Ref : Referans elektrodun potansiyeli,

OCP : Her iki elektrotta da aynı malzeme bulunan simetrik iki elektrotlu bir hücredeki elektrotların sıfır akım potansiyeli (ideal olarak sabit),

ΔE_+ , ΔE_- : İki elektrotlu bir hücrede sırasıyla negatif ve pozitif elektrotların çalışma potansiyeli aralıkları.

Üç elektrotlu kurulum, izole edilmiş bir elektrot malzemesinin incelenmesine olanak tanır ve bu ölçümler esas olarak iki amaca hizmet etmektedir:

- ❖ Belirli bir elektrolit içindeki bir malzemenin kapasitansının ölçülmesi ve
- ❖ Kararlı ve tersinir bir şarj/deşarj süreci sağlayan elektrik potansiyeli farkları aralığının (potansiyel kararlılık penceresi, ΔE_{max}) oluşturulması.

Üç elektrot; çalışma elektrotu (WE) ana bileşen olarak ilgilenilen malzeme, referans elektrot (RE) sabit elektrokimyasal potansiyele sahip bir elektrot ve karşıt elektrot (CE) devreyi tamamlamak için kullanılan bir elektrot'tan oluşmaktadır. Elektroliti kirletebilecek ve WE'nin davranışını etkileyebilecek yan elektrot işlemlerini (elektrolit ayrışması gibi) hariç tutmak için CE'nin uygun şekilde seçilmesi oldukça önemlidir. Üç elektrotlu konfigürasyonda, akım WE ve CE arasında akarken

tarama hızı, iki elektrotlu kurulumda olduğu gibi WE ve CE arasında değil, WE ve RE arasında ayarlanmaktadır.

WE ve CE arasındaki yüklerin denklığı Denklem 3'e göre belirlendiği ve CE'deki potansiyel farkının elektrolitin kararlılığının elektrik potansiyel sınırları içinde kalmasını sağlamak için CE'nin kütlesi uygun şekilde seçilmelidir. Yani, WE'den geçen yük, CE'deki tersinir kapasitif bir işlemle dengelenmektedir. Yapılan çalışmalarda, CE olarak genellikle WE'de kullanılan malzemenin kütle miktarından çok daha fazla bir kütleye sahip bir AC elektrotu seçilmektedir. Böylece CE'deki ΔE , elektrolit parçalanma potansiyelinin ötesine geçmeyecek şekilde dar sınırlar içinde tutulabilmektedir.

Üç elektrotlu bir konfigürasyonda, bir malzemenin diferansiyel kapasitansı aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$C = \frac{dQ}{dE m_e} = i \frac{dt}{dE m_e} = \frac{i}{vm_e} \quad (16)$$

dE: WE'nin diferansiyel potansiyeli,

m_e: WE'nin kütlesidir.

Şekil 7b, potansiyel stabilite aralığı boyunca bir referans elektrota karşı sabit bir tarama hızıyla taranan bir karbon malzemenin şematik voltametri grafiğini göstermektedir. Herhangi bir Faradik katkı içermeyen (genellikle organik elektrolitler için geçerli olan) CV eğrisinin belirgin bir minimum değeri, sınırlı miktarda kusura sahip karbon malzemeler için gözlemlenebilmektedir. Bu da, Fermi düzeyinde elektronik durumların yoğunluğunun minimumuna karşılık gelmektedir (Barbieri et al., 2005; Gerischer, 1985; Hahn et al., 2004). Bu değer sıfır yük potansiyelidir (PZC), yani elektrik yükünün yüzey yoğunluğu sıfır olduğunda elektrot potansiyelidir. Ayrıca, örneğin havası alınmış elektrolit çözeltisine yerleştirilen vakumda tutulan bir malzemenin daldırma potansiyeli olarak deneysel olarak da ölçülebilir ve yüzey kimyasına bağlı olarak neredeyse 1 V kadar kaydırılabilmektedir (Tobias & Soffer, 1983).

Üç elektrotlu CV ölçümleri kinetik analiz için de faydalıdır. Kapasitif veya psödokapasitif akım, Denklem 10'a göre tarama hızıyla doğrusal olarak

ölçeklendirilmelidir. Bu nokta, kapasitif ve psödokapasitif süreçlerin ortak noktasını tanımlar ve aynı zamanda bunları, pil tipi elektrotlara özgü daha yavaş difüzyonla sınırlı redoks süreçlerinden ayırmaktadır. Pil tipi elektrotların voltamogramları, tepe akımının tarama hızının kare rotasıyla orantılı olduğu tepe noktaları içermektedir. Psödokapasitif aktivite sergileyen bazı malzemeler için, "haritalama" prosedürü kullanılarak ayrılabilen psödokapasitif ve difüzyonla sınırlı kinetik tepkilerin karışık bir katkısı vardır. Ölçülen akım, hem a hem de b'nin ayarlanabilir parametreler olduğu $i = a^{vb}$ güç yasasına göre uyarlanabilmektedir (Bard et al., 2022). $b = 1$ olduğunda reaksiyon kütle difüzyonu tarafından kontrol edilmez ve sıklıkla (psödo)kapasitif bir süreçle ilişkilendirilebilir (Denklem 10'e göre). $b = 0.5$ ise difüzyon kontrollü bir Faradik sürece karşılık gelmektedir. Toplam akımı Denklem 12'ye göre çeşitli tarama hızları için çeşitli potansiyel değerlere uydurarak psödokapasitif ve difüzyon sınırlı süreçlerin göreceli katkısının değerlendirilmesi önerilmiştir (Brezesinski et al., 2009; J. Wang et al., 2007).

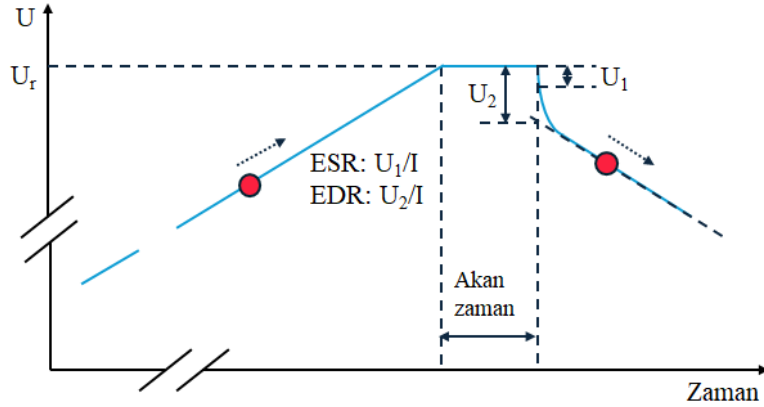
$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (17)$$

3.2. Galvanostatik (Sabit Akım) Sarj-Deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD), bir süperkapasitör hücresine sabit bir akım uygulanırken aynı anda bir voltaj penceresinin uygulanmasından oluşan bir diğer elektroanalitik yöntemdir. Genellikle, sabit kapasitansa sahip sistemler için şarj/deşarj sırasında voltaj doğrusal olarak artar ve azalır. Voltaj-zaman grafiklerinin doğrusallığı kapasitans tanımından kaynaklanmaktadır (Denklem 6). Böylece akım ve $\Delta U-t$ deşarj eğrisinin eğiminden kapasitans belirlenebilir. Pillerle karşılaştırma yapmak için, bazen kapasiteyi (şarj) hesaplamak yeterli olabilmektedir ve birimi mAh/g ($1 \text{ mAh} = 3,6 \text{ Coulomb}$) kullanılmaktadır. Ancak CV'de olduğu gibi gerçek bir süperkapasitörün GCD grafiği farklı direnç bileşenleri sergilemektedir.

Şekil 8, bir süperkapasitörün yüksek bir sıcaklıkta (genellikle 60°C) maksimum (nominal) voltajda tutulmasını ve GCD kullanarak kapasitans değerlerinin periyodik olarak ölçülmesini içeren dayanıklılık testini ("değişken" veya "değişken voltaj" testi) göstermektedir (U.S. Department of Energy's Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies, 2004; Weingarth et al., 2013). Deşarj eğrisinin yakından

görünümü, deşarjın başlangıcının (hücre voltajının azalması) dikey bir çizgi olduğunu ve eğimli doğrusal kısım nihayet yerleşmeden önce kıvrımlı bir kısım tarafından devralındığını göstermektedir. Dikey kısım genellikle eşdeğer seri direnç (ESR) olarak anılırken hem kıvrımlı hem de dikey kısımlar hep birlikte eşdeğer dağıtılmış direnç (EDR) olarak adlandırılmaktadır. ESR, aktif malzemenin doğal direnci, elektrolit ve ayırıcı(lar)ın direnci gibi dirençli bileşenlerden etkilenir. Bir elektrotun voltajı dış elektrot yüzeyinde ölçüldüğünden, kıvrımlı kısım esas olarak gözenekli ağı (Kötz & Carlen, 2000) homojen olmaması nedeniyle yükün yeniden dağıtım süreciyle ilişkilidir. Açık devreye geçiş, yükün yeniden dağıtımına yol açar, bu da elektrotun her yerindeki potansiyeli eşitler ve potansiyelde bir kayba neden olmaktadır. ESR ve EDR, birincisinin mevcut değerden bağımsız olması, ikincisinin ise genellikle mevcut değerden etkilenmesi ve düşük akım yoğunlukları için daha yüksek olması bakımından da farklılık göstermektedir (U.S. Department of Energy's Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies, 2004).



Şekil 8. Sabit voltaj altında GCD grafiği

GCD şarj/deşarj aynı zamanda kondansatör arızalanana kadar tekrarlanan şarj/deşarj döngülerinden oluşan çevrim yeteneği testleri için de kullanılmaktadır. Uygulamada bu tür döngüsellik testleri piller alanında yaygındır. Ancak EDLC'ler için tekrarlanan GCD testleri altında makul bir test süresinde başarısızlığa ulaşmak oldukça zordur çünkü iyi birleştirilmiş bir hücrenin döngü yeteneği, elektrosorpsiyonun oldukça geri dönüşümlü karakterinden dolayı neredeyse sonsuzdur. Bu nedenle EDLC'ler için yüzer testler tercih edilir çünkü kabul edilebilir bir test süresinde hücre arızasına neden olabilecek daha sert koşulları sağlamaktadır. Testler, hücre

montajından sonra ve seçilen değişken sürelerden sonra, kullanım ömrü sonu kriterleri karşılanana kadar gerçekleştirilmektedir. Kullanım ömrü sonu kriterleri genellikle direncin iki kat artması ve kapasitansın %20-30 kaybı olarak belirlenmektedir (Weingarth et al., 2013). En azından kısmen elektrokimyasal işlemlerle çalışan asimetrik (hibrit) hücreler için, döngülenebilirlik testleri EDLC'lere göre daha kullanışlıdır.

GCD testinin yaygın bir kullanımı, bir kapasitörün farklı akım yoğunluklarına gönderilmesi, her bir akım yoğunluğu için kapasitans ve direnç bileşenlerinin belirlenmesi ve kapasite tutmanın akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak belirlenmesidir: $C = f(I)$ grafiği ne kadar düz olursa, güç kapasitesi daha yüksektir (Pell & Conway, 2001).

3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, süperkapasitörlerin değerlendirilmesinde de yararlı bir araç olabilen, yaygın olarak kullanılan başka bir elektrokimyasal tekniktir. Gerilimin (veya akımın) sabit bir değere ayarlanmasından ve ayarlanan değerin üzerine küçük bir sinüzoidal sinyalin (gerilim için $\pm 10-20$ mV) uygulanmasından oluşmaktadır. Buna bağlı olarak akımın (veya voltajın) tepkisi ölçülür. Hücrede meydana gelen farklı süreçlerin tepkisi frekans bağımlılığı gösterdiğinden, farklı frekanslar için ardışık olarak sinüzoidal bir sinyal uygulanır. Empedans, alternatif akım (AC) ve gerilime dayalı karmaşık direnç olarak tanımlanabilir (Conway Brian E., 2005).

$$U = U_0 e^{-j\omega t} \quad (18)$$

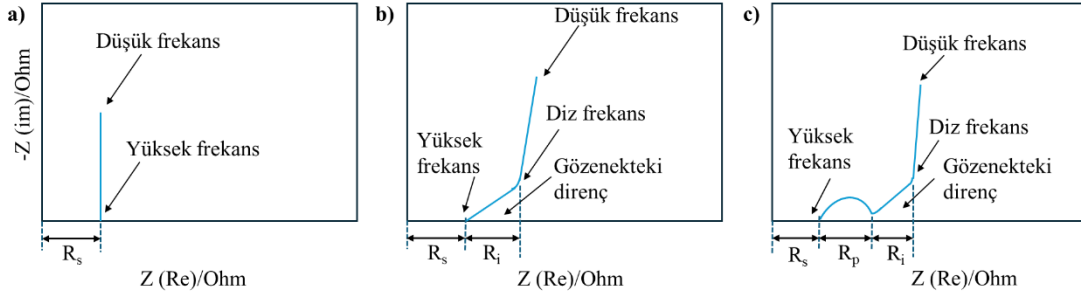
$$I = I_0 e^{-j\omega t + \varphi} \quad (19)$$

$$I = \frac{U_0}{I_0} I_0 e^{-j\varphi} \quad (20)$$

$$\omega = 2\pi f$$

Empedans tepkisinin en yaygın temsili, gerçek empedans bileşeninin bir fonksiyonu olarak hayali empedans bileşeninin mutlak değerini gösteren Nyquist

grafığıdır (Cole-Cole grafığı veya Karmaşık Empedans Düzlemi grafığı olarak da anılır). Diğer teknolojilerde olduğu gibi, bir süperkapasitörün empedans spektrumu, hem dirençler ve kapasitörler gibi klasik elektrik bileşenlerini hem de bazı özel elektrokimyasal elemanları kullanarak hücre empedansını simüle etmenin bir yolu olan eşdeğer bir devre ile modellenenir.



Şekil 9. Nyquist plotlar. a) Seri dirençli ideal bir kapasitör, b) gözenekli elektrot kullanan bir kapasitör ve c) paralel sızıntı direncine sahip gözenekli elektrot kullanan bir kapasitör.

Bununla birlikte, eşdeğer devrelerin hücrede gerçekleşmesi muhtemel süreçlere maksimum düzeyde özümsemesi gerekir; aksi takdirde çok karmaşık bir devre, bir empedans spektrumunun tatmin edici bir tanımını sağlayabilir, ancak bir elektrokimyasal kapasitör hücresinde meydana gelen gerçek olayların şifresini çözmek için işe yaramaz. Bir süperkapasitörün deneysel empedans tepkisinin fiziksel önemi; dirençe (R_s) seri bağlı bir kapasitörün ideal grafığı Şekil 9a'da görülmektedir. Kapasitif bileşen, seri direnç değerinde x eksenini kesen dikey bir çizgi ile temsil edilir. Ancak bu tür bir tepki, şematik empedans spektrumu Şekil 9b'de örneklenen gözenekli elektrotlarda gözlemlenmez. Kabaca 3 bölgeye ayrılabilir:

(1) Eğik çizginin x eksenine kesiştiği yüksek frekans bölgesi. Kesişme noktası kapasitansa seri olarak dirence karşılık gelir;

(2) Eğik çizgi gözeneklerin içindeki iyonik dirence karşılık gelir. Bu hattın teorik arka planı, bu olguyu bir iletim hattı devresi ile modellemeyi öneren de Levie tarafından verilmiştir (de Levie, 1963, 1964);

(3) Eğik çizgiyi "diz frekansı" olarak adlandırılan noktada kesen yarı dikey çizgi, çoğunlukla kapasitif davranışın göstergesidir. Empedans spektrumlarını açıklamak için çeşitli gözenek şekillerini dikkate alan önemli işlemler de önerilmiştir. Dikey hattan sapmalar (ideal kapasitör), sabit faz elemanları (CPE, ideal olmayan

kapasitans) adı verilen bir kombinasyon kullanılarak tanımlanabilir. Bir CPE aşağıdaki formülle verilir:

$$Z = \frac{1}{Y (j\omega)^\alpha} \quad (21)$$

$$0 < \alpha < 1 \text{ ve } \omega = 2\pi f.$$

Bir süperkapasitör hücresi (Şekil 9c) ayrıca yüksek frekansta bir yarım daire de içerebilir; bu, genel direnci artıran istenmeyen bir dirençli katkıdır. Matematiksel olarak böyle bir yarım daire, kapasitansa paralel bağlanan bir direnç (R_p) ile modellenebilir. Bu bileşenin fiziksel kökenini ortaya çıkarmak için çeşitli hipotezler öne sürülmüştür: Aktif karbon parçacıkları arasındaki tanecikler arası elektronik direnç, AC akım toplayıcı arayüzü ve akım toplayıcıların yüzeyinde geliştirilen pasif oksit tabakasının direnci. Akım toplayıcıların yüzeyinin ön işleminin böyle bir yarım daireyi ortadan kaldırmaya yardımcı olduğu gösterilmiştir ve iyi bir şekilde birleştirilmiş bir hücrenin yarım daire içermeyen bir Nyquist grafiği göstermesi gerektiğine yaygın olarak inanılmaktadır (Portet et al., 2004). Nyquist grafiğinin, empedans bileşenlerine karşılık gelen frekans değerlerini gizleme gibi bir dezavantajı vardır; yani, Bode grafiği (faz açısına karşı frekans) gibi ek grafikler, özellikle elektronik uygulamalar için bir süperkapasitör düşünülüyorsa bazen faydalıdır.

Empedans verileri aynı zamanda karmaşık bir kapasitans açısından da ele alınabilir (Taberna et al., 2003).

$$C(\omega) = C'(\omega) + jC''(\omega) \quad (22)$$

$$C'(\omega) = \frac{Z''}{|Z|^2 \omega} \quad (23)$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'}{|Z|^2 \omega} \quad (24)$$

$C''(\omega)$ 'nin maksimumu, $f < f_k$ için %50'nin üzerinde olan, depolanan enerjinin kaybedilen enerjiye oranı için eşik değerini temsil eden kritik frekansın (f_k) çıkarılmasına izin vermektedir. Belirli bir malzeme için kritik frekans, elektrolite ve elektrot kalınlığına bağlı olabilir.



4. SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

4.1. Süperkapasitörlerin Enerji Yoğunluğu ve Güç Yoğunluğu

Bir süperkapasitörün enerji yoğunluğu (E_{sc}), diğer elektrokimyasal enerji kaynaklarıyla aynı şekilde tanımlanabilir (Denklem 1). Süperkapasitör malzemesinin ideal pil malzemesinden temel farkı, elektrot potansiyelinin Q ile sürekli olarak değişmesidir, oysa pil malzemesi ideal olarak indirgenmiş ve oksitlenmiş türler bir arada var olduğu sürece sabit olan bir denge potansiyeline sahiptir (Conway, 1999). Bu nedenle, iki ideal pil elektrodu içeren ideal bir pilin enerjisi şu şekilde olacaktır:

$$E_B = \int_{Q_0}^{Q_t} U dq = QU \quad (25)$$

Burada U , şarj oluşumu sırasında her elektrotun potansiyeli sabit kaldığı için Q 'dan bağımsız olarak sabit olan hücre voltajıdır. Gerçek pil malzemeleri genellikle kinetik sınırlamalar, ardışık kimyasal reaksiyonlar vb. gibi belirleyici özellikler nedeniyle sıklıkla enerji yoğunluğunda sapmalar gösterir. Ancak yine de şarj/deşarj profili, pil tipi ile süperkapasitör tipi davranış arasında ayırım yapılmasına olanak tanıyan gerekli (ancak yeterli olmayan) bir teşhis özelliğidir.

Bu, bir pilin enerjisinin aynı kapasite için (Coulomb veya mAh/g) bir süperkapasitörün enerjisinin iki katı olacağını göstermektedir. Ancak pratikte pil malzemesinin kapasitesi süperkapasitörün enerjisini aşmaktadır. Bu, deneysel olarak 100 F/g ile 200 F/g arasında değişen karbon elektrotların spesifik kapasitansına dayanarak anlaşılabilir. Simetrik organik bazlı bir hücredeki kapasitif elektrot için, çalışma potansiyeli stabilite aralığı genellikle yaklaşık 1,35 V'tur. Bu nedenle, kapasitif elektrotların tahmini maksimum kapasitesi yaklaşık 75 mAh/g'dir. Sulu elektrolitlerde, kapasitif elektrotlar genellikle $\pm 0,4$ ila $\pm 0,8V$ potansiyel aralığında çalışır (ikincisi nötr sulu elektrolitler için). Bu nedenle böyle bir elektrotun sulu ortamdaki kapasitesi yaklaşık 30-40 mAh/g'dır. Karşılaştırma yapmak gerekirse, çoğu gelişmiş pildeki pil malzemesinin kapasitesi genellikle 100 mAh/g'nin üzerindedir. Kapasitif malzemelerin bu sınırlaması, karbon elektrotların metal elektrotlara göre daha düşük olan yüzey kapasitansından (yalnızca yaklaşık 5–10 $\mu F/cm^2$)

kaynaklanmaktadır. 1000–2000 m²/g’lik bir SSA ile çarpıldığında bu, bilinen deneysel üst sınır olan elektrolite bağlı olarak maksimum 100–200 F/g kapasitansa yol açmaktadır. Bu, daha ayrıntılı bilgi gerektiren temel bir sınırlamadır. Faradik olmayan bir elektrotun alansal kapasitansı üç bileşenin toplamı olarak temsil edilebilir:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_q} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dl}} \quad (26)$$

Burada C_A , deneysel alana göre normalize edilmiş kapasitans değeridir. C_q düşük boyutlu malzemeler için kuantum kapasitans veya 3D karbonlar için uzay yükü kapasitanstır, C_H kompakt çift tabakanın kapasitansıdır (Stern modeli), C_{dl} dağınık iyonik katman (tüm kapasitans değerleri $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ cinsinden ölçülmüştür). Bu formülden C_A ’nın yalnızca üç katkının en düşük olanından daha düşük olabileceği açıktır. Erişilebilir yüzey alanını hesaplamak için mevcut yöntemlerin sınırlamaları nedeniyle C_A ’nın gözenekli karbonlar için kesin olarak bilinmesi zordur. Bununla birlikte, gözeneksiz karbonlar için, örneğin yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) için yukarıda belirtilen değer yaklaşık 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ’dir ve karbonların elektronik yapısından dolayı C_q ’nin düşük olmasıyla sınırlıdır (Gerischer, 1985). Konsantre elektrolitlerde $C_{dl} > 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ’dir ve sınırlayıcı olmayan bir faktör olarak değerlendirmenin dışında tutulabilir. C_q , gözenekli karbonlar için kesin olarak bilinmez, ancak grafen ve grafit gibi gözeneksiz karbonlar için literatür verilerini kullanan tahminler, bazal grafen düzlemi için 5–15 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve kenar karbon atomları için $> 70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ değerini vermektedir (Bütün C atomlarının %10-20’si) (Radovic, 1999). Bununla birlikte, kenar karbon atomları, çevrim ömrüne zarar veren, istenmeyen elektrokimyasal elektrolit ayrışmasına eğilimli olan yarıdolu orbitaller (sarkan bağlar) içermektedir.

Bu nedenle, enerji yoğunluğunu mevcut sınırların üzerine çıkarmak için C_q ’yi artırarak (örneğin, daha sonra açıklanacağı gibi karbonları katkılayarak) veya çift kapasitanstan daha yüksek psödokapasitif malzemeler kullanarak kapasitansın artırılması gerekmektedir.

Enerji yoğunluğunun ikinci parametresi, Bölüm 1.2 (Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolitler)’de açıklandığı gibi elektrotlardan birindeki elektrolit

parçalanma potansiyeli ile belirlenen maksimum hücre voltajıdır. Böylece organik elektrolitler ile en yüksek enerji yoğunluğu sağlanabilmektedir ve bu nedenle ticari süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan tür haline gelmiştir.

Uygulamada, süperkapasitörlerin kullanımı, sabit çıkış voltajı sağlamak için kullanılan takviye DC/DC dönüştürücüler gibi elektronik devrenin diğer bileşenleriyle uyumluluk açısından çoğunlukla U_{max} ve $U_{max}/2$ arasında sınırlandırılır. Enerjinin büyük kısmının da bu voltaj aralığından çekilebileceği açıktır. Bu nedenle, U_{max} 'tan $U_{max}/2$ 'ye kadar bir voltaj aralığı kullanarak kapasitans ve enerjinin hesaplanması önerilir. Başka bir deyişle, ticari cihazlar için mevcut enerji (Wh/kg olarak E_{mevcut}):

$$E_{mevcut} = \frac{1}{2} C_g [U_{max}^2 - (U_{max}/2)^2] = \frac{3}{8} C_g U_{max}^2 = \frac{3}{32} C_{g,e} U_{max}^2 = \frac{3}{8} \frac{C U_{max}^2}{M} \quad (27)$$

Burada M, yalnızca aktif malzemenin kütlesi değil, tüm bileşenlerin (aktif elektrot malzemesi, akım toplayıcılar, ayırıcılar, elektrolit vb.) toplam kütlesidir (U.S. Department of Energy's Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies, 2004). Pratik hesaplamalarda U_{max} yerine (U_{max} -EDR) değeri kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerin güç yoğunluğu iki farklı şekilde tanımlanabilir: maksimum güç (P_{max}) ve gerçek güç çıkışı (P). İlki yalnızca dirence ve maksimum çalışma voltajına, U_{max} 'a bağlıdır.

$$P_{max} = U_{max}^2 / 4ESR \quad (28)$$

İkincisi, Ragone grafiğini sunmak için yararlı olan enerji dağıtım hızı olarak tanımlanır.

$$P = E / \Delta t \quad (29)$$

AC'lere dayalı süperkapasitörlerin tipik gücü genellikle 10–15 kW/kg ile sınırlıdır. Gravimetrik değerlerin dışında taşımanın ana uygulama alanlarından biri olması yani birim hacme daha fazla enerji sığdırılması gerektiğinden yüksek hacimsel enerji ve güç değerleri pratikte daha önemlidir (Simon & Gogotsi, 2008). Yüksek hacimsel kapasitans, enerji ve güç yoğunluklarını mümkün kılmak için malzemelerin

ve elektrot işleme parametrelerinin (partikül boyutu, akım toplayıcılara yapışma vb.) optimizasyonu gereklidir.

4.2. Diğer İlgili Ölçümler: Maliyet, Çevrim Ömrü, Sıcaklık Aralığı, Güvenlik

Enerji yoğunluğu genellikle elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin ana hedefi olarak kabul edilmektedir. Bu anlamda süperkapasitörler, genellikle daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayan (10-20 kat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li-iyon piller gibi) sağlayan pillerle rekabet edebilecek gibi görünmemektedir. Ancak her özel uygulama, bir enerji depolama sistemi için yalnızca enerji yoğunluğundan daha fazla gereksinim ortaya koymaktadır. Bu gereksinimler öncelikle maliyet, çalışma sıcaklığı aralığı, çevrim ömrü ve güvenlik olabilir. Bir süperkapasitör maliyetinin 20.000 \$/kWh olduğu tahmin edilirken, Lityum iyon piller için bu rakam 1000 \$/kWh'nin biraz altındadır (Miller, 2016). Ancak bir süperkapasitörün çevrim ömrü 1 milyon çevrimi aşarken, bir pilin çevrim ömrü yalnızca birkaç bin çevrim olabilir. Böylece, süperkapasitörlerin maliyeti çevrim başına 0,02 \$/kWh olarak tahmin edilebilirken, piller uzun vadede çevrim başına 1 \$/kWh maliyetle daha pahalı hale gelecektir. Bu nedenle, belirli bir uygulama için bir süperkapasitör veya pil eşit olarak seçilebildiğinde, süperkapasitörler için ilk yatırım daha yüksek olur, ancak aynı zamanda sistemin ömrü ne kadar yüksek olursa döngü başına maliyet de o kadar düşük olur. Bu nedenle süperkapasitörler, endüstriyel ekipmanlarda ve toplu taşıma araçlarında rejeneratif enerji kesme geri kazanımında kullanılmaktadır. Çünkü bunlar en düşük maliyetli çözümlerdir (Miller, 2016). Bu aynı zamanda EDLC'lerin çevrim ömrünün, pillerinkinden 3 kat daha yüksek olması nedeniyle en büyük avantajı olduğunu da göstermektedir. Bir diğer kritik parametre ise güvenlidir. Süperkapasitör hücreleri genellikle pillerden daha güvenlidir. Çünkü lityum gibi metaller ve örneğin termal kaçak veya başka bir yıkıcı süreci tetikleyebilecek ilgili yan kimyasallar (örn. lityum kaplama) içermezler. Bu nedenle EDLC'ler zorlu kullanım koşullarına çok daha toleranslıdır. Ayrıca süperkapasitörler doğası gereği bakım gerektirmeyen çalışma sağlar. Son olarak süperkapasitörler pillerden daha geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına sahiptir. Böyle bir karşılaştırma her teknolojinin avantajlarını ve sınırlamalarını vurgulasa da süperkapasitörler pillerin rakibi olarak görülmemelidir.

Her iki teknoloji de oldukça tamamlayıcıdır; süperkapasitörler çoğunlukla sürekli enerji dağıtımını yerine darbeli kullanıma uygundur.



5. SÜPERKAPASİTÖRLERİN UYGULAMA ALANLARI

Günümüzde ulaşımda (Amerika Birleşik Devletleri'nde yaklaşık %70'lik süperkapasitör pazar payına ulaşan), özellikle de otobüs ve tramvay gibi toplu taşıma araçlarında hem tek başına hem de tamamlayıcı bir enerji kaynağı olarak süperkapasitörlere yönelik kanıtlanmış bir talep vardır. Süperkapasitörler özellikle motorların çalıştırılmasında kullanışlıdır ve rejeneratif enerji frenlemesinde şarj biriktirebilirler. Ayrıca yenilenebilir enerji (örneğin, rüzgar türbininin rotor kanatlarının eğiminin ayarlanması), endüstriyel makineler (forkliftler, vinçler), elektronik ve ev aletlerinde de uygulama alanı bulurlar (Miller & Burke, 2008; Miller & Simon, 2008).

6. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Doktora çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaları genel olarak iki başlık altında toplanmak mümkündür. Bunlardan ilki, süperkapasitör elektrotu yapımında kullanılacak farklı yüzey özelliklerine sahip aktif karbon örneklerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, diğeri ise elektrotların hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonudur.

Aktif karbon örnekleri, farklı aktivasyon araçları (H_3PO_4 , K_2CO_3 ; KOH ; H_2SO_4 ; $ZnCl_2$) kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen karbon malzemelerin yüzey özellikleri modifiye edilerek, elektrokimyasal performansın geliştirilmesi amaçlanmıştır. Aktif karbon başlangıç maddesi/kimyasal aktivasyon aracı tipinin elektrokimyasal performans üzerine etkileri incelenmiştir. Üretilen/modifiye edilen aktif karbon örnekleri başlıca; Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı (BET), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Difraktometresi (XRD) analizi, Raman spektroskopisi ve X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) yöntemleri ile karakterize edilirken, hazırlanan elektrotların üç hücreli elektrot sistemindeki elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), sabit akım şarj-deşarj (GCD) ve empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. CR2032 kapları içinde fabrike edilecek süperkapasitörler ise sabit akım şarj-deşarj (GCD) ve empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile test edilmiştir.

6.1. Aktif Karbon Örneklerinin Üretilmesi

6.1.1. Karbon köpüklerin aktif karbon kullanımı için hazırlanması

Başlangıç hammaddesi şeker olan aktif karbon köpük örnekleri; sukroz miktarı sabit tutulup köpük aktivasyon ajanı $Co(NO_3)_2$ miktarı değiştirilerek farklı yüzde konsantrasyonlarda (Aktivasyon ajanı/Sukroz; % 2.5; 5; 10; 20; 50) olacak şekilde su ilavesi ile hazırlanan çözelti, kül fırınında 3 saat boyunca $230\text{ }^{\circ}C$ 'de bekletilerek karbon köpükler elde edilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Farklı konsantrasyonlarda $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ile hazırlanan karbon köpük numuneleri

Elde edilen karbon köpük örnekleri pH nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanıp 100 °C sıcaklıktaki etüvde bir gece boyunca kurutulmuştur.

6.1.2. Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi

Optimum $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonunu belirlemek için, elde edilen numuneler manyetik karıştırıcı üzerinde 85 °C’de 5 saat boyunca 4:1 H_3PO_4 :Numune (ağırlık:ağırlık) oranında H_3PO_4 (%85’lik çözelti) ile impregne edildi. Daha sonra elde edilen bulamaç formunda olan numuneler gece boyunca 100 °C’deki bir etüvde tutulmuştur. Kurutulan numuneler yüksek sıcaklığa dayanıklı krozede inert N_2 atmosferi altında 100 mL.dak⁻¹ akış hızında, 10 °C.min⁻¹ ısıtma hızında ve karbonizasyon sıcaklığı 800°C’de 60 dk süresince atmosfer kontrollü yatay tüp fırınında (Magma Therm MTF 12/75/600-U8) karbonize edilmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Karbonizasyon sonrası elde edilen numune

Kömürleşmiş numuneler, gözenekli yapılarının iyileştirilmesi ve yanma sırasında numune yapılarında oluşabilecek külün uzaklaştırılması amacıyla 0,1 M 30

mL HCl ile 30 dakika kaynatıldıktan sonra buchner hunisinde sıcak distile su ile pH=7 olana dek yıkanıp etüvde 100°C’de 24 saat kurutulmuştur (Şekil 12).



Şekil 12. Karbon köpüklerin H_3PO_4 ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneği

Numuneler CF-CoX-Y-Z olarak etiketlendi; sırasıyla CF karbon köpüğü, CoX $Co(NO_3)_2$ konsantrasyonu, Y karbonizasyon sıcaklığı ve Z aktivasyon maddesidir. Örneğin CF-Co2.5–8-P, $Co(NO_3)_2$ ’nin %2,5 konsantrasyonunun şekerle karıştırıldığı anlamına gelir, 8: 800 °C karbonizasyon sıcaklığına karşılık gelir ve P, sırasıyla H_3PO_4 olarak adlandırılmıştır. İkinci adım olan aktif karbonların optimum karbonizasyon sıcaklığının belirlenmesi için aynı işlemler sırasıyla 600, 700 ve 900 °C’de ısıtılıp işlemlere tabi tutulmuştur. Numuneler karbonizasyon sıcaklığına göre etiketlenmiştir. Daha sonra üçüncü adım olan aktif karbonun optimum aktivasyon ajanını belirlemek için H_3PO_4 (P) yerine H_2SO_4 (S), K_2CO_3 (C), KOH (K) ve $ZnCl_2$ (Zn) kullanılarak aktivasyon ajanlarının her biri ile aynı prosesler üretilmiştir.

6.2. Hazırlanan Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

6.2.1. Yüzey Alanı (BET) ve Gözenek Boyut Dağılım Analizi

Sentezlenen aktif karbonların spesifik yüzey alanları (SSA) ve gözenek boyut dağılım ölçümleri yeterli miktarda numune alınarak Quantachrome AUTOSORB IQ2 cihazı ile 77 K’de 0,99 görelî basınçta (P/P_0) %99.99 saflıktaki azot gazı kullanılarak Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi, çoklu nokta yöntemi ile 0.99 görelî basınçta (P/P_0) belirlenmiştir. Gözenek boyut

dağılımı, Söndürülmüş Katı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (QSDFT) yöntemi kullanılarak açıklanmıştır. Adsorpsiyon/desorpsiyon işleminden önce yaklaşık 0,6 mg alınan maddenin yüzeyinde ve gözeneklerinde bulunan nem ve gazların uzaklaştırılma işlemi 115 °C’de 15 saat degaz edilerek gerçekleştirilmiştir.

6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Üretilen aktif karbonların yüzey morfolojik yapılarının belirlenmesi amacıyla JEOL JSM 6610 marka SEM cihazı (RTEU Merkezi Araştırma Laboratuvarı) ile örnekler görüntülenmiştir.

6.2.3. Raman Analizi

Üretilen aktif karbon malzemelerin mikro yapısını karakterize etmek ve grafitleşme derecesini belirlemek için 532 nm’de 0,5 mW’lık bir lazer gücü kullanılarak bir WITech alpha 300 R marka bir Raman mikroskobu ile analizler kaydedilmiştir.

6.2.4. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) Analizi

Aktif karbon örneklerin yüzeyinde bulunan çeşitli fonksiyonel grupların tanımlanması ve fonksiyonel grup miktarındaki değişimin göreceli sayısı XPS (Specs-Flex XPS cihazı) ile belirlenmiştir.

6.2.5. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi

Aktif karbonların kristalliğini veya amorf yapısı XRD cihazı (Rigaku akıllı laboratuvar sistemi) ile belirlenmiştir.

6.3. Süperkapasitörler İçin Elektrot Hazırlama

Süperkapasitörlerin üretimi için gerekli elektrotların hazırlanması için aktif karbon (AC), bağlayıcı olarak kullanılan polivinilidiflorür (PVDF) ve iletkenliği arttırmak için kullanılan karbon siyahından (CB) elektrot çamuru hazırlanmıştır. İlk olarak belirli miktarda N-metil-2-pirrolidin (NMP) içinde PVDF çözündükten sonra AC ve CB ilave edilerek elde edilen çamur halindeki çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan bu elektrot çamuru üç hücreli

elektrot sisteminde direkt olarak çalışma elektrotu üzerine sürülerek analizler gerçekleştirilmiştir.

6.4. Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen AC'lerin elektrokimyasal özellikleri, oda sıcaklığında üç hücreli elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Elektrot çamuru, kütlece 80:15:5 olarak AC:CB:PVDF oranları ile aktif karbonun (AC, elektrot aktif maddesi), karbon siyahının (Carbon black, CB, elektriksel iletkenliğin arttırılmasını sağlamak için) ve Polivinilidin Florürün (PVDF, elektrotun dağılmasını engellemek amacı ile bağlayıcı olarak) ile homojen bir bulamaç oluşturmak için N-Metil-2-pirolidon (NMP) içerisinde 80:15:05 (AC:CB:PVDF) ağırlık oranında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılması ile hazırlanmıştır. Ortaya çıkan bulamaç, basit bir damla döküm yöntemiyle Pt çalışma elektrodu üzerine eşit şekilde uygulandı. Elektrotlar Pt yüzeyinde hava tabancasıyla hassas bir şekilde kurutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler, farklı pH'larda elektrot yüzeyinin değişmesini önlemek için nötral elektrolit olarak 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Pt plakası ve Ag/AgCl elektrotu sırasıyla karşı elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Hazırlanan elektrot çamuru mikropipet kullanılarak Pt çalışma elektrot üzerine kaplanarak 105°C'ye ayarlanmış hava tabancası ile hassas bir şekilde kurutulmuştur. İşlem öncesi ve sonrası tartımı alınan çalışma elektrotu sisteme yerleştirilerek açık devre potansiyeli ölçülmüştür. Açık devre potansiyeline göre, sabit akımda uygun potansiyel uygulanarak başlangıç potansiyelinin 0 Volt'a düşürülmesi sağlanmıştır. Klasik üç hücreli sisteminde gerçekleştirilecek analizler ve hesaplamalar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri: Farklı tarama hızlarında (5 mV/s ila 500 mV/s arasında olması planlanmasına rağmen elde edilecek sonuçlara göre daha düşük ve yüksek tarama hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasitans kabaca aşağıdaki formüllerde belirtilen şekilde hesaplanmıştır.

Yük=CV eğrileri tarafından taranan alan/2*Tarama hızı

Kapasitans=Yük/Potansiyel aralık

Spesifik kapasitans=Kapasitans/Aktif elektrot kütlesi

- Sabit akım şarj deşarj analizleri (GCD): Farklı akım yoğunluklarında (0,100 A/g ila 1,000 A/g arasında) deneyler gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasitans aşağıda belirtildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Spesifik kapasitans (F.g}^{-1}\text{)} = 2I / (dV/dt) \cdot m$$

(Burada I: akım, dV/dt: potansiyelin zamanla değişim hızı, m: elektrotun kütlesi)

- Empedans spektroskopisi (EIS): İki hücreli sistemler ve fabrike edilmiş süperkapasitörlerin eşdeğer seri direnç (ESR) değerlerini belirlemek için kullanılan EIS analizleri, açık devre potansiyelinde 1 mHz ila 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.5. Süperkapasitör Fabrikasyonu ve Testleri

Önceki deney prosedürüne göre belirlenen koşullarda (elektrot çamuru bileşimi, çalışma potansiyel aralıkları, akım yoğunlukları) çalıştırılmak üzere, aktif karbonların daha yüksek miktarda sentezi gerçekleştirilmiştir. Optimum bileşime sahip elektrot çamuru SS316 paslanmaz çelik levhalar üzerine 0,7 mm kalınlıkta ince film halinde kaplanmıştır. Hazırlanan filmler 4 gün süre ile açık hava da ardından 24 saat süre ile vakum altında kurutulmuştur. Kuruyan filmler jilet ile paslanmaz çelik levha üzerinden tek parça halinde kazınarak alınmıştır. Daha sonra bu film tabakası üzerinden 13 mm çapında dairesel elektrotlar bir kesme aleti ile kesilerek çıkarılmıştır. Bu sırada elektrotlar arasında kullanılacak olan membran da (Nafion NRE-212) 13 mm çapında kesilerek hazır hale getirilmiştir. Aktif karbon temelli elektrotlar ve Nafion membran elektrolit olarak kullanılacak olan 6M KOH çözeltisi içinde, CR2032 kapları ve akım toplayıcı olarak kullanılacak olan SS316 paslanmaz çelik 13 levhalar (Ø=13 mm) ise HNO₃ ile temizlendi, ardından etil alkol içerisinde 24 saat süre ile bekletilmiştir. Bekleme süresinin sonunda bütün bileşenler uygun sıra ile hizaya getirilerek CR2032 alt ve üst kapağı arasında yerleştirilmiş ve hidrolik pres ile basılarak analizlere hazır hale getirilmiştir. Fabrike edilmiş olan süperkapasitörler sabit akım şarj-deşarj, kendiliğinden boşalma ve empedans spektroskopisi analizleri ile daha önce belirlenen koşullarda analiz edilmiştir.

7. BULGULAR

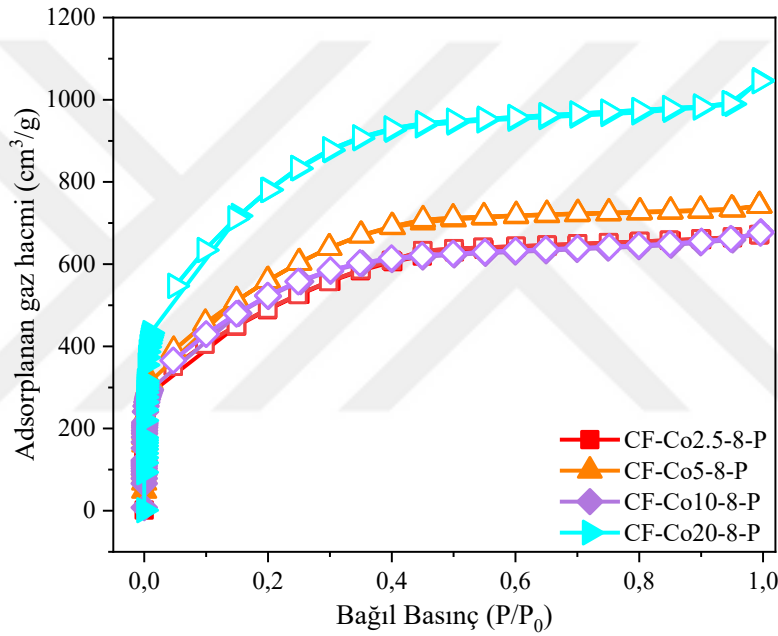
Kimyasal aktivasyon yönteminin uygulandığı bu çalışmada köpürtücü ajan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:şeker (%a:a)'den üretilen aktif karbonlar incelenmiştir. % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'in konsantrasyonu, H_3PO_4 (P) kimyasal ajanı kullanılarak üretilen aktif karbonların karbonizasyon sıcaklığı ve sonraki aşama olan H_2SO_4 (S), K_2CO_3 (C), KOH (K) ve ZnCl_2 (Zn) kimyasal ajanları kullanılarak üretilen aktif karbonların karakterizasyonu üç ana kısımdan oluşmaktadır.

Bu bölümde ilk olarak, % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ile 800 °C karbonizasyon sıcaklığında H_3PO_4 kimyasal ajanı ile aktifleştirilip üretilen aktif karbonların morfolojik ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır ve 3 elektrot hücre kurulumunda 1 M Na_2SO_4 elektroliti kullanılarak elde edilmiş CV, GCD ve EIS testleri değerlendirilerek en iyi elektrokimyasal performansı (yüksek kapasitans değeri, düşük iç direnç, ideal kapasitif özellik sergilemesi gibi kriterler dikkate alınarak) sergileyen numunenin EDLC süperkapasitör uygulamaları için seçilmesi planlanmıştır. Bir sonraki aşamada ise seçilen aktif karbon numunesi, bu defa karbonizasyon sıcaklığı 600 °C, 700 °C ve 900 °C karbonizasyon sıcaklıklarında H_3PO_4 kimyasal ajanı ile aktifleştirilip yeni aktif karbon numuneleri üretilmiştir. Yine aynı süperkapasitör bileşenleri (akım toplayıcı, elektrolit ve ayırıcı) ile birlikte aktif karbon numunelerinin elektrokimyasal özellikleri test edilerek en iyi elektrokimyasal performansı sergileyen numune bir sonraki EDLC süperkapasitör uygulamaları için seçilmesi planlanmıştır. Son aşama olan bu kısımda, uygun karbonizasyon sıcaklığı belirlenen numune H_3PO_4 yerine H_2SO_4 (S), K_2CO_3 (C), KOH (K) ve ZnCl_2 (Zn) kimyasal ajanları kullanılarak yeniden aktif karbon numuneleri üretilmiştir ve morfolojik yapısı karakterize edilmiştir. En iyi elektrokimyasal performansa sahip olan numuneyi belirlemek için aynı süperkapasitör bileşenleri ile elektrokimyasal özellikleri test edilmiştir ve bu aşamada belirlenen numuneye son olarak süperkapasitör fabrikasyon testi yapılarak çevrim ömrü belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen aktif karbonların EDLC süperkapasitör uygulamaları için uygun olup olmadığını göstermektedir. Spesifik kapasitans değerleri (C_{sp}), GCD eğrileri dikkate alınarak; deşarj süresi (Δt), potansiyel değişimi (ΔV) ve elektrotlara kaplanan aktif malzeme miktarı (m) üzerinden hesaplanmıştır. Bununla birlikte hazırlanan süperkapasitörlere ilk olarak numunenin kapasitansı hakkında ön

bilgi edinmek amacıyla CV analizi uygulanmış ve ardından sırasıyla GCD ve EIS analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.1. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Konsantrasyonu ve H_3PO_4 Kimyasal Aktivasyon yönteminin BET Yüzey Alanı ve Gözenekliliğe Etkisi

Karbon köpüğün yüzey alanına $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:sukroz oranının etkisini daha ayrıntılı incelemek için, farklı konsantrasyonlara sahip (% 2.5; 5; 10; 20) toplamda dört karbon köpük numunesinden elde edilen aktif karbon numuneleri 115 °C’de 15 saat degaz edilerek N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ölçülmüştür (Şekil 13).



Şekil 13. Farklı konsantrasyonda kullanılan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ile üretilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Bu izotermi, kullanılan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:sukroz oranına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Şekil 13’teki izotermiinden hesaplandığında, 800 °C’de 1 saat karbonize edilen CF-2.5-8-P; CF-5-8-P; CF-10-8-P ve CF-20-8-P örneklerin yüzey alanlarının sırasıyla 1729 m²/g, 1985 m²/g, 1833 m²/g ve 2751 m²/g olduğu belirlenmiştir. İzotermi incelendiğinde 0.01’lik düşük nispi basınçta N_2 gazı ile doyurulduğu görülmektedir. CF-Co20-8-P için, ek olarak 0.95’lik düşük nispi basınçta izotermi dikleştiği görülmektedir. Bu dik dizin varlıkları dar bir mikro gözenek boyut dağılımının meydana geldiğini ifade etmektedir. Bunun sebebi ise, Co içerikli bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması ile mikrogözeneklilik oluşmakta ve devamında

aktivasyon ajanı olarak kullanılan H_3PO_4 ise yapıda mezogözeneklilik oluşturmuştur. Kobalt (II) nitrat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte mikrogözeneklilikte artma, mezogözeneklilikte azalma meydana gelmiştir. Dolayısıyla yüzey alanlarındaki değişimlerde kullanılan köpürtücü ajan ve kimyasal ajan türleri ile doğrusal bir ilişkisi vardır. Literatürde belirtildiği gibi sukrozun kobalt nitrat ile aktifleştirilmeden sadece karbonize edilmesiyle $252 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilen yüzey alanı bu sonucu doğrulamaktadır (Armandi et al., 2010).

Genel anlamda, tüm malzemelerde mikrogözenekli adsorbanların tipik özelliği olan Tip I izotermi gözlenmektedir. Bu numuneler mikrogözenekliliğe kıyasla az miktarda mezogözenekli yapıya sahip olsa da mikrogözenekli yapıyı gösteren Tip I izotermi korumuştur. Tablo 2, $Co(NO_3)_2$ kütlesi ile sukrozun kütlesi arasındaki oranları belirtecek şekilde not edilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde, $Co(NO_3)_2$ miktarının artmasıyla aktif karbon numunelerin daha gözenekli hale geldiğini ve mikro yapı gözeneklerin arttığı tablodan açıkça görülmektedir.

Tablo 2. Farklı $Co(NO_3)_2$ konsantrasyonu ile üretilen Ac'lerin yüzey alanı ve gözenek dağılımı üzerindeki etkileri

Numune	S_{BET}	V_{micro}^a	V_{meso}^b	$V_{total\ pore}^c$	% V_{micro}	% V_{meso}	Pore Dia. (4V/A) (nm)
	(m^2g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(cm^3g^{-1})			
CF-Co2.5-8-P	1729	0.42	0.54	0.96	44	56	2.41
CF-Co5-8-P	1985	0.49	0.57	1.06	46	54	2.32
CF-Co10-8-P	1833	0.45	0.51	0.96	47	53	2.28
CF-Co20-8-P	2751	0.65	0.8	1.45	45	55	2.36

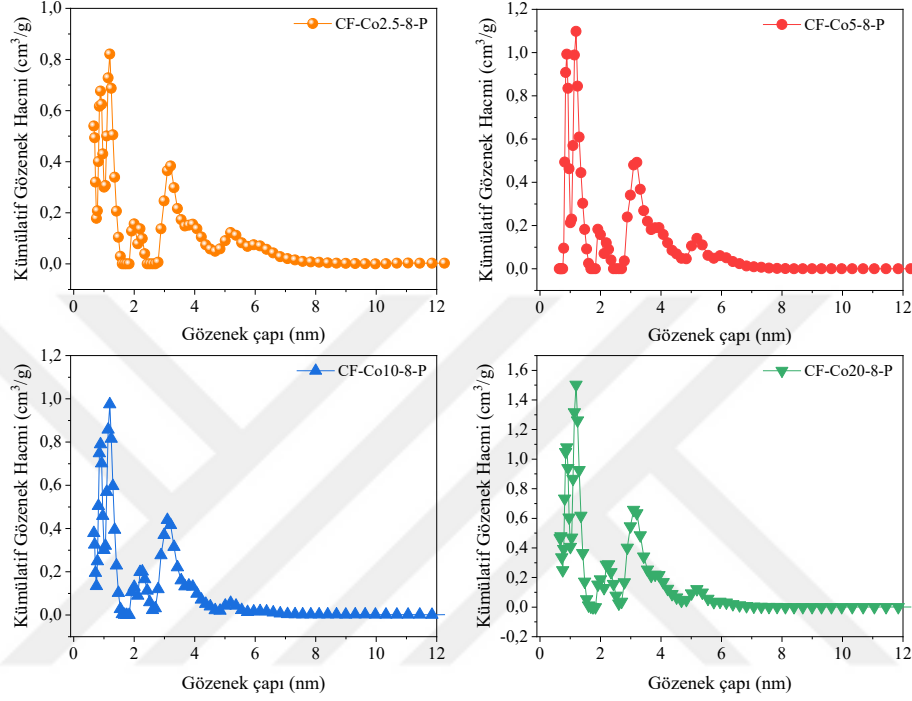
^a V_{micro} at 2 nm (QSDFT),

^b $V_{meso} > 2 \text{ nm}$ (QSDFT),

^c $V_{total\ pore}$ at $P/P_0 \approx 0.99$,

QSDFT kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu dağılımları, karbon köpük üretim prosesinde artan $Co(NO_3)_2$ miktarı ile gözenek boyutu değişikliklerini desteklemektedir (Şekil 14). Detaylı incelendiğinde, CF-Co2.5-8-P numunesindeki gözenek boyutu dağılımları 0.3-1.6 nm aralığında yoğun olarak geniş mikrogözeneklilik oluşturmaktadır. Bunun yanısıra, 3-7 nm arasında dar mezogözenekliliğe sahiptir. CF-Co5-8-P numunesinin genel gözenek boyut dağılımı 0.5-8 nm aralığında olmakla birlikte 0.5-2 nm aralığını içeren geniş mikrogözeneklilik, dar mezogözeneklilik ağırlıklıdır. CF-Co10-8-P numunesinin gözenek boyut dağılımı genel olarak 0.4-8 nm arasındadır ve alan histogramı incelendiğinde dar

mikrogözenek, geniş mezogözeneklilik görülmektedir. Gözenek boyut dağılımı 0.6-6 nm arasında bulunan CF-Co20-8-P numunesinin ağırlıklı olarak 0.6-2 nm arasında yer alan geniş mikrogözeneklilik oluşturmaktadır. Tablo 2 incelendiğinde mikro ve mezogözeneklerin boyut dağılımlarının % hacimsel değerleri belirtilmiştir.



Şekil 14. Karbon köpük üretim prosesinde artan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ miktarı ile gözenek boyutu dağılımı (QSDFT)

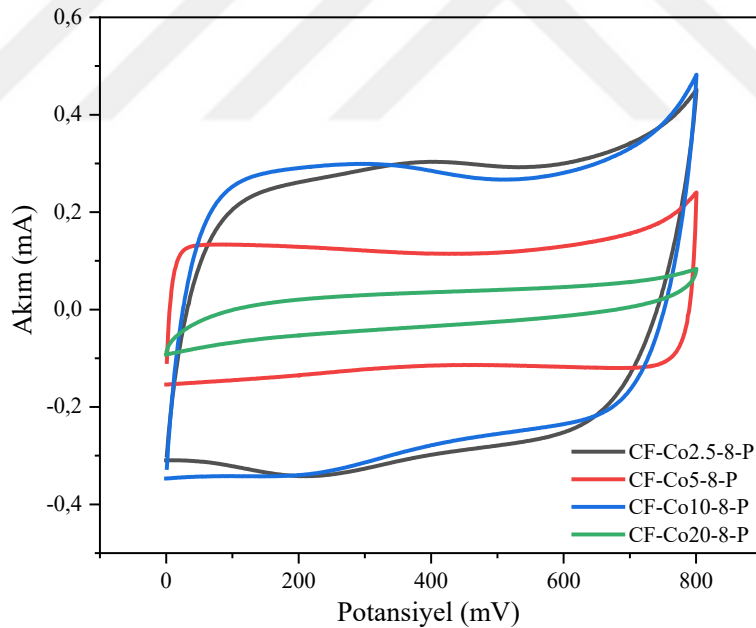
7.1.1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Konsantrasyonunun Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi

7.1.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi

800 °C sıcaklıkta farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu ve H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbon numunelerinden hazırlanan elektrotların 5 mV/s tarama hızında ve her bir numune için farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri Şekil 15 ve Şekil 16’da gösterilmektedir.

Şekil 15’teki CF-Co20-8-P numunesi hariç diğer numunelerin CV eğrilerinin, düşük tarama hızlarında tipik çift tabaka kapasitans özelliklerini gösteren kabaca dikdörtgen şekiller sergilemiştir. İdeal bir süperkapasitörde CV eğrilerinin dikdörtgen yapıda kendini gösterdiği bilinmektedir. Bu karakteristik yapı, yük depolama/boşaltma işleminin hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştiğini, aynı zamanda tarama hızı

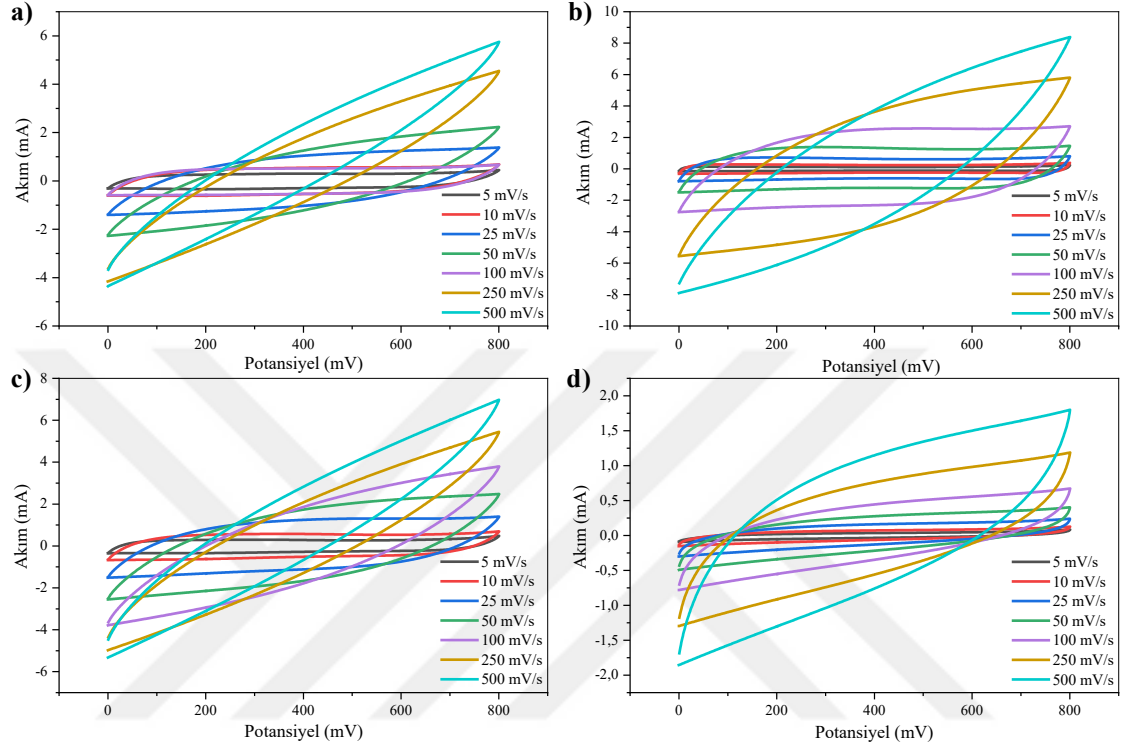
arttığında dikdörtgenden eliptik şekle dönüşen keskin eğriler (Şekil 16), aktif karbon üzerindeki yüzey fonksiyonel gruplarından kaynaklanan tersinir redoks reaksiyonlarına atfedilebilir. Tarama hızının değişmesi ile elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşumunun hızlı bir şekilde yeniden düzenlendiğini ifade etmektedir (Cai et al., 2013; Özçifçi et al., 2024). CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitansa göre değişen Co konsantrasyonu ile spesifik kapasitans arasında bir korelasyon bulunamamıştır. En yüksek yüzey alanına ($2751 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip CF-Co20-8-P numunesi hariç diğer örneklerin yüzey alanları birbirine yakın olmasına rağmen en düşük kapasitif performans CF-Co20-8-P numunesinde görülmüştür. CV grafiklerine göre en uygun kapasitif davranış CF-Co2.5-8-P ve CF-Co10-8-P numunelerinde elde edilmiştir; CF-Co5-8-P numunesi de iyi kapasitör davranışı sergilemesine rağmen, CF-Co2.5-8-P ve CF-Co10-8-P numunelerine kıyasla daha düşük bir enerji depolama kapasitesine sahip olduğu; CF-Co20-8-P kodlu numunenin ise uygun olmadığı değerlendirilmiştir.



Şekil 15. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların 5 mV/s tarama hızında CV grafiği

Hesaplanan spesifik kapasitansın tarama hızı ve CV eğrileri ile değişimi Şekil 16'da görülmektedir. Beklendiği gibi, tarama hızı 5 mV/s ila 50 mV/s arasında spesifik kapasitans değerleri yaklaşık iki kat artarken, 50 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar tüm numuneler için hesaplanan spesifik kapasitansla kıyaslanabilecek ciddi bir korelasyon

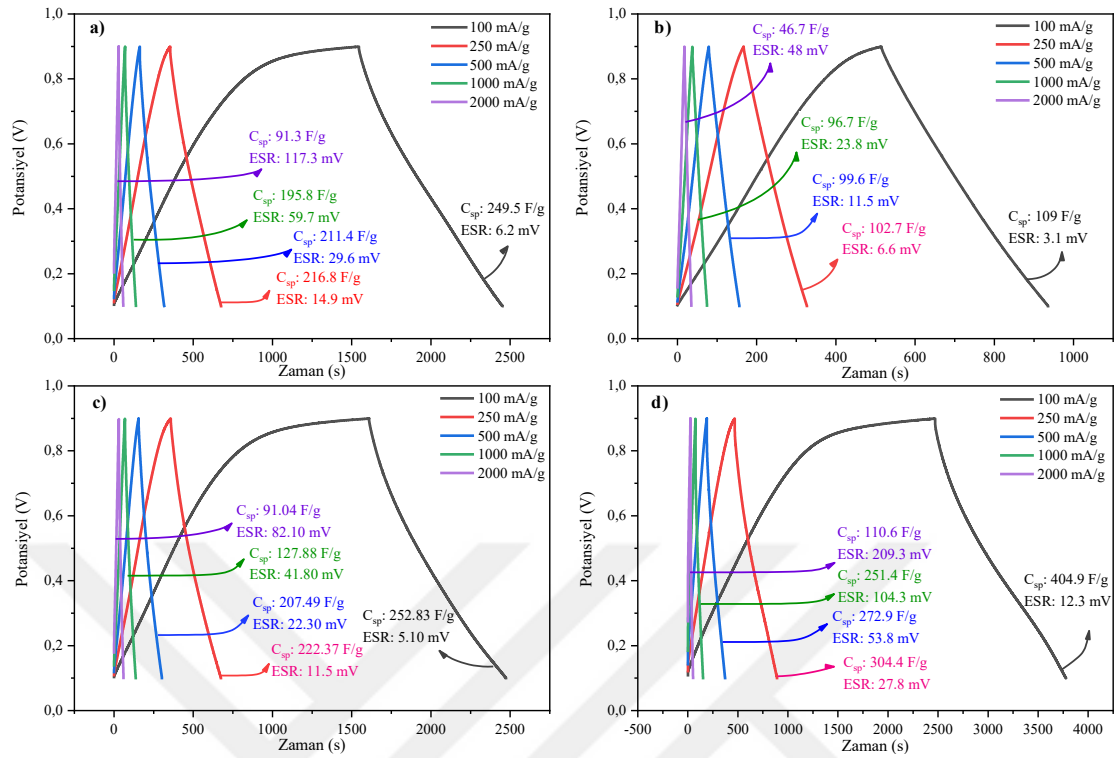
olmamıştır. Çünkü CV ve GCD analizinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri oldukça farklıdır. Dolayısıyla, CV verileri yerine GCD verilerini kullanmanın daha doğru olduğu düşünülmüştür.



Şekil 16. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonları ile üretilen aktif karbonların farklı tarama hızında CV grafikleri a) CF-Co2,5-8-P b) CF-Co5-8-P c) CF-Co10-8-P d) CF-Co20-8-P

7.1.1.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizi

Simetrik üçgen şeklindeki GCD eğrileri, elektrot/elektrolit arayüzünde elektrokimyasal çift katmanların oluştuğu anlamına gelir. 100 mA/g akım yoğunluğu ile yapılan deneylerde simetrik üçgen şekli oluşmamıştır (Şekil 17). Aynı zamanda bu, kolombik verimliliğinin oldukça düşük olduğu anlamına gelir ve bu nedenle diğer numuneler için ilgili sonuçlar dikkate alınmamıştır.



Şekil 17. Farklı Co(NO₃)₂ konsantrasyonları ile üretilen aktif karbonların GCD grafikleri a) CF-Co_{2.5}-8-P b) CF-Co₅-8-P c) CF-Co₁₀-8-P d) CF-Co₂₀-8-P

Farklı Co(NO₃)₂ konsantrasyonu ile hazırlanan aktif karbon numunelerinin 100, 250, 500, 1000 ve 2000 mA/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansı ve ESR değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Farklı Co(NO₃)₂ konsantrasyonlu aktif karbon numunelerinin GCD'den kapasitif performans özellikleri

	100mA/g		250mA/g		500mA/g		1000mA/g		2000mA/g	
Numune	C _{sp} (F/g)	ESR (mV)	C _{sp} (F/g)	ESR (mV)	C _{sp} (F/g)	ESR (mV)	C _{sp} (F/g)	ESR (mV)	C _{sp} (F/g)	ESR (mV)
CF-Co _{2.5} -8-P	249.5	6.2	216.8	14.9	211.3	29.6	195.8	60	91.3	117.3
CF-Co ₅ -8-P	109	3.1	102.7	6.6	99.6	11.5	96.7	23.8	46.7	48
CF-Co ₁₀ -8-P	252.8	5.1	222.4	11.5	207.5	22.3	127.8	41.8	91	82.1
CF-Co ₂₀ -8-P	404.8	12.3	304.4	27.8	272.9	53.8	251.4	104.3	110.6	209.3

Tablo 3 incelendiğinde GCD analizleri sonucu her ne kadar CF-Co20-8-P kodlu numunenin spesifik kapasitans değeri yüksek olarak görünüyorsa de bir süperkapasitörün toplam kapasitif performansını değerlendirirken aşağıdaki kavramların bütünü ile ele alınması gerekmektedir.

1. Spesifik kapasitansın akım yoğunluğu ile değişimi
2. Eş değer seri direnç (ESR) değerleri
3. Seçilen potansiyel çalışma aralığında hesaplanan Kolombik verim
4. Seçilen potansiyel çalışma aralığında dönüşümlü voltametri (CV) ile elektrot yüzeyinde meydana gelen değişimler ve kapasitif davranış karakteri
5. Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi (EIS) ile belirlenen hücre içi toplam direnç, elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliği, toplam direnç ve kapasitif davranış karakteri

Buna göre;

100 mA/g akım yoğunluğu ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen Kolombik verimin oldukça düşük olması ($<60\%$) nedeni ile ilgili sonuçlar dikkate alınmamıştır. Diğer akım yoğunlukları için kolombik verim 90% 'ın üzerindedir.

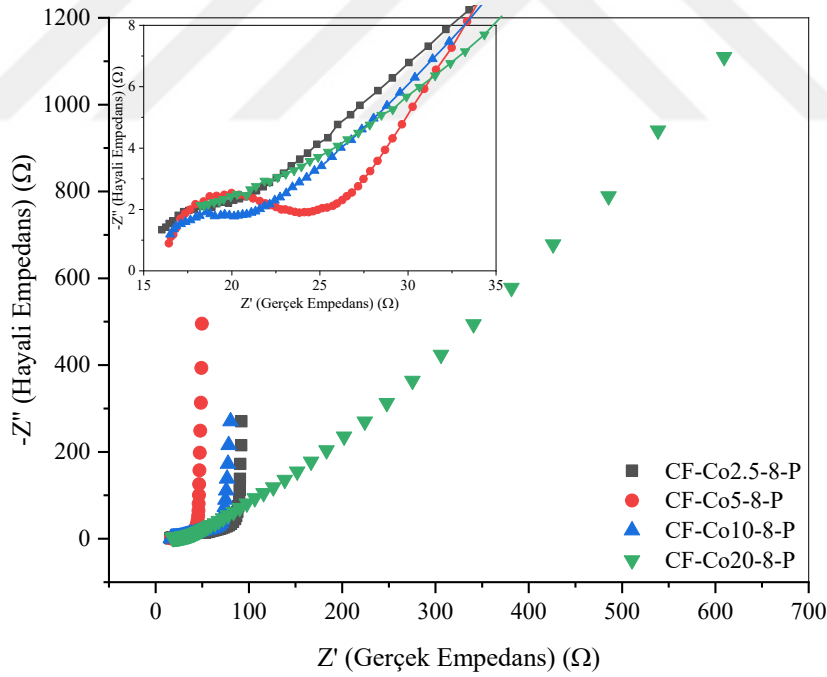
2000 mA/g akım yoğunluğu hariç, değişen Co konsantrasyonu ve değişen akım yoğunlukları arasında spesifik kapasitans ve ESR değerlerinde neredeyse ihmal edilebilir bir değişiklik gözlenmiştir. Bu numunelerin kolombik verimleri birbirine benzerdir. Akım yoğunluğunun 1000 mA/g'den 2000 mA/g'ye artmasıyla birlikte spesifik kapasitans yaklaşık $50-65\%$ aralığında azalmıştır; bu da numunelerin düşük hız kapasitesine sahip olduğunu işaret etmiştir. Yük hareketliliğinin arttığını gösteren ESR değerleri de yaklaşık 100% artmıştır. Bu nedenle, diğer numunelerde de 2000 mA/g akım yoğunluğu göz ardı edilmiştir.

7.1.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi

Pilleri ve kapasitörleri karakterize etmek için kullanılan EIS, bir frekans alanı tekniğidir. Bu teknikle ölçülen toplam empedans, x-kesişim noktası en yüksek frekans bölgesinde (toplu elektrolit direnci; ESR), yarım daire orta frekans bölgesinde (elektrot ve toplu çözelti arasındaki arayüz empedansı) ve düşük frekans bölgesindeki ani artış

(parçacık içi gözeneklerle ilişkili empedans) olmak üzere üç farklı bölge içeren bir Nyquist grafiği oluşturur. İdeal bir EDLC'nin Nyquist çizimleri, gerçek parça ekseninden $\sim 90^\circ$ 'lık düz bir çizgi gösterir, bunun temel nedeni faradik süreci içermemesi ve dolayısıyla yarım daire şeklinde ve iyon difüzyonunun meydana gelmemesidir. Ancak aktif karbon ve grafen gibi karbon bazlı kapasitörlerde içerdikleri redoks fonksiyonel grupları ve/veya faradik yük transfer işlemleri için katkılanmış redoks heteroatomları nedeniyle yarım daire gözlenir (Özçifçi et al., 2024).

EIS ile elde edilen Nyquist grafikleri (Şekil 18) incelendiğinde, tüm frekans bölgelerinde, yeşil renk ile belirtilen CF-Co20-8-P numunesinin süperkapasitör davranışı sergilemediği/ideallikten oldukça uzak olduğu; kalan numuneler arasında en iyi elektriksel iletkenlik gösteren numunenin kırmızı renk ile gösterilen CF-Co5-8-P kodlu numune olmasına rağmen en yüksek çözelti içi dirence sahip olduğu belirlenmiştir. EIS analizlerine göre en uygun numunenin mavi renk ile simgelenen CF-Co10-8-P kodlu numune olduğu görülmektedir.



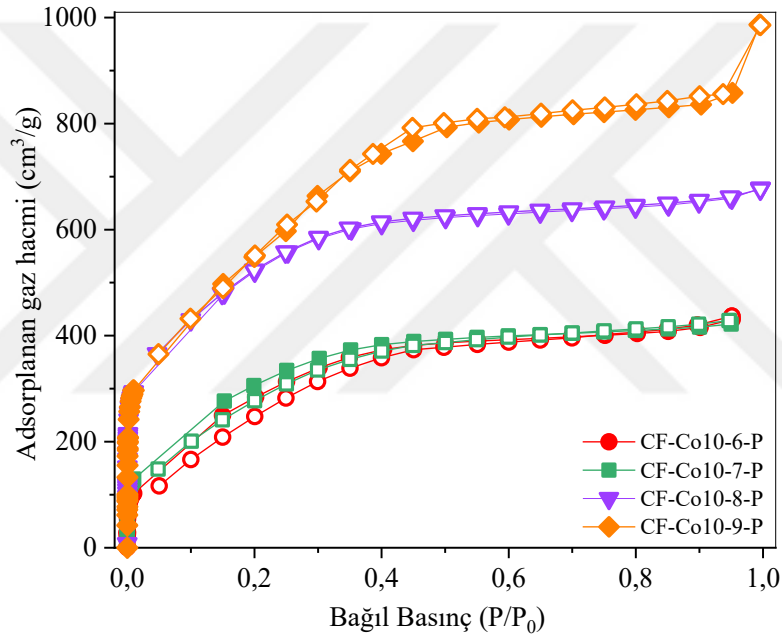
Şekil 18. Farklı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonları ile üretilen aktif karbonların Nyquist grafikleri

Yukarıda belirtilen hususlar dikkate alınarak kapasitif performansın bütün olarak değerlendirilmesi sonucu CF-Co10-8-P ve CF-Co2.5-8-P kodlu numunenin en yüksek kapasitif performansa sahip olduğu, spesifik kapasitansın akım yoğunluğu ile

değişimi ve ESR değerleri açısından değerlendirildiğinde CF-Co10-8-P kodlu numunenin en uygun numune olduğu düşünülmektedir.

7.2. Karbonizasyon Sıcaklıklarının BET Yüzey Alanı ve Gözenekliliğe Etkisi

Başlangıç malzemesi karbon köpük olan aktif karbon numunelerinin yüzey alanına karbonizasyon sıcaklığının etkisini daha ayrıntılı incelemek için, farklı sıcaklıklarda (600, 700, 800 ve 900 °C) üretilen aktif karbon numuneleri 115 °C’de 15 saat degaz edilerek N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ölçülmüştür (Şekil 19).



Şekil 19. Farklı karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon malzemelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine etkisi

Bu izotermi, çalışılan karbonizasyon sıcaklıklarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Şekil 19’deki izotermi hesaplandığında, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900°C’de 1 saat karbonize edilen örneklerin yüzey alanları sırasıyla 1045 m²/g, 1113 m²/g, 1833 m²/g ve 2013 m²/g olduğu belirlenmiştir.

İzotermi incelendiğinde 0.01’lik düşük nispi basınçta N₂ gazı ile doyurulduğu görülmektedir. CF-Co-10-9-P için, ek olarak 0.98’lik düşük nispi basınçta izotermi dikleştiği görülmektedir. Bu dik dizin varlıkları dar bir mikro gözenek boyut dağılımının meydana geldiğini ifade etmektedir. CF-Co10-6-P ve CF-

Co10-7-P numunelerinin BET yüzey alanları birbirine yakın değer gösterirken, gözenek yapıları arasında farklılıklar söz konusudur (Tablo 4). Bunun sebebi ise, Co içerikli bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması ile mikrogözeneklilik oluşmakta ve devamında kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılan H_3PO_4 ise yapıda heterojen gözeneklilik olduğu görülmektedir (Williams ve Reed 2006, El-Hendawy 2009, Mestre vd. 2015). Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso 2004, yılındaki çalışmalarında, H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeği ve şeftali çekirdeklerden ürettikleri aktif karbonların heterojen gözenek oluşumunu vurgulamıştır. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte mikrogözeneklerin bir kısmı mezogözenekliliğe dönüşmüş olabilir ve aynı zamanda sıcaklık artışı ile karbonlu malzemelerin bir kısmı karbonizasyon süresince parçalanarak yeni gözeneklerin oluşumunda etkin olabilir.

Genel anlamda, tüm malzemelerde mikrogözenekli adsorbanların tipik özelliği olan Tip I izotermi gözlenmektedir. Aynı zamanda bu numunelerin yapısında mezogözeneklilik bulunmuş olsa da mikrogözenekli yapıyı gösteren Tip I izotermini korumuştur.

Tablo 4. Farklı karbonizasyon sıcaklığının aktif karbon malzemelerinin yüzey alanı ve gözenek dağılımına etkisi (QSDFT)

Numune	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro}^a ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso}^b ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{total\ pore}^c$ ($cm^3 g^{-1}$)	% V_{micro}	% V_{meso}	Pore Dia. (4V/A) (nm)
CF-Co10-6-P	1045	0.25	0.38	0.63	40	60	2.55
CF-Co10-7-P	1113	0.31	0.31	0.62	50	50	2.35
CF-Co10-8-P	1833	0.45	0.51	0.96	47	53	2.28
CF-Co10-9-P	2013	0.42	0.87	1.29	33	67	3.03

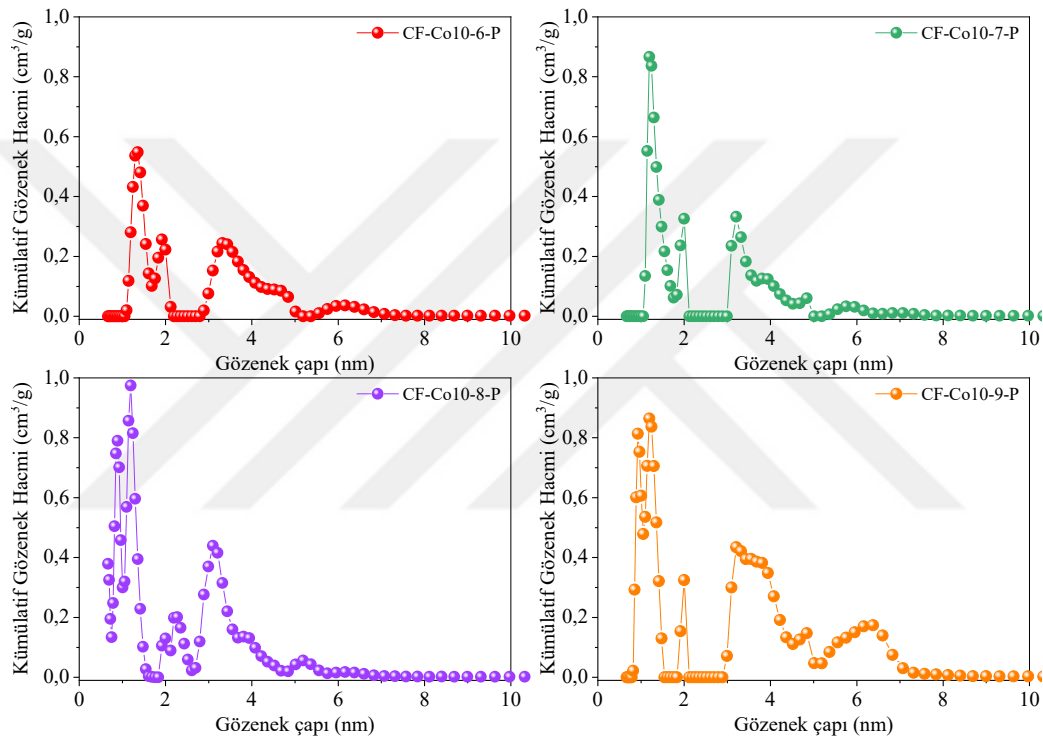
^a V_{micro} at 2 nm (QSDFT),

^b $V_{meso} > 2$ nm (QSDFT),

^c $V_{total\ pore}$ at $P/P_0 \approx 0.99$,

QSDFT kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu dağılımları, aktif karbon üretim prosesinde artan karbonizasyon sıcaklığı ile gözenek boyutu değişikliklerini desteklemektedir (Şekil 20). Detaylı incelendiğinde, CF-Co10-6-P numunesindeki gözenek boyutu dağılımları 2 nm altında bulunan mikrogözenekler ve 3 nm üzerinde bulunan mezogözenekler diğer örneklerle kıyasla en düşük mikro ve mezogözenek hacmine sahiptir. CF-Co10-7-P numunesinin genel gözenek boyut dağılımı karbonizasyon sıcaklığının artması ile hemen hemen eşit oranda mikro ve

mezogözeneklerde artış gözlenmektedir. CF-Co10-8-P numunesinin gözenek boyut dağılımı genel olarak 0.4-8 nm arasındadır ve alan histogramı incelendiğinde dar mikrogözenek, geniş mezogözeneklilik görülmektedir. Gözenek boyut dağılımı 0.8-7 nm arasında bulunan CF-Co10-9-P numunesinin ağırlıklı olarak 3-7 nm arasında yer alan geniş mezogözeneklilik oluşturmaktadır. 1 nm civarında bulunan mikrogözenekler ise yapıda bulunan mezogözeneklere kıyasla az miktarda bulunmaktadır.



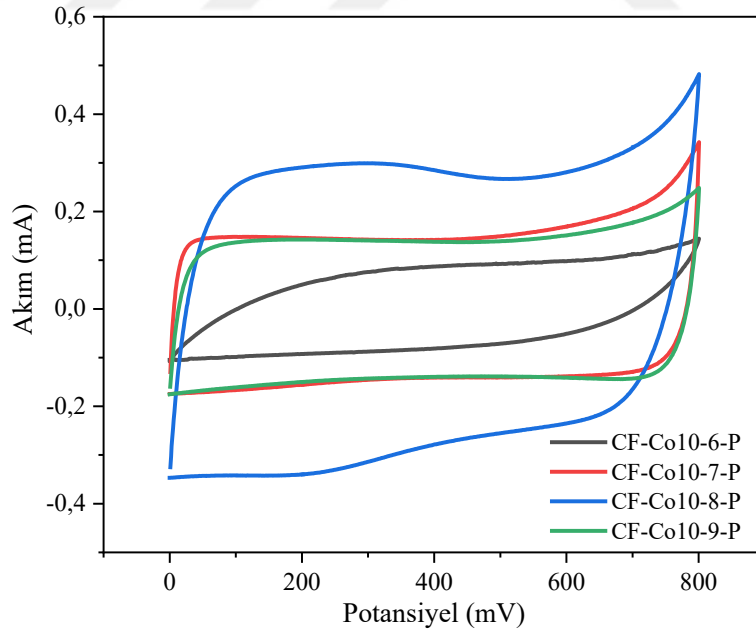
Şekil 20. Aktif karbon üretiminde artan karbonizasyon sıcaklığının gözenek boyutu dağılımına etkisi (QSDFT)

Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri, yüzey alanı ve gözenek hacimleri sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, karbonizasyon için yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça numunelerin yüzeyinde kontrollü bir yanma meydana gelmekte ve katı yapısındaki uçucu bileşenler gaz formuna dönüşerek numune yapısından uzaklaşmaktadır. Bu süreçte numune yapısında bulunan büyük gözenekler çökerek birleşmekte ve gaz çıkışı ile birlikte mikro ve mezogözenekler oluşmaktadır.

7.2.1. Karbonizasyon Sıcaklığının Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi

7.2.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi

Şekil 21, karbonizasyon sıcaklığındaki artışın CV eğrilerinin şeklinin daha dikdörtgen bir forma dönüşmesine neden olduğunu ve hesaplanan spesifik kapasitansın önemli ölçüde arttığını göstermektedir. 600–800 °C sıcaklık aralığında numunedeki oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları psödokapasitans etkisi yaratarak spesifik kapasitansı arttırmıştır. Sıcaklık 900 °C'ye yükseldiğinde yüzey fonksiyonel gruplarının ısıyla ayrışarak gaz ürünleri olarak açığa çıkması nedeniyle yüzey fonksiyonel gruplarının CV eğrileri üzerindeki etkisi ortadan kalkmıştır. Bu nedenle spesifik kapasitans 419 F/g'den 226 F/g'ye düşmüştür. Bu kapsamda, CV grafikleri dikkate alındığında en uygun kapasitif davranışın CF-Co10-8-P kodlu numunede elde edildiği; CF-Co10-7-P ve CF-Co10-9-P kodlu numunelerin de iyi bir kapasitör davranışı sergilemesine rağmen CF-Co10-8-P kodlu numuneye oranla daha düşük enerji depolama kapasitesine sahip olduğu; CF-Co10-6-P kodlu numunenin ise uygun olmadığı değerlendirilmiştir.

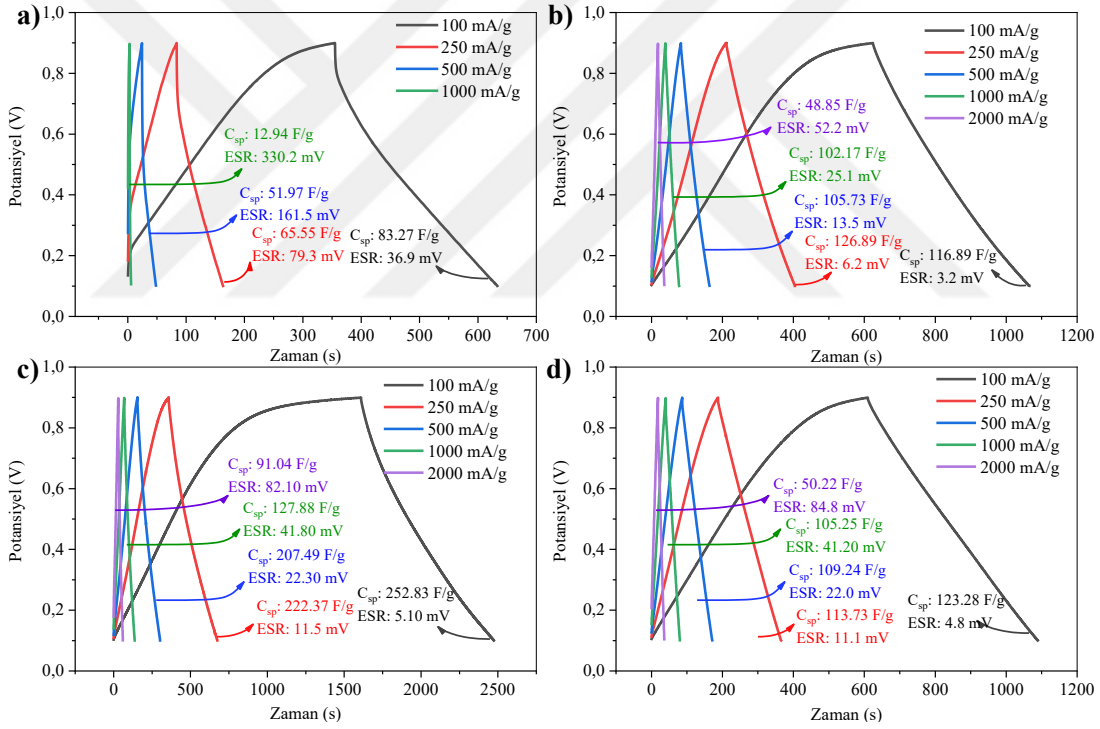


Şekil 21. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların CV eğrileri

7.2.1.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizi

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) grafikleri ise Şekil 22’de verilen aktif karbon numuneleri kendi aralarında kıyaslandığında 1000 mA/g’a kadar CF-Co10-6-P numunesi hariç diğer numunelerin iç dirençlerinde aynı oranda artış olduğu ve kapasitans değerlerinde ise büyük bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

GCD eğrilerinden de fark edilebileceği gibi 100 mA/g yoğunluğu hariç diğer akım yoğunluklarında özellikle CF-Co10-6-P numunesi ideal şarj-deşarj özelliği sergilememektedir. Yine CF-Co10-6-P numunesinde ani potansiyel düşmeleri gözlenmektedir. Ancak diğer aktif karbon numunelerine ait CV ve GCD eğrilerinden de görülebileceği gibi hem çok yüksek akım yoğunluklarında ikizkenar üçgen şeklinde ideal şarj-deşarj özelliği göstermiştir.



Şekil 22. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların GCD eğrileri

Karbonizasyon sıcaklığındaki artış, daha düşük spesifik kapasitans ve ESR ile sonuçlanmıştır (Tablo 5). Yüzey alanı artmasına rağmen spesifik kapasitansın azalması yüzey morfolojisinin ve kimyasının daha etkili olduğunu gösterir. Düşük ESR, elektrolit, toplayıcı ve elektrot arasındaki dirence, yüzey fonksiyonel gruplarına ve gözenek özelliklerine bağlıdır. Gözenekli malzemelerin yüzey pürüzlülüğünün artması, elektrolit hareketliliğini artıran ve kütle transfer direncini azaltan yolların

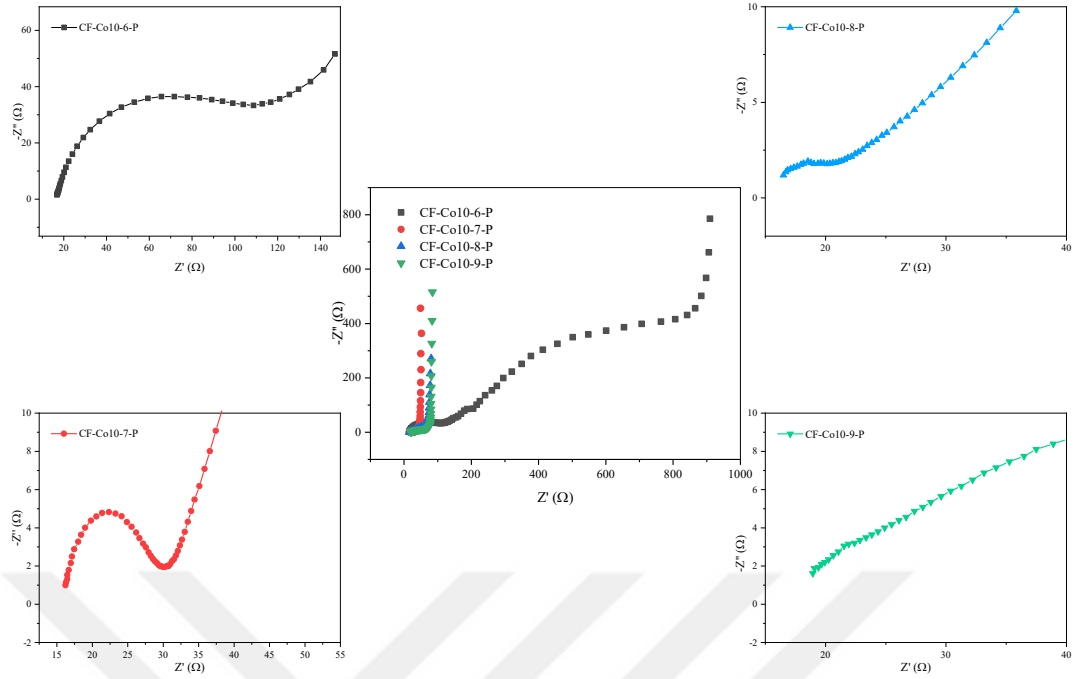
oluşmasına yol açmıştır. Sonuç olarak aktif karbonların karbonizasyon sıcaklığı arttıkça spesifik kapasitanslarının arttığı ve ESR değerinin azaldığı görülmüştür. Akım yoğunluğu arttıkça hesaplanan spesifik kapasitans belirli oranlarda azalmıştır (Özçifçi et al., 2024).

Tablo 5. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbon numunelerinin GCD'den kapasitif performansı

Numune	100mA/g		250mA/g		500mA/g		1000mA/g		2000mA/g	
	Csp (F/g)	ESR (mV)	Csp (F/g)	ESR (mV)	Csp (F/g)	ESR (mV)	Csp (F/g)	ESR (mV)	Csp (F/g)	ESR (mV)
CF-Co10-6-P	83.3	36.9	65.6	79.3	51.9	161.5	12.9	330.2	X	X
CF-Co10-7-P	116.9	3.2	126.9	6.2	105.7	13.5	102.2	25.1	48.9	52.2
CF-Co10-8-P	252.8	5.1	222.4	11.5	207.5	22.3	127.8	41.8	91	82.1
CF-Co10-9-P	123.3	4.8	113.7	11.1	109.2	22	105.3	41.2	50.2	84.8

7.2.1.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektrum (EIS) Analizi

EIS ile elde edilen Nyquist grafikleri (Şekil 23) incelendiğinde, tüm frekans bölgelerinde, siyah renk ile belirtilen CF-Co10-6-P kodlu numunenin süperkapasitör davranışı sergilemediği/ideallikten oldukça uzak olduğu; kalan numuneler arasında öncelik sırasına göre en iyi elektriksel iletkenlik gösteren numunenin yeşil renk ile gösterilen CF-Co10-9-P kodlu numune, ikinci sırada kırmızı renk ile gösterilen CF-Co10-7-P kodlu numune olduğu olmasına rağmen CF-Co10-9-P numunenin spesifik kapasitans değeri hemen hemen aynı çözelti içi dirence sahip olan CF-Co10-8-P kodlu numunenin spesifik kapasitans değerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik özelliği iyi olan bir diğer örneğimiz CF-Co10-7-P ise çözelti iç direnci ve spesifik kapasitans değeri CF-10-8-P kodlu numuneye kıyasla yaklaşık yarısı oranında bir düşük değere sahip olduğu belirlenmiştir. EIS analizlerine göre en uygun numunenin mavi renk ile simgelenen CF-Co10-8-P kodlu numune olduğu görülmektedir.

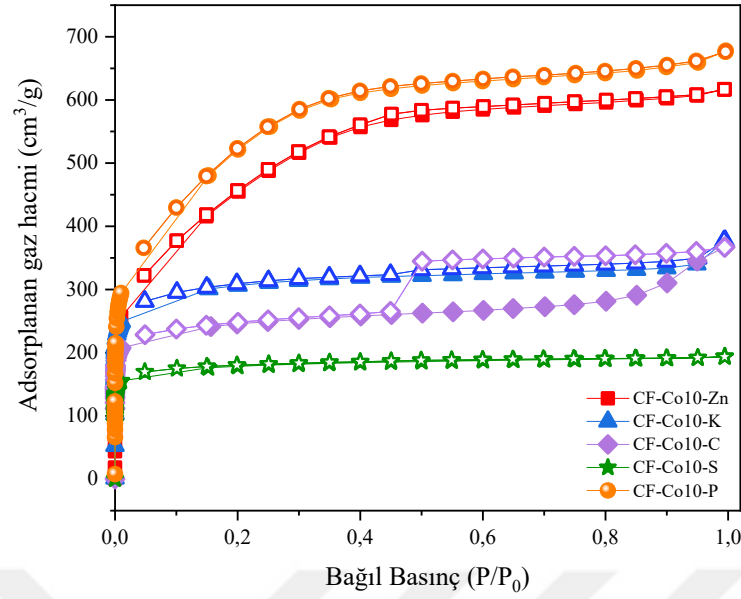


Şekil 23. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbon örneklerinin Nyquist grafikleri

Yukarıda belirtilen hususlar dikkate alınarak kapasitif performansın bütün olarak değerlendirilmesi sonucu CF-Co10-8-P kodlu numunenin en yüksek kapasitif performansa sahip olduğu, spesifik kapasitansın akım yoğunluğu ile değişimi ve ESR değerleri açısından değerlendirildiğinde CF-Co10-8-P kodlu numunenin en uygun numune olduğu düşünülmektedir.

7.3. Farklı Aktivasyon Ajanları ile (H_2SO_4 , K_2CO_3 , KOH , $ZnCl_2$) Aktif Karbon Numunelerinin Hazırlanması

Karbon köpüğün yüzey alanına aktivasyon ajanlarının etkisini daha ayrıntılı incelemek için H_3PO_4 , H_2SO_4 , K_2CO_3 , KOH ve $ZnCl_2$ ajanları kullanılarak toplamda beş karbon köpük numunesinden elde edilen aktif karbon numuneleri $115\text{ }^{\circ}C$ 'de 15 saat degaz edilerek N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ölçülmüştür (Şekil 24). Bu izotermi, çalışılan aktivasyon ajanlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. $ZnCl_2$, KOH , K_2CO_3 , H_2SO_4 ve H_3PO_4 aktivasyon ajanları kullanılarak elde edilen örneklerin yüzey alanlarının sırasıyla $1597\text{ m}^2/g$, $1125\text{ m}^2/g$, $918\text{ m}^2/g$, $691\text{ m}^2/g$ ve $1833\text{ m}^2/g$ olduğu belirlenmiştir.



Şekil 24. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

0.01'lik düşük nispi basınçta (P/P_0) N₂ gazı ile doyurulan numunelerin Şekil 1'deki izotermi incelendiğinde CF-Co-10-C hariç, bütün malzemelerde mikrogözenekli adsorbanların tipik özelliği olan Tip I izotermi gözlenmektedir. Numunelerin yapısında mezogözeneklilik bulunmasına rağmen mikrogözenekli yapıyı gösteren Tip I izotermi korunmuştur. CF-Co-10-C ise mezogözenekli yapıya sahip adsorbanlara ait H2 histerizisli Tip IVa izotermi göstermiştir (Thommes et al., 2015). Tip IVa izotermi, mezogözeneklerin boyutlarına bağlı olarak meydana gelen kılcal yoğunlaşma histerizise yol açar ve gözlenen histerizis döngüsünün şekli ile adsorbanın dokusal özellikleri arasında bir korelasyon vardır. Bir başka deyişle, mürekkep şişesi şeklindeki gözenek ağları gibi karmaşık gözenek sistemleri içeren malzemelerde, belirli bir sıcaklıkta ve adsorpsiyonda gözenek boyun çapının belirli bir kritik boyuttan daha küçük olması durumunda, desorpsiyonun kaviteasyon yoluyla meydana geldiğini ifade etmektedir. Yani dolu olan gözenek boynu daha önce boşalırken, geniş gözenek gövdesi daha düşük bir basınca ulaşılan kadar dolu kalır. (Cychosz & Thommes, 2018).

Bilindiği üzere aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Gözenekli karbon malzemelerin üretiminde ve iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılan kimyasal aktivasyon yöntemi; H₃PO₄, H₂SO₄, KOH, K₂CO₃ ve ZnCl₂ gibi aktivasyon ajanları ile muamele edilen ham karbon

malzemeye karbonizasyon sıcaklığı 400-900°C aralığında ısıtılmasına dayanır. KOH ve H₂SO₄ aktivasyon ajanları mikrogözenek boyut dağılımının artmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu et al., 2022; Wang & Kaskel, 2012). ZnCl₂ aktivasyon ajanı hiyerarşik mezogözenekli gözenekli malzemelerin üretiminde kullanılmakta, aynı zamanda karbon verimini arttıran bir dehidre edici görevi görür (He et al., 2013). K₂CO₃ aktivasyon ajanı alkali özelliğe sahip olduğu için ≈ 890 °C sıcaklıkta bozunarak yapısından CO₂ ayrılır ve böylece hiyerarşik gözenekli karbon malzemelerin oluşumunda etkilidir (Li et al., 2015). H₃PO₄ aktivasyon ajanı heterojen gözeneklilik oluşumunda etkin rol alır (Molina-Sabio & Rodríguez-Reinoso, 2004). Bu doğrultuda Tablo 6 incelendiğinde; en düşük BET yüzey alanına sahip olan CF-Co10-8-S numunesidir. Mikrogözenekli yapı oluşumunda etkin rol alan H₂SO₄ ile hazırlanan numunenin toplam gözenek hacminin %80'ini mikrogözenek ve %10'unu mezogözenekler oluşturmuştur. Mikrogözenekli malzeme oluşumunda etkili olan bir diğer aktivasyon ajanı KOH'dır ve H₂SO₄ ile hazırlanan numuneye kıyasla, CF-Co10-8-K'nın BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi ve mezogözenek hacminde artış meydana gelmiştir. Hiyerarşik gözenekli malzeme hazırlamak için kullanılan aktivasyon ajanları sırasıyla K₂CO₃, ZnCl₂ ve H₃PO₄'tür. CF-Co10-8-C numunesinde mikrogözenek ve mezogözenekliliğin fazla olması beklenirken, K₂CO₃'ün bozunma sıcaklığı 890°C'dir ve çalışılan karbonizasyon sıcaklığının 800°C olması sebebiyle yapıdan CO₂ uzaklaşması mümkün olmadığı için mezogözenek oluşumu mikrogözenek oluşumuna göre çok azdır. CF-Co10-8-ZnCl₂ numunesinde yüzey alanının artması ile mikrogözenek hacminde ufak bir artış olurken, mezogözenek oluşumunda ve toplam gözenek hacminde hemen hemen 2 kat artış gözlenmiştir. CF-Co10-8-P numunesi en yüksek BET yüzey alanına sahiptir. Mikrogözenek hacmi sabit kalırken mezogözeneklerin oluşumu ile toplam gözenek hacminde artış meydana gelmiştir.

Tablo 6. Aktif karbon üretiminde farklı aktivasyon ajanlarının BET yüzey alanı ve gözenek dağılımına etkisi (QSDFT)

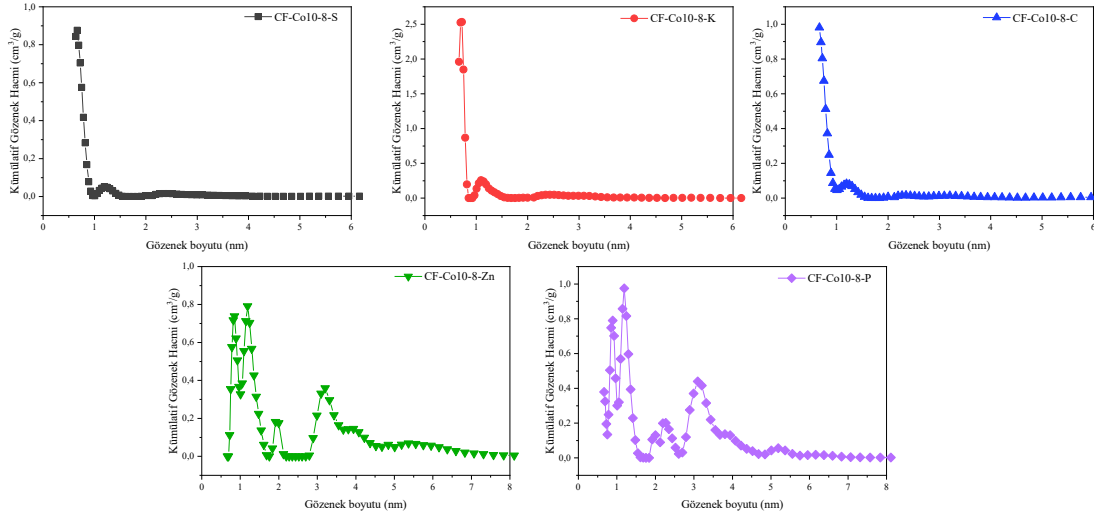
Numune	S _{BET}	V _{micro} ^a	V _{meso} ^b	V _{total pore} ^c	% V _{micro}	% V _{meso}	Pore Dia. (4V/A) (nm)
	(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)			
CF-Co10-8-S	691	0.24	0.03	0.27	89	11	1.74
CF-Co10-8-K	1125	0.40	0.10	0.50	80	20	2.08
CF-Co10-8-C	918	0.32	0.19	0.51	63	37	2.48
CF-Co10-8-P	1833	0.45	0.51	0.96	47	53	2.28
CF-Co10-8-Zn	1597	0.44	0.44	0.88	50	50	2.39

^a V_{micro} at 2 nm (QSDFT),

^b V_{meso} > 2 nm (QSDFT),

^c V_{total pore} at P/P₀ ≈ 0.99,

QSDFT kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu dağılımları, aktif karbon üretim prosesinde farklı aktivasyon ajanı ile gözenek boyutu değişikliklerini desteklemektedir (Şekil 25). Detaylı incelendiğinde, CF-Co10-8-S numunesindeki gözenek boyutu dağılımları 2nm altında bulunan mikrogözenekler diğer örneklerle kıyasla en düşük mikrogözenek hacmine sahiptir. CF-Co10-8-C numunesinin genel gözenek boyut dağılımı CF-Co10-8-S numunesi ile kıyaslandığında yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin artması ile mikrogözenek ve mezogözenek hacimlerinin arttığı görülmektedir. CF-Co10-8-K numunesinin gözenek boyut dağılımında, CF-Co10-8-C ile toplam gözenek hacmi aynı olmasına rağmen gözenek boyutlarında farklılıklar görülmektedir. CF-Co10-8-K numunesindeki mikrogözeneklerin neredeyse tamamı 1 nm'nin altındadır ve mezogözenek hacminin oldukça düşük olmasına rağmen yüzey alanında CF-Co10-8-C'e kıyasla % 20 civarında bir artış olmuştur. CF-Co10-8-Zn numunesinde 2 nm altında bulunan mikrogözenekler ve 3-6 nm arasında bulunan mezogözenekler sırasıyla % 46 ve % 47 olarak gözlenmiştir. CF-Co10-8-S, CF-Co10-8-C, ve CF-Co10-8-K'in mezogözenek hacimleri ile karşılaştırıldığında CF-Co10-8-ZnCl₂'nin mezogözenekliliğinde meydana gelen belirgin artışın yüzey alanı artışına yansıdığı görülmektedir. Benzer şekilde gözenek boyut dağılımı 2 nm altında bulunan mikrogözenek ve 2nm üzerinde bulunan mezogözenek hacimleri açısından CF-Co10-8-P'ün en yüksek değerleri aldığı ve buna bağlı olarak tüm numuneler arasında en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bütün numunelerin V_{mezo}/V_{mikro} oranları değerlendirildiğinde sadece CF-Co10-8-P'de toplam mezogözenek hacminin mikrogözenek hacminden fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 25. Aktif karbon üretiminde farklı aktivasyon ajanlarının gözenek boyutu dağılımına etkisi (QSDFT)

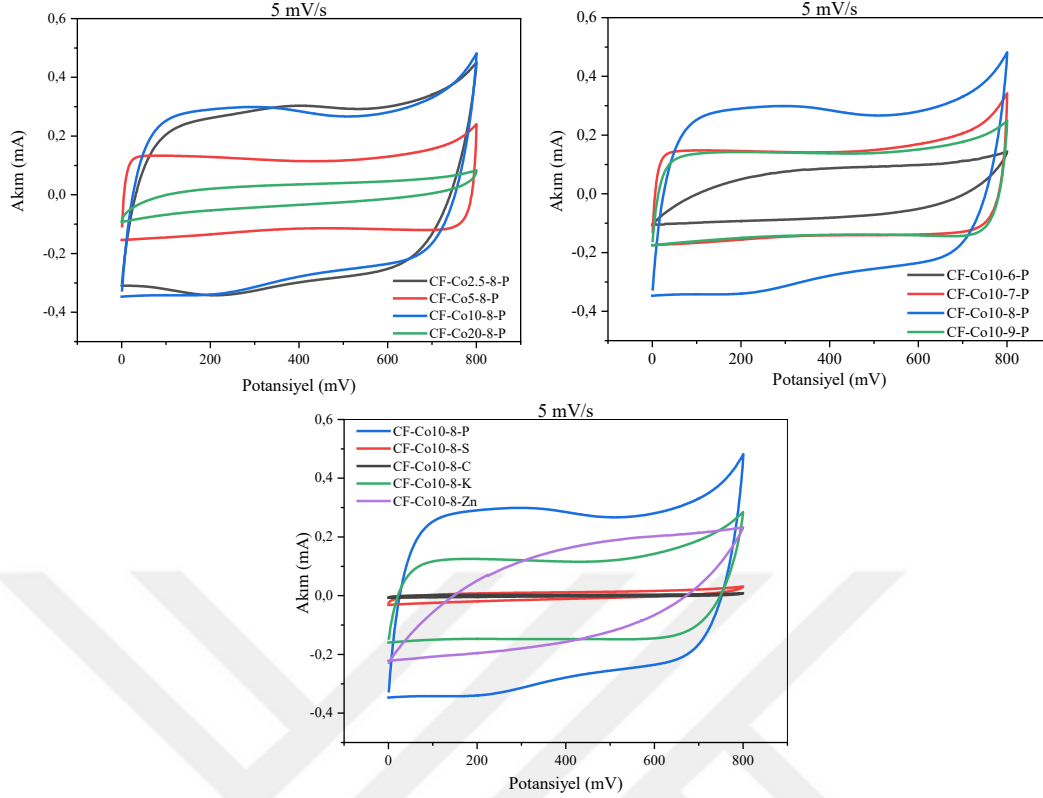
Sonuç olarak, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, yüzey alanı ve gözenek hacimleri birlikte değerlendirildiğinde, aktivasyon ajanının değişimi ile numunelerin morfolojisinde önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Bir sonraki ara rapor döneminde elektrokimyasal ölçümleri yapılacak farklı kimyasal aktivasyon ajanlarıyla üretilen numuneler arasında CF-Co10-8-P numunesinin gerek daha yüksek yüzey alanına sahip olması gerekse yüksek mikro ve mezogözenek hacmi nedeniyle daha uygun sonuçlar vereceği öngörülmektedir.

Üretilen aktif karbonların yapıları XPS ve Raman cihazı ile karakterize edilmiştir.

7.3.1. Farklı Aktivasyon Ajanlarının Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi

7.3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizleri

Şekil 26a, b ve c, sırasıyla 5 mV/s tarama hızında farklı Co konsantrasyonları aktivasyon sıcaklıkları ve farklı aktive edici ajanlarla sentezlenen AC'lerin CV eğrilerini gösterir. CF-20-8-P dışındaki tüm numuneler, tipik çift tabaka kapasitans özelliklerini gösteren kabaca dikdörtgen şekiller sergiler. Tarama hızı arttığında dikdörtgenden eliptik şekle dönüşen keskin eğriler, aktif karbon üzerindeki yüzey fonksiyonel gruplarından kaynaklanan tersinir redoks reaksiyonlarına atfedilebilir (Cai ve diğerleri, 2013). CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitansa göre değişen Co konsantrasyonu ile spesifik kapasitans arasında bir korelasyon bulunamadı.



Şekil 26. Farklı Co konsantrasyonları, aktivasyon sıcaklıkları ve farklı aktive edici ajanlarla sentezlenen Ac'lerin CV grafikleri

En yüksek yüzey alanına ($2751 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip CF-Co20-8-P örneği hariç diğer örneklerin yüzey alanları birbirine yakın olmasına rağmen en düşük kapasitif performans CF-Co20-8-P örneğinde görüldü. Bunun nedenlerinden biri mezogözenek hacminin mikrogözenek hacminden daha yüksek olması olabilir. Yüksek mezogözenek hacminin bir sonucu olarak elektrolit iyonlarının hareketliliği hızlanır, dolayısıyla mikro gözeneklerin enerji depolama yeteneği yavaşlar. CV grafiklerine göre (Şekil 26a) en uygun kapasitif davranış CF-Co2.5-8-P ve CF-Co10-8-P örneklerinde elde edilmiş; CF-Co5-8-P örneği de iyi kapasitör davranışı sergilemesine rağmen, CF-Co2.5-8-P ve CF-Co10-8-P örneklerinden daha düşük bir enerji depolama kapasitesine sahipti; CF-Co20-8-P numunesinin uygun olmadığı değerlendirildi.

Şekil 26b, aktivasyon sıcaklığındaki artışın CV eğrilerinin şeklinin daha dikdörtgen bir forma dönüşmesine neden olduğunu ve hesaplanan spesifik kapasitansın önemli ölçüde arttığını göstermektedir. 600-800 °C sıcaklık aralığında numunedeki oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları psödokapasitans etkisi yaratarak spesifik kapasitansı arttırmıştır. Sıcaklık 900 °C'ye yükseldiğinde yüzey

fonksiyonel gruplarının ısıyla ayrışarak gaz ürünleri olarak açığa çıkması sonucu yüzey fonksiyonel gruplarının CV eğrileri üzerindeki etkisi ortadan kalktı. Bu nedenle spesifik kapasitans 419 F/g'den 226 F/g'ye düştü.

Bilindiği gibi CV grafiğinde spesifik kapasitans integral alanından hesaplanır. Şekil 26c, CF-Co10-8-P numunesinin en yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir. CF-Co10-8-C numunesi en düşük spesifik kapasitansa sahiptir. CF-Co10-8-K ve CF-Co10-8-Zn örnekleri birbirine benzer spesifik kapasitansa sahiptir. Bu durumun CF-Co10-8-K örneğinin yüzeyindeki makro gözeneklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenek boyutu dağılım diyagramı (Şekil 25), CF-Co10-8-K numunesinin bariz bir mezogözenekli yapıya sahip olmadığını ve 1 nm'nin altındaki mikro gözeneklerin gözenek dağılımının diğer numunelere göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Böylece CF-Co10-8-K numunesinin yüzeyindeki makro gözenekler, iyonları absorplayarak spesifik kapasitansın artırılmasına katkıda bulunduğu belirlenmiştir.

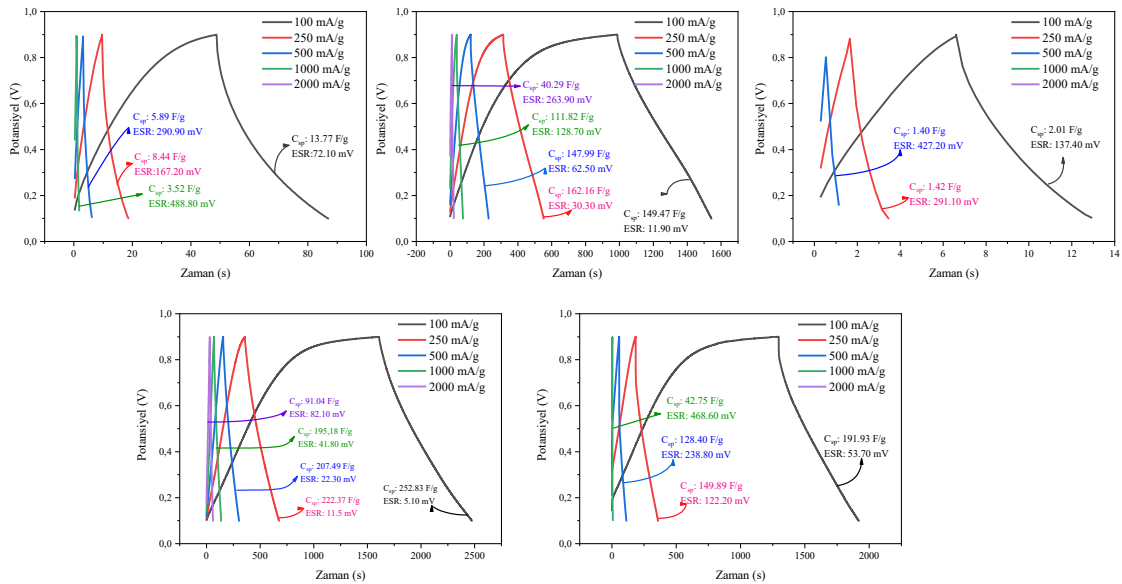
7.3.1.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizi

Simetrik üçgen şeklindeki GCD eğrileri, elektrot/elektrolit arayüzünde elektrokimyasal çift katmanların oluştuğu anlamına gelir. 100 mA/g akım yoğunluğu ile yapılan deneylerde simetrik üçgen şekli oluşmamıştır (Şekil 27a). Aynı zamanda bu, Coulombic verimliliğinin oldukça düşük olduğu anlamına gelir ve bu nedenle diğer numuneler için ilgili sonuçlar dikkate alınmamıştır. 2000 mA/g akım yoğunluğu hariç, değişen Co konsantrasyonu ve değişen akım yoğunlukları arasında spesifik kapasitans ve ESR değerlerinde neredeyse ihmal edilebilir bir değişiklik vardı. Bu numunelerin Coulomb verimleri birbirine benzer (Tablo 7a). Akım yoğunluğunun 1000 mA/g'den 2000 mA/g'ye artmasıyla birlikte spesifik kapasitans yaklaşık %50-65 aralığında azaldı; bu da düşük oranlı kapasiteye işaret ediyor. Yük hareketliliğinin arttığını gösteren ESR değerleri de yaklaşık %100 arttı. Yani diğer örneklerde 2000 mA/g akım yoğunluğu gözardı edildi.

Tablo 7. Farklı akım yoğunluklarındaki tüm numuneler için GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans ve ESR değerleri (C_{sp} , F/g ve ESR, mV).

	100 mA/g			250 mA/g			500 mA/g			1000 mA/g			2000 mA/g		
	C_{sp}	ESR	% η	C_{sp}	ESR	% η	C_{sp}	ESR	% η	C_{sp}	ESR	% η	C_{sp}	ESR	% η
a) Konstantrasyon $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ %															
Co2.5-8-P	249.52	6.2	58.56	216.73	14.9	90.58	211.36	29.6	94.7	195.85	59.7	97.9	91.3	117.3	97.93
Co5-8-P	109.03	3.1	81.81	102.73	6.6	95.63	99.58	11.5	97.78	96.73	23.8	98.61	46.72	48	99.77
Co10-8-P	252.83	5.1	53.73	222.37	11.5	88.36	207.49	22.3	94.78	195.18	41.8	97.9	91.04	82.1	99.2
Co20-8-P	404.66	12.3	52.84	304.4	27.8	90.28	272.91	53.8	96.41	251.42	104.3	98.92	110.63	209.3	100
b) Karbonizasyon Sıcaklığı															
Co10-6-P	83.27	36.9	78.3	65.55	79.3	94.85	51.97	161.5	98.3	12.94	330.2	83.57	nd	nd	nd
Co10-7-P	116.89	3.2	70.57	126.89	6.2	91.47	105.73	13.5	96.88	103.17	25.1	98.79	48.85	52.2	99.1
Co10-8-P	252.83	5.1	53.73	222.37	11.5	88.36	207.49	22.3	94.78	195.18	41.8	97.9	91.04	82.1	99.2
Co10-9-P	123.28	4.8	78.56	113.73	11.1	94.92	109.24	22	97.73	105.25	41.2	99.37	50.22	84.8	99.44
c) Aktivasyon ajanı															
Co10-8-S	13.77	72.1	77.95	8.44	167.2	93.25	5.89	290.9	96.02	3.52	488.8	nd	nd	nd	nd
Co10-8-K	149.47	11.9	56.2	162.16	30.3	75.96	147.99	62.5	86.42	111.82	128.7	94.52	40.3	263.9	99.15
Co10-8-C	2.01	137.4	95.16	1.42	291.1	111.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co10-8-P	252.83	5.1	53.73	222.37	11.5	88.36	207.49	22.3	94.78	195.18	41.8	97.9	91.04	82.1	99.2
Co10-8-Zn	191.93	53.7	47.82	149.89	122.2	94.04	128.4	238.8	98.2	42.75	468.6	93.63	nd	nd	nd

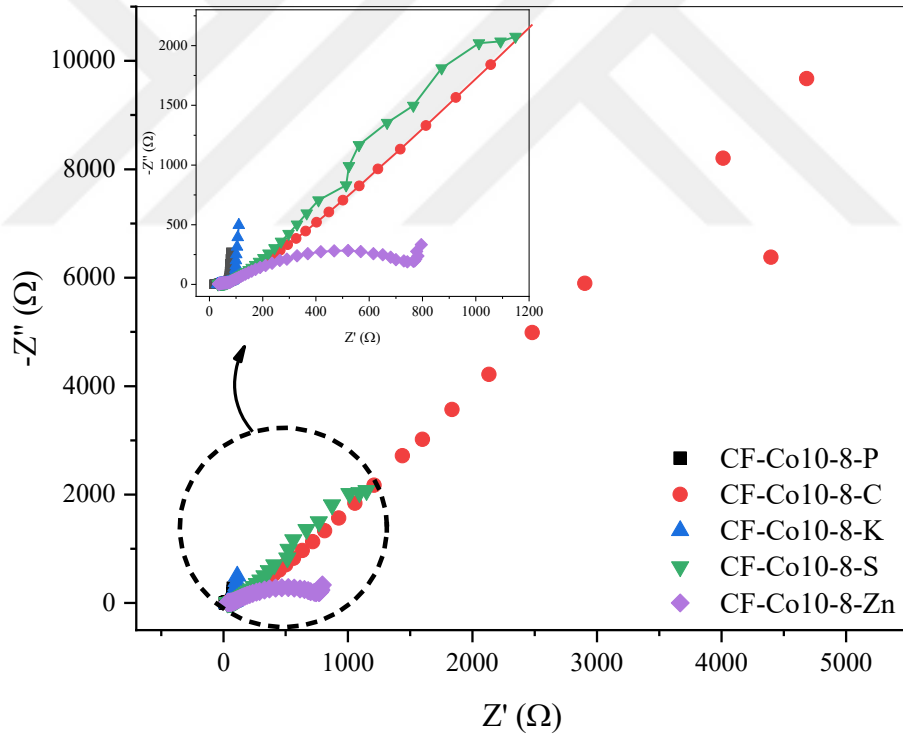
CF-Co10-8-P, CF-Co10-8-Zn, CF-Co10-8-K ve CF-Co10-8-S numunelerinin spesifik kapasitansları 100-2000 mA/g akım yoğunluğu aralıklarında ölçülmüştür. (Tablo 7). Tabloda görüldüğü gibi CF-Co10-8-C ve CF-Co10-8-S numunesinin spesifik kapasitansı 100 mA/g ve 250 mA/g akım yoğunluğunda hesaplanmıştır. Buna göre numunenin spesifik kapasitansı neredeyse yok denecek kadar az ve ESR değeri oldukça yüksektir. 500 mA/g dahil diğer akım yoğunluklarında, CF-Co10-8-S ve CF-Co10-8-C örneklerinin elektrokimyasal kinetiği bozulmuştur. Co10-8-Zn örneğinde akım yoğunluğu arttıkça ESR değerleri yaklaşık %95 oranında artmış, spesifik kapasitans değerleri ise yaklaşık %60 oranında azalmıştır. Akım yoğunluğu 1000 mA/g'den 2000 mA/g'ye çıktığında numunenin hücre içi direnci arttığı için kapasitans özelliği bozulmuştur. CF-Co10-8-K ve CF-Co10-8-P örnekleri daha yüksek oran yetenekleri göstermiştir. Beklendiği gibi yük hareketliliğinin artması nedeniyle akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte ESR değerleri de artmıştır. Düşük ESR değerleri, CF-Co10-8-P örneğinde görülebileceği gibi GCD eğrilerinin mükemmel üçgen şekli oluşturmaya neden olmuştur. Sonuç olarak EDLC uygulamalarında yüksek spesifik kapasitans, düşük ESR değerleri ve yüksek kulombik verim sağlayan aktif karbonlar tercih edilmektedir.



Şekil 27. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların GCD eğrileri a) CF-Co10-8-S, b) CF-Co10-8-K, c) CF-Co10-8-C, d) CF-Co10-8-Zn ve e) CF-Co10-8-P

7.3.1.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektrum (EIS) Analizi

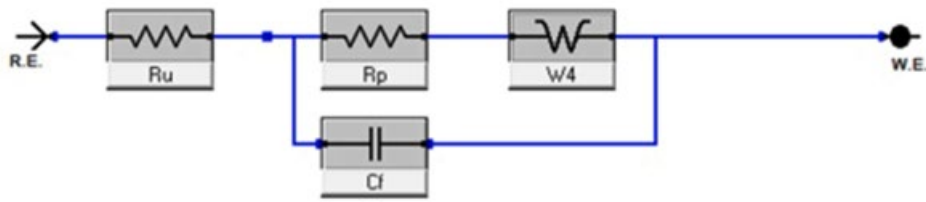
Pilleri ve kapasitörleri karakterize etmek için kullanılan EIS, bir frekans alanı tekniğidir. Bu teknikle ölçülen toplam empedans, en yüksek frekans bölgesinde (toplu elektrolit direnci) x-kesişim noktası, orta frekans bölgesinde yarım daire (elektrot ve toplu çözelti arasındaki arayüz empedansı) ve üç farklı bölgeyi içeren bir Nyquist grafiği oluşturur. Düşük frekans bölgesindeki ani artış (parçacık içi gözeneklerle ilişkili empedans). İdeal bir EDLC'nin Nyquist grafikleri, esas olarak faradik süreci içermediğinden ve dolayısıyla yarım daire şeklinde ve iyon difüzyonu meydana gelmediğinden, gerçek parça ekseninden yaklaşık 90°'lik bir düz çizgi gösterir. Ancak aktif karbon ve grafen gibi karbon bazlı kapasitörlerde içerdikleri redoks fonksiyonel grupları ve/veya faradik yük transfer işlemleri için katkılı redoks heteroatomları nedeniyle yarım daire gözlenir.



Şekil 28. Farklı aktivasyon ajanları kullanılarak üretilen aktif karbonların empedans Nyquist grafikleri

Şekil 28, üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda seçilen numunelerin EIS sonuçlarını göstermektedir. Orta frekans bölgesindeki yarım dairenin çapının daha büyük olması, elektrot ile toplu çözelti arasındaki arayüz direncinin yüksek olduğu anlamına gelir (Pintor et al., 2013). Bu Co10-8-Zn örneğinde açıkça görülmektedir.

Aktivasyon ajanı olarak kullanılan $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon numunesinin gözeneklerinin bağlayıcı ile doldurularak yalıtkan bir tabaka oluşturduğu düşünülmektedir. Bunun elektrotun iletkenliğini azalttığı ve arayüz direncinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Co10-8-S numunesinin Nyquist eğrisinde elektrot iletkenliği artmasına rağmen düşük frekans bölgesinde 61,04 derecelik eğimle (Bode grafiği ile belirlenen) bir artış gözlenmektedir. Co10-8-S ve Co10-8-Zn örnekleri dışında diğer örneklerin Nyquist eğrileri tipik süperkapasitör davranışı sergiliyor. Co10-8-P ve Co10-8-K numunelerinin elektrot temas direnci (ESR) diğerlerine göre daha düşük olduğundan elektrik iletkenliklerinin daha yüksek olması beklenmektedir. H_3PO_4 aktivasyon ajanı kullanılan aktif karbonun düşük frekans bölgesindeki eğim 73,46 derece iken KOH aktivasyon ajanı kullanılan aktif karbonun düşük frekans bölgesindeki eğim 77,46 dereceye çıkmıştır. Dolayısıyla, Co10-8-K numunesinin 90° 'ye daha yakın bir eğime sahip olduğu için ve elektrot/elektrolit direnci oluşmadığı için spesifik kapasitansının Co10-8-P numunesine kıyasla daha yüksek olması beklenmiştir. Fakat Co10-8-K numunesinin %80'i mikrogözenek ve %20'si mezogözeneklerden oluştuğu için empedansın daha düşük çıkmasında etkili olabilir. Bu empedans farkı, farklı gözenek şekillerinden kaynaklanıyor olabilir veya elektrotların ıslanabilirliğini etkileyen yüzey fonksiyonel gruplarının türü ve miktarı; veya redoks heteroatomlarının faradik yük transfer süreçlerinden de kaynaklanabilir.

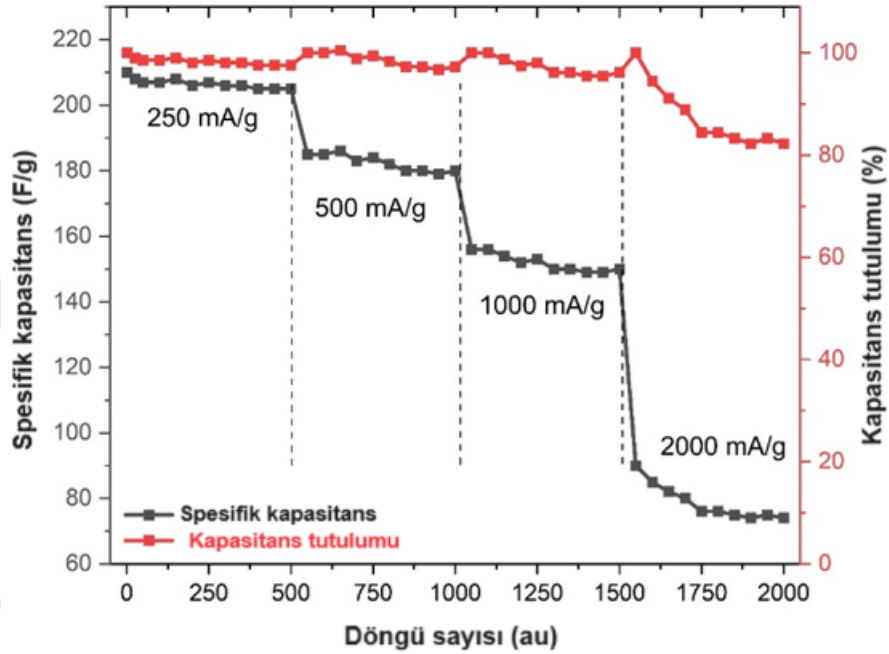


Şekil 29. CF-Co10-8-P numunesi için eşdeğer devre modeli

Empedans spektrumunu simüle etmek için kullanılan eşdeğer devre modeli Şekil 29'da gösterilmektedir. R_u elektrot direncidir, R_p elektrolit direncidir, (R_p) direnci ve yarım daireyle ilişkili sabit faz elemanını temsil eder. Şekil 29'da gösterilen CF-Co10-8-P örneğinin R_u değeri ve R_p değeri sırasıyla $16,51 \pm 0,25 \Omega$ ve $2,53 \pm 0,3 \Omega$ olarak belirlenmiştir. Bu veriler, düşük elektrot temas direncine, yüksek elektrik iletkenliğine ve yüksek yük aktarım direncine sahip CF-Co10-8-P numunesiyle tutarlıdır. Bu veriler, Tablo 7'de verilen CF-Co10-8-P numunesinin GCD değerlerini

desteklemektedir. Sonuç olarak elektrokimyasal ölçüm sonuçları incelendiğinde, mezogözenekli yapıya sahip aktif karbonlar hemen hemen benzer kapasitif özellikler gösterse de elektrot/elektrolit dirençleri farklılıklar göstermiştir.

7.3.2. Süperkapasitör Fabrikasyon Test Ölçüm Analizi



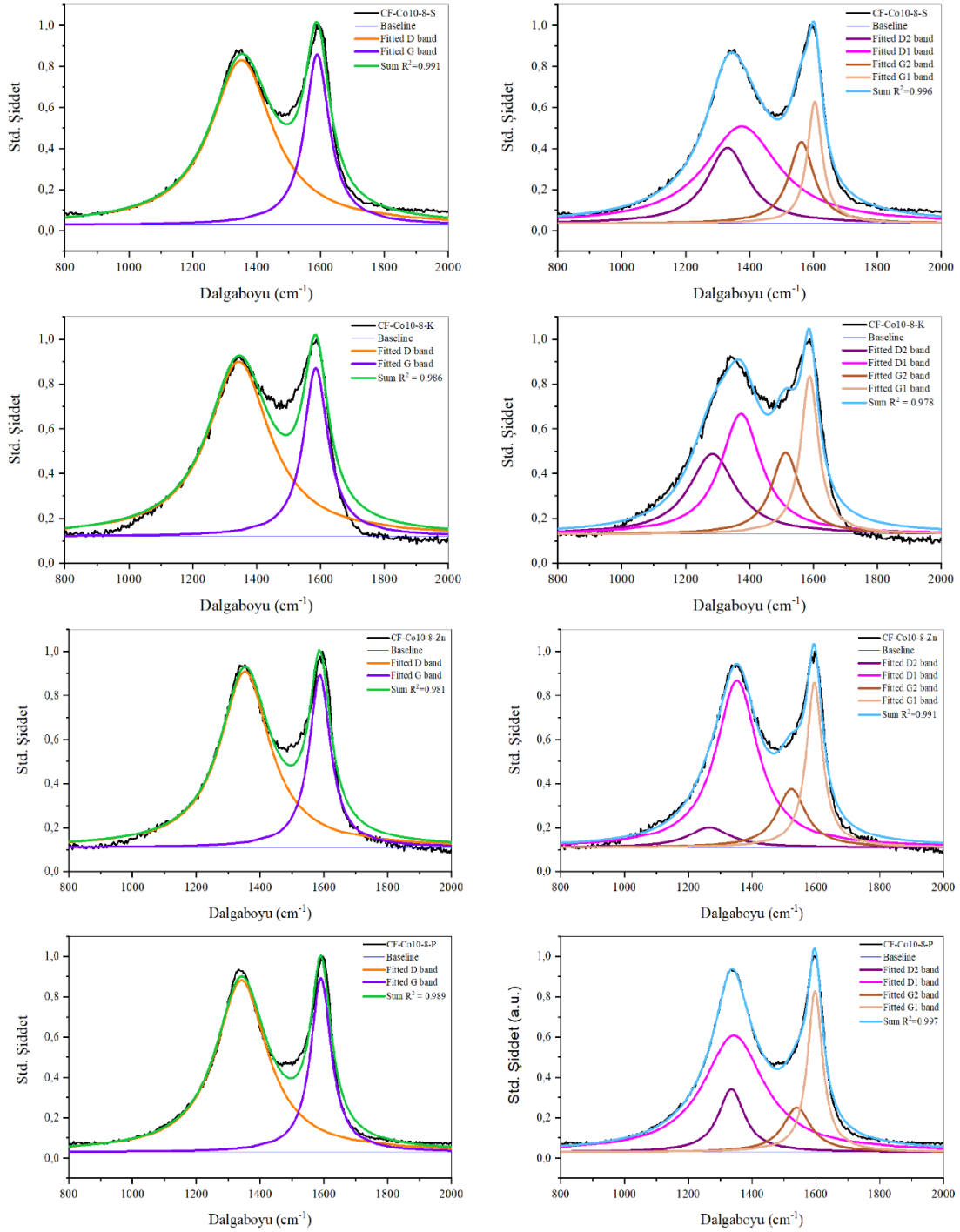
Şekil 30. Elektrot aktif malzemesi olarak CF-Co10-8-P numunesi kullanılarak fabrike edilen kapasitörün çevrim ömrü

Şekil 30, gerçek benzeri fabrikasyon süper kapasitör için artan döngü sayısı ile birlikte spesifik kapasitans ve kapasitif tutmadaki değişimi temsil etmektedir. Üretilen süper kapasitör, 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunlukları için 500 döngü boyunca yüksek elektrokimyasal stabilite göstermiştir. 2000 mA/g akım yoğunluğu için spesifik kapasitans 90 F/g'den 74 F/g'ye düşmüştür, bu da kapasitif tutmada yaklaşık %28 kayba karşılık gelmektedir. Bu, akım akışının yüksek yoğunluğuna bağlanabilir. Elektrot malzemesinin gözenekli yapısı ve yüzey yapısı yüksek akımı karşılayamaz. Bununla birlikte, 1000 mA/g'deki spesifik kapasitans ve kapasitif tutma, daha önce yayınlanan çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça umut verici görünmektedir. Bu sonuçlar, H₃PO₄ ile aktifleştirilen karbon köpüklerden türetilmiş elektrotların, elektrokimyasal olarak oldukça kararlı ve uzun çevrim ömrüne sahip süperkapasitörler için iyi adaylar olduğunu kanıtlamaktadır.

7.4. Raman Spektroskopisi Sonuçları

Raman spektroskopisi, karbon malzemelerin mikro yapısını karakterize etmek ve grafitleşme derecesini belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Liu ve diğerleri, 2022; Sadezky ve diğerleri, 2005). Örnek CF-10-8-P'nin kısmi Raman spektrumunun iki ve dört Lorentzian zirvesine ters evrişimi Şekil 31'de gösterilmektedir. 1580-1600 cm^{-1} civarındaki keskin zirve G bandı ve 1300-1400 cm^{-1} civarındaki keskin zirve D bandı, karbon malzemelerin spektrumundaki karakteristik zirvelerdir (Yoo vd., 2012). D ve G bantları, sp^3 hibridizasyonunun düzensiz karbon yapısının A_{1g} titreşimleriyle ilişkilidir ve sırasıyla sp^2 hibridizasyonu (grafitik yapı) karbon atomlarının E_{2g} fonon titreşimlerinden kaynaklanır (Ghosh vd., 2019; Kaufman vd., 1989; Yakaboğlu ve diğerleri, 2021). İlk olarak, gözenekli karbon malzemelerin ($R=I_D/I_G$) grafitleşme derecesini belirlemek için bunları G ve D bantlarına ayırıştırarak ve ikinci aşamada dört tepeli D_1 'e ayırıştırarak normalleştirilmiş deneysel eğriler iki Lorentzian tepe noktası kullanılarak hesaplandı. G_1 , D_2 ve G_2 bantları (Yumak vd., 2020). $R>1$, karbon malzemenin düzensiz bir yapıya sahip olduğunu, yani karbon malzemenin daha fazla kusura sahip olduğunu temsil eder. Düşük R değeri, karbon malzemenin grafitleşme derecesinin yüksek, kristalit boyutunun küçük olduğunu gösterir (atıf ekle). Aktif karbon malzemelerinin I_D/I_G , I_{D1}/I_{G1} ve I_{D2}/I_{G2} oranları Tablo 9'da sunulmaktadır.

I_D/I_G oranları incelendiğinde örnekler arasında anlamlı bir fark gözlenmedi. $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan G_1 piklerindeki hafif değişiklik, kullanılan aktivasyon ajanlarına bağlı olarak karbon malzemelerin bazal düzlem yapısında küçük bir değişiklik oluşturmaktadır. Daha keskin G_1 ve D_1 zirveleri (Şekil 31 - H_3PO_4), bağ açısı düzenine sahip grafit yapısının sarmal kısa bir bazal düzleme sahip olduğunu gösterir. Daha geniş G_2 ve D_2 zirveleri, bağ bozukluğu olan amorf sp^2 karbon kümeleriyle ilişkilidir (Hu ve Hsieh, 2017). H_3PO_4 numunesinin I_{D2}/I_{G2} oranının diğer numunelere göre artması amorf karbon alanlarının genişlediğine işaret etmektedir. CF-10-8-Zn örneğinin diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha yüksek I_{D1}/I_{G1} ve daha düşük I_{D2}/I_{G2} oranı hem bazal düzlemin hem de amorf karbon kümelerinin boyutunun azaldığını gösterir.



Şekil 31. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların Raman spektrumu

Tablo 6 (BET tablosu) ve Tablo 8 (Raman tablosu)'nda görülebileceği gibi, mikroyapılı kenarlardaki kusurların ve ekstra aktif noktaların daha fazla olması nedeniyle mikro gözeneklilik ile ID/IG arasında pozitif bir ilişki vardır (C. Zhang ve ark., 2017). Yapıda kimyasal aktivasyon yoluyla oluşan mikro gözeneklilik, pozitif bir elektrokimyasal etki yaratabilmektedir.

Tablo 8. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların Raman Spektrum (I_D/I_G) oranları

Sample	G1		G2		D1		D2		I_{D1}/I_{G1}	I_{D2}/I_{G2}	$R^2 *$	G		D		I_D/I_G	$R^2 *$
	ν	FWHM	ν	FWHM	ν	FWHM	ν	FWHM				ν	FWHM	ν	FWHM		
CF-Co10-8-P	1597	56.8	1540	105.2	1342	231.9	1335	99.6	0.73	1.37	0.981	1591	77.4	1342	195.4	0.99	0.989
CF-Co10-8-S	1604	56.0	1563	95.0	1375	280.8	1331	155.2	0.81	0.93	0.996	1589	93.0	1353	236.4	0.97	0.991
CF-Co10-8-Zn	1595	60.5	1523	109.8	1352	158.5	1266	156.3	1.01	0.54	0.991	1587	81.0	1353	190.2	1.02	0.98
CF-Co10-8-K	1588	66.4	1513	106.3	1373	153.8	1284	175.5	0.80	0.99	0.978	1585	92.8	1344	235.4	1.03	0.986

7.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları

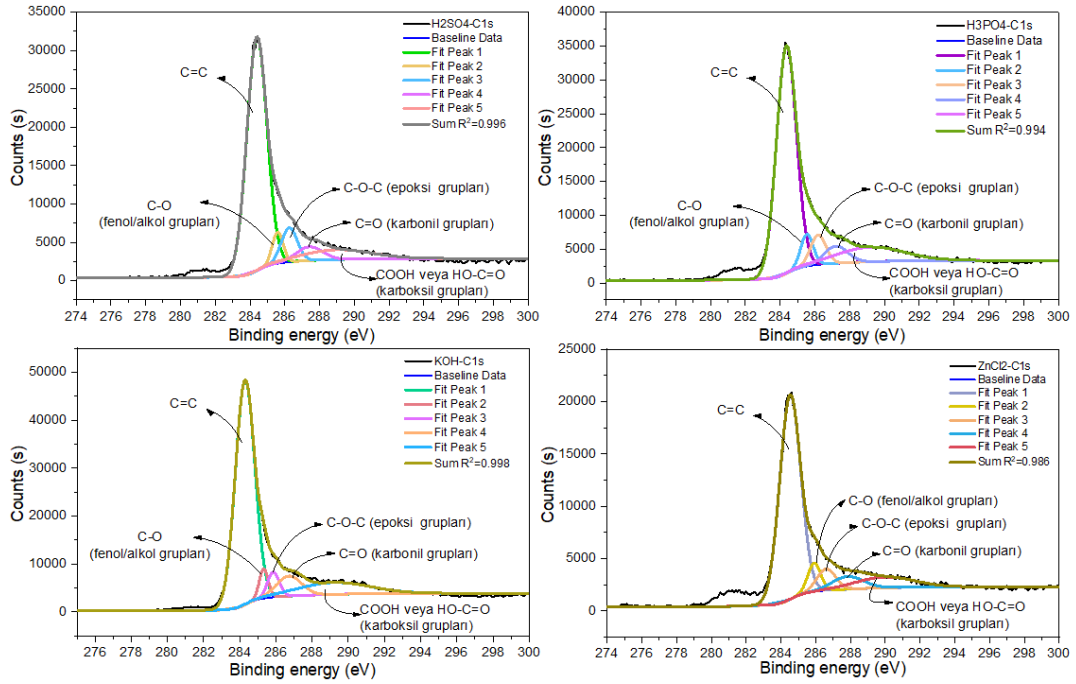
XPS spektroskopisi, karbon malzemelerin yüzey özelliklerini anlamak için (karbonların heteroatomlarla ve farklı kimyasal türlerle bağlarını belirlemek amacıyla) yüzey fonksiyonel gruplarındaki değişiklikleri inceleyen bir yöntemdir (Velo-Gala vd., 2014). Şekil 27, CF-Co10-8-P örneğinin Gaussian fonksiyonunu kullanarak C1s ve O1s tepe noktalarının ters evrişimini göstermektedir. Yüzey fonksiyonel grupları literatürdeki karakteristik bağ enerjileri kullanılarak belirlendi (Tablo 9) (Vautard ve diğerleri, 2012; Velo-Gala ve diğerleri, 2014; Zhou ve diğerleri, 2007).

Tablo 9. XPS spektrumunu dekonvolüasyon sonuçları

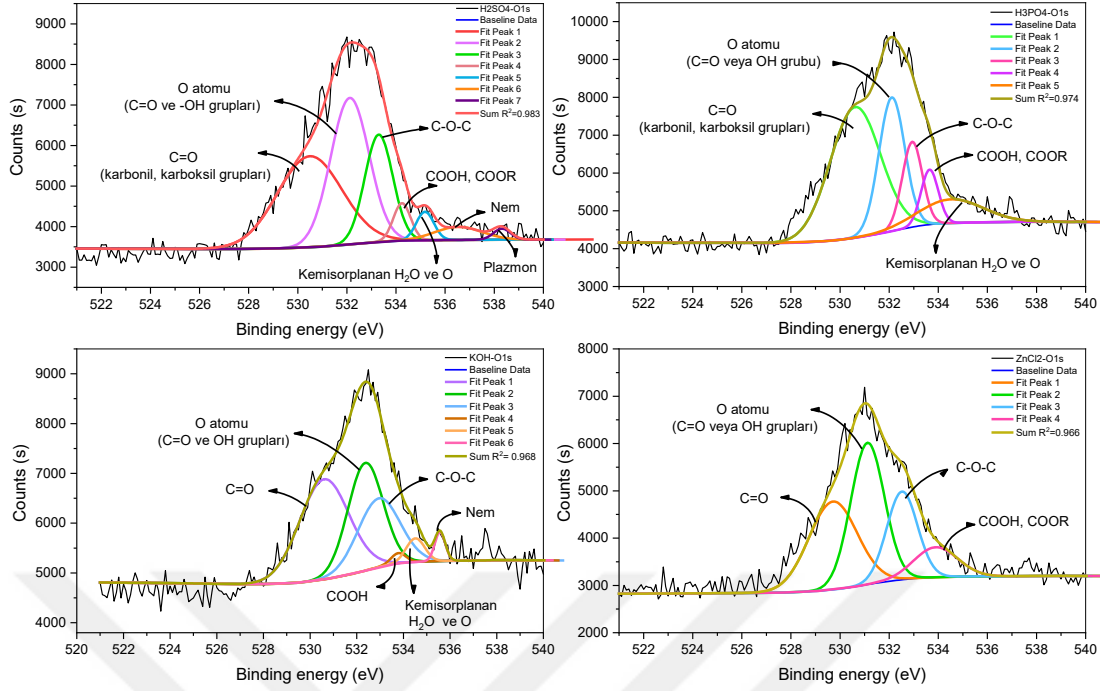
Alan	Pik	Bağ Enerjisi (eV)	Nitelik
C1s	1	284.5 ± 0.2	Grafitik C (sp ²)
	2	285.2 ± 0.2	C-O (fenol veya alkol gruplarındaki)
	3	286.0 ± 0.2	C-O-C (Epoksi grupları)
	4	287.4 ± 0.2	>C=O (Karbonil, kinon ve ketonlar)
	5	289.1 ± 0.2	O-C=O (karboksilik asit, karboksilik anhidrit)
O1s	1	531.1 ± 0.3	C=O (kinon ve karbonil grupları)
	2	532.2 ± 0.2	C=O ve -OH (lakton, anhidrit ve hidroksil grupları)
	3	533.1 ± 0.2	-C-O-C- (lakton ve anhidritler)
	4	534.0 ± 0.1	-COOH or COOR
	5	535.1 ± 0.4	Kemisorplanan su veya oksijen

Yukarıda açıklandığı gibi, farklı kimyasal aktivasyon maddeleri kullanılarak elde edilen aktif karbonlar çok benzer yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir (Şekil 32 ve Şekil 33). Bu nedenle yüzey fonksiyonel gruplarının elektrokimyasal performansın iyileştirilmesine büyük katkı sağlaması beklenmektedir. CF-Co10-8-S, CF-Co10-8-P ve CF-Co10-8-Zn örneğinde fenolik/alkol grupları sayıca benzerken, CF-Co10-8-K örneğinde sadece daha azdır. Karbonil grubunun CF-Co10-8-K numunesinde bol miktarda bulunmasına rağmen Tablo 9'daki yüzey fonksiyonel grupları arasında elektrokimyasal performansa herhangi bir katkısının olmadığı düşünülmektedir. Ancak karboksil/karbonat, kinon ve hidroksillerin redoks reaksiyonları kinetiğe sahip olduğundan sahte kapasitans oluşturmaları beklenir. Ayrıca O1s grafiğinde karbonil ve

karboksil gruplarının elektrot malzemelerinin ıslanabilirliğini artırarak sözde kapasitans oluşturmaları beklenmektedir. Böylece yüzey fonksiyonel grupları enerji yoğunluğunun artırılmasında rol oynar. Bu nedenle CF-10-8-P numunesinin yüksek fenolik/alkol, karbonil ve karboksil grupları içeriği nedeniyle diğer numunelere kıyasla daha yüksek kapasitif performans sunması beklenmektedir.



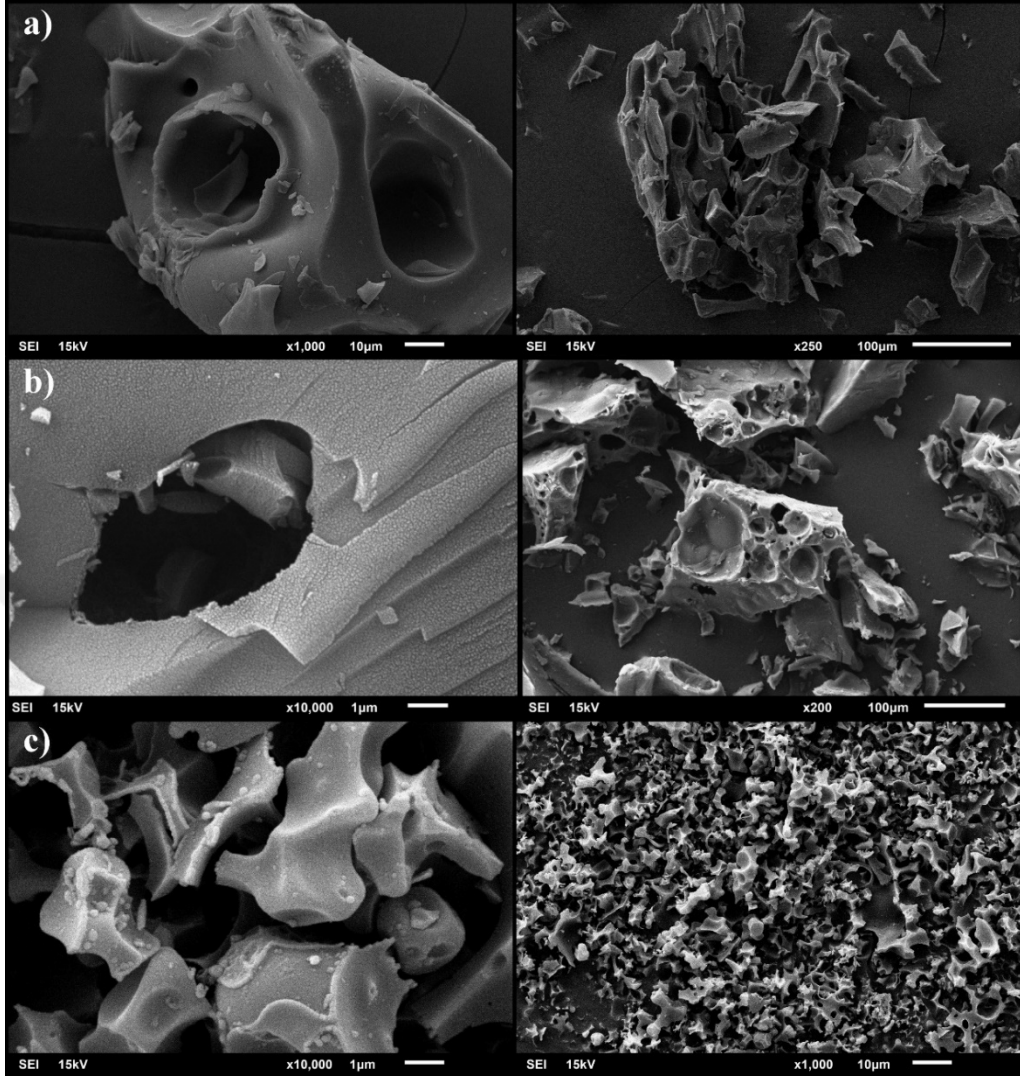
Şekil 32. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların C1s spektrumlarının dekonvolüsyonu



Şekil 33. Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların O1s spektrumlarının dekonvolüsyonu

7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçlarının BET Yüzey Alanı ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Seçilen aktif karbon numunelerinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri Şekil 34'te gösterilmektedir. Her üç numunenin de farklı yüzey morfolojilerine sahip olması dikkat çekicidir. Şekil 34a'da, kimyasal aktivasyon işlemi ve karbonizasyon yapılmadan başlangıç malzemesi olarak kullanılan karbon köpüğü "aktif edilmemiş- CF-Co10 numunesi"nin gözenekli olmadığı ve mevcut gözenekliliğin makro gözenekler oluşturduğu görülmektedir. Aktivasyon işlemi ve karbonizasyon gerçekleştirildiğinde örneklerde mikro ve mezogözenekli oluşumlar meydana gelmiştir. H₃PO₄ kullanılarak hazırlanan Şekil 34b'deki CF-Co10-8-P numunesinde, mikro gözenekler ve mezo gözenekler ağırlıklı olarak artan toplam gözenek hacmiyle gözlenirken, daha düzensiz olan ve farklı boyutlarda boşluklar içeren daha pürüzlü bir yüzey sergiliyor. Bu artan gözenek dağılımı beklendiği gibi numunenin yüzey alanını da arttırdı. Şekil 34c'de KOH kullanılarak hazırlanan CF-Co10-8-K örneğinde farklı boyutlarda düzenli ve krater tipi oluşumlar dikkat çekmektedir. Mikro gözenekliliğin miktarı mezo gözeneklilikten daha fazladır ve BET yüzey alanları tarafından desteklenir.



Şekil 34. Üretilen aktif karbonların farklı ölçeklendirmelerle SEM görüntüleri a) aktifleştirilmemiş-CF-Co10 b) CF-Co10-8-P c) CF-Co10-8-K

8. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, sukroz bazlı başlangıç maddeleri ile farklı konsantrasyonlardaki (%2,5 ; 5; 10; 20) köpürtücü ajan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak karbon köpük malzemeler üretilmiş ve elde edilen karbon köpükler farklı karbonizasyon sıcaklığı (600, 700, 800, 900°C) ve farklı kimyasal aktivasyon ajanları (H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 , H_2SO_4 , K_2CO_3) kullanılarak aktif karbon numuneleri üretilmiştir. Üretilen numuneler, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmış ve morfolojik özelliklerinin (yüzey alanı, gözenekliliği ve yüzey özellikleri) elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerin performansına etkileri hem üç elektrotlu sistem de hem CR2032 kapları arasında fabrike edilen sistemde incelenmiştir.

EDLC için hazırlanan karbon malzemelerin yüksek yüzey alanına ve bol miktarda mikro ve mezo gözenekliliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı karbonizasyon sıcaklığı (600–900°C) ve farklı aktivasyon ajanlarının kullanımıyla elde edilen aktif karbonların iyi iletkenlik performansı gösterdiği ve süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılmalarında belirleyici bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. 1 M Na_2SO_4 elektrolit içeren üç elektrotlu bir sistemde maks. C_{sp} ve min. ESR, CF-Co10–8-P numunesinde 250 mA/g’de sırasıyla 222,37 F/g ve 11,5 mV olarak ölçülmüştür.

Köpürtücü ajan olarak kullanılan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ’nin iki rolü vardır. Öncelikle düşük sıcaklıklarda ayrışarak ürettiği NO_x gazları sayesinde karbon malzemenin hacmini artırarak gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların elde edilmesini sağlamıştır. Böylece elektrot/elektrolit arayüzlerinde redoks aktif bölgelerin ortaya çıkışı kolaylaştırılmıştır. İkincisi, $\text{Co}(\text{II})$ etkili bir Lewis asidi ve redoks aktif bir metal olduğundan yapıdaki oksijen içeriğini artırarak fonksiyonel grupların oluşumunda etkin rol oynamıştır. Bu sayede elektrotların ıslanabilirliğini arttırmıştır ve psödokapasitans oluşturarak enerji yoğunluğunun artmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Ayrıca hazırlanan EDLC süperkapasitör, farklı akım yoğunluklarında 500 çevrimin üzerinde yüksek elektrokimyasal stabilite ile uzun bir kullanım ömrü sergilemiştir; bu, hiyerarşik yapının stabilitesi üzerinde aktif karbon katmanları ve ara katman iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimin arttırılmasında faydalıdır. Sonuç

olarak, Co(II) nitrattan türetilen sukroz bazlı karbon malzemeler, yüksek kapasitif performanslı süperkapasitör uygulamaları elde etmek için yeni bir yol açabilir.



KAYNAKÇA

- Abbas, Q., Pajak, D., Frackowiak, E., & Béguin, F. (2014). Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 140, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.096>
- Abbas, Q., Ratajczak, P., Babuchowska, P., Comte, A. Le, Bélanger, D., Brousse, T., & Béguin, F. (2015). Strategies to Improve the Performance of Carbon/Carbon Capacitors in Salt Aqueous Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5148–A5157. <https://doi.org/10.1149/2.0241505jes>
- Ania, C. O., Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., Parra, J. B., & Béguin, F. (2007). The Large Electrochemical Capacitance of Microporous Doped Carbon Obtained by Using a Zeolite Template. *Advanced Functional Materials*, 17(11), 1828–1836. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600961>
- Armandi, M., Bonelli, B., Geobaldo, F., & Garrone, E. (2010). Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3), 414–420. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.021>
- Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., & Kötz, R. (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43(6), 1303–1310. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.001>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications (3. Edition)*. John Wiley & Sons.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials*, 26(14), 2219–2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
- Bichat, M. P., Raymundo-Piñero, E., & Béguin, F. (2010). High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte. *Carbon*, 48(15), 4351–4361. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.049>
- Boukhalfa, S., Gordon, D., He, L., Melnichenko, Y. B., Nitta, N., Magasinski, A., & Yushin, G. (2014). In Situ Small Angle Neutron Scattering Revealing Ion Sorption in Microporous Carbon Electrical Double Layer Capacitors. *ACS Nano*, 8(3), 2495–2503. <https://doi.org/10.1021/nn406077n>
- Boyjoo, Y., Cheng, Y., Zhong, H., Tian, H., Pan, J., Pareek, V. K., Jiang, S. P., Lamonier, J. F., Jaroniec, M., & Liu, J. (2017). From waste Coca Cola® to activated carbons with impressive capabilities for CO₂ adsorption and supercapacitors. *Carbon*, 116, 490–499. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.030>

- Brezesinski, T., Wang, J., Polleux, J., Dunn, B., & Tolbert, S. H. (2009). Templated Nanocrystal-Based Porous TiO_2 Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1802–1809. <https://doi.org/10.1021/ja8057309>
- Brousse, T., & Bélanger, D. (2003). A Hybrid Fe_3O_4 - MnO_2 Capacitor in Mild Aqueous Electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(11), A244. <https://doi.org/10.1149/1.1614451>
- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91(1), 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- Cai, T., Zhou, M., Ren, D., Han, G., & Guan, S. (2013). Highly ordered mesoporous phenol–formaldehyde carbon as supercapacitor electrode material. *Journal of Power Sources*, 231, 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.072>
- Cambaz, Z. G., Yushin, G. N., Gogotsi, Y., Vyshnyakova, K. L., & Pereselenstseva, L. N. (2006). Formation of Carbide-Derived Carbon on β -Silicon Carbide Whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 509–514. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00780.x>
- Centeno, T. A., Sereda, O., & Stoeckli, F. (2011). Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: a regular pattern. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(27), 12403. <https://doi.org/10.1039/c1cp20748b>
- Centeno, T. A., & Stoeckli, F. (2010). The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT. *Carbon*, 48(9), 2478–2486. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.020>
- Cericola, D., & Kötz, R. (2012). Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochimica Acta*, 72, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>
- Cericola, D., Novák, P., Wokaun, A., & Kötz, R. (2011). Hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries: An experimental analysis of the different possible approaches utilizing activated carbon, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiMn_2O_4 . *Journal of Power Sources*, 196(23), 10305–10313. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.032>
- Chapman, D. L. (1913). LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(148), 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>
- Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18), 3392–3395. <https://doi.org/10.1002/anie.200704894>

- Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., & Taberna, P. L. (2006). Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science*, 313(5794), 1760–1763. <https://doi.org/10.1126/science.1132195>
- Choi, C., Sim, H. J., Spinks, G. M., Lepró, X., Baughman, R. H., & Kim, S. J. (2016). Elastomeric and Dynamic MnO₂/CNT Core-Shell Structure Coiled Yarn Supercapacitor. *Advanced Energy Materials*, 6(5), 1502119. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502119>
- Choi, N., Chen, Z., Freunberger, S. A., Ji, X., Sun, Y., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L. F., Cho, J., & Bruce, P. G. (2012). Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(40), 9994–10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>
- Conway, B. E. (1999). Electrochemical Supercapacitors. In *Electrochemical Supercapacitors*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
- Conway, B. E. (2013). Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. In *Springer Science & Business Media*. Springer Science & Business Media.
- Conway, B. E., Birss, V., & Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 66(1–2), 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02474-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02474-3)
- Conway Brian E. (2005). Impedance Behavior of Electrochemical Supercapacitors and Porous Electrodes. In *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* (Vol. 2, p. 469). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471716243.fmatter>
- Czagany, M., Hompoth, S., Keshri, A. K., Pandit, N., Galambos, I., Gacsi, Z., & Baumli, P. (2024). Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. *Materials*, 17(3), 702. <https://doi.org/10.3390/ma17030702>
- de Levie, R. (1963). On porous electrodes in electrolyte solutions. *Electrochimica Acta*, 8(10), 751–780. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(63\)80042-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(63)80042-0)
- de Levie, R. (1964). On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. *Electrochimica Acta*, 9(9), 1231–1245. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)85015-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)85015-5)
- Deng, W., Xu, Y., Zhang, X., Li, C., Liu, Y., Xiang, K., & Chen, H. (2022). (NH₄)₂Co₂V₁₀O₂₈·16H₂O/(NH₄)₂V₁₀O₂₅·8H₂O heterostructure as cathode for high-performance aqueous Zn-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 903, 163824. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163824>
- Deschamps, M., Gilbert, E., Azais, P., Raymundo-Piñero, E., Ammar, M. R., Simon, P., Massiot, D., & Béguin, F. (2013). Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR. *Nature Materials*, 12(4), 351–358. <https://doi.org/10.1038/nmat3567>

- Dobele, G., Dizhbite, T., Gil, M. V., Volperts, A., & Centeno, T. A. (2012). Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO₂ capture. *Biomass and Bioenergy*, 46, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.010>
- Dutta, A., Mitra, S., Basak, M., & Banerjee, T. (2023). A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception. *Energy Storage*, 5(1). <https://doi.org/10.1002/est2.339>
- Eliad, L., Salitra, G., Soffer, A., & Aurbach, D. (2001). Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(29), 6880–6887. <https://doi.org/10.1021/jp010086y>
- Ersoy, D. A., McNallan, M. J., & Gogotsi, Y. (2001). Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics. *Materials Research Innovations*, 5(2), 55–62. <https://doi.org/10.1007/s100190100136>
- Evanoff, K., Khan, J., Balandin, A. A., Magasinski, A., Ready, W. J., Fuller, T. F., & Yushin, G. (2012). Towards Ultrathick Battery Electrodes: Aligned Carbon Nanotube - Enabled Architecture. *Advanced Materials*, 24(4), 533–537. <https://doi.org/10.1002/adma.201103044>
- Fang, B., Zhou, H., & Honma, I. (2006). Ordered Porous Carbon with Tailored Pore Size for Electrochemical Hydrogen Storage Application. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10), 4875–4880. <https://doi.org/10.1021/jp056063r>
- Feng, G., Qiao, R., Huang, J., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2010). Ion Distribution in Electrified Micropores and Its Role in the Anomalous Enhancement of Capacitance. *ACS Nano*, 4(4), 2382–2390. <https://doi.org/10.1021/nn100126w>
- Frackowiak, E., & Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937–950. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
- Gao, C., Huang, J., Xiao, Y., Zhang, G., Dai, C., Li, Z., Zhao, Y., Jiang, L., & Qu, L. (2021). A seamlessly integrated device of micro-supercapacitor and wireless charging with ultrahigh energy density and capacitance. *Nature Communications*, 12(1), 2647. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22912-8>
- Garcia-Gomez, A., Barranco, V., Moreno-Fernandez, G., Ibañez, J., Centeno, T. A., & Rojo, J. M. (2014). Correlation between Capacitance and Porosity in Microporous Carbon Monoliths. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(10), 5134–5141. <https://doi.org/10.1021/jp411076a>
- García-Gómez, A., Moreno-Fernández, G., Lobato, B., & Centeno, T. A. (2015). Constant capacitance in nanopores of carbon monoliths. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(24), 15687–15690. <https://doi.org/10.1039/C5CP01904D>

- Gerischer, H. (1985). An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(20), 4249–4251. <https://doi.org/10.1021/j100266a020>
- Gogotsi, Y. G., Jeon, I.-D., & McNallan, M. J. (1997). Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases. *Journal of Materials Chemistry*, 7(9), 1841–1848. <https://doi.org/10.1039/a701126a>
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>
- Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9(1), 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
- Griffin, J. M., Forse, A. C., Tsai, W.-Y., Taberna, P.-L., Simon, P., & Grey, C. P. (2015). In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors. *Nature Materials*, 14(8), 812–819. <https://doi.org/10.1038/nmat4318>
- Griffin, J. M., Forse, A. C., Wang, H., Trease, N. M., Taberna, P.-L., Simon, P., & Grey, C. P. (2014). Ion counting in supercapacitor electrodes using NMR spectroscopy. *Faraday Discuss.*, 176, 49–68. <https://doi.org/10.1039/C4FD00138A>
- Guo, T., Xiang, K., Wen, X., Zhou, W., & Chen, H. (2024). Facile construction on flower-like CuS microspheres and their applications for the high-performance aqueous ammonium-ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 170, 112595. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112595>
- Hahn, M., Baertschi, M., Barbieri, O., Sauter, J.-C., Kötz, R., & Gallay, R. (2004). Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(2), A33. <https://doi.org/10.1149/1.1635671>
- Helmholtz, H. (1853). Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Annalen Der Physik*, 165(6), 211–233. <https://doi.org/10.1002/andp.18531650603>
- Helmholtz, H. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen Der Physik*, 243(7), 337–382. <https://doi.org/10.1002/andp.18792430702>
- Huang, J., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2008a). A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes. *Chemistry – A European Journal*, 14(22), 6614–6626. <https://doi.org/10.1002/chem.200800639>

- Huang, J., Sumpster, B. G., & Meunier, V. (2008b). Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(3), 520–524. <https://doi.org/10.1002/anie.200703864>
- Hulicova, D., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., & Kodama, M. (2005). Supercapacitors Prepared from Melamine-Based Carbon. *Chemistry of Materials*, 17(5), 1241–1247. <https://doi.org/10.1021/cm049337g>
- Itoi, H., Nishihara, H., Kogure, T., & Kyotani, T. (2011). Three-Dimensionally Arrayed and Mutually Connected 1.2-nm Nanopores for High-Performance Electric Double Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5), 1165–1167. <https://doi.org/10.1021/ja108315p>
- Jänes, A., Thomberg, T., & Lust, E. (2007). Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide. *Carbon*, 45(14), 2717–2722. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.09.041>
- Ji, H., Zhao, X., Qiao, Z., Jung, J., Zhu, Y., Lu, Y., Zhang, L. L., MacDonald, A. H., & Ruoff, R. S. (2014). Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature Communications*, 5(1), 3317. <https://doi.org/10.1038/ncomms4317>
- Jurewicz, K., Frackowiak, E., & Béguin, F. (2004). Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials. *Applied Physics A*, 78(7), 981–987. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2418-8>
- Jurewicz, K., Pietrzak, R., Nowicki, P., & Wachowska, H. (2008). Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea. *Electrochimica Acta*, 53(16), 5469–5475. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.093>
- Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., & Béguin, F. (2006). Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources*, 153(1), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.210>
- Kim, J.-S., Ko, D., Yoo, D.-J., Jung, D. S., Yavuz, C. T., Kim, N.-I., Choi, I.-S., Song, J. Y., & Choi, J. W. (2015). A Half Millimeter Thick Coplanar Flexible Battery with Wireless Recharging Capability. *Nano Letters*, 15(4), 2350–2357. <https://doi.org/10.1021/nl5045814>
- Kondrat, S., Kornyshev, A., Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2013). The effect of dielectric permittivity on the capacitance of nanoporous electrodes. *Electrochemistry Communications*, 34, 348–350. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.009>
- Kötz, R., & Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)

- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.-L., 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/10.1021/ja71106178>
- Lei, D., Zeng, Y., Zhong, J., Chen, J., Ye, Y., & Wang, W. (2023). Ultra-high specific surface area porous carbons derived from Chinese medicinal herbal residues with potential applications in supercapacitors and CO₂ capture. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 666, 131327. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131327>
- Levi, M. D., Salitra, G., Levy, N., Aurbach, D., & Maier, J. (2009). Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage. *Nature Materials*, 8(11), 872–875. <https://doi.org/10.1038/nmat2559>
- Levi, M. D., Sigalov, S., Aurbach, D., & Daikhin, L. (2013). In Situ Electrochemical Quartz Crystal Admittance Methodology for Tracking Compositional and Mechanical Changes in Porous Carbon Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29), 14876–14889. <https://doi.org/10.1021/jp403065y>
- Lin, R., Taberna, P.-L., Fantini, S., Presser, V., Pérez, C. R., Malbosc, F., Rupesinghe, N. L., Teo, K. B. K., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2011). Capacitive Energy Storage from –50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19), 2396–2401. <https://doi.org/10.1021/jz201065t>
- Linares-Solano, Á., Lillo-Ródenas, M. A., Lozar, J. P. M., Kunowsky, M., & Anaya, A. J. R. (2012). NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications. *International Journal of Energy, Environment and Economics*, 20(4), 59–91. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:107518682>
- Liu, Y., Xiang, K., Zhou, W., Deng, W., Zhu, H., & Chen, H. (2023). Investigations on Tunnel-Structure MnO₂ for Utilization as a High-Voltage and Long-Life Cathode Material in Aqueous Ammonium-Ion and Hybrid-Ion Batteries. *Small*. <https://doi.org/10.1002/sml.202308741>
- Lota, G., Lota, K., & Frackowiak, E. (2007). Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1828–1832. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.04.015>
- Lu M, Beguin F, & Frackowiak E. (2013). Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. In F. Béguin & E. Frackowiak (Eds.), *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527646661>
- Ma, J., Xue, T., & Qin, X. (2014). Sugar-derived carbon/graphene composite materials as electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 115, 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.028>

- McDonough, J. K., Frolov, A. I., Presser, V., Niu, J., Miller, C. H., Ubieta, T., Fedorov, M. V., & Gogotsi, Y. (2012). Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes. *Carbon*, 50(9), 3298–3309. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.022>
- Miller, J. R. (2016). Engineering electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources*, 326, 726–735. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.020>
- Miller, J. R., & Burke, A. (2008). Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1), 53–57. <https://doi.org/10.1149/2.F08081IF>
- Miller, J. R., Outlaw, R. A., & Holloway, B. C. (2010). Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance. *Science*, 329(5999), 1637–1639. <https://doi.org/10.1126/science.1194372>
- Miller, J. R., & Simon, P. (2008). Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, 321(5889), 651–652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>
- Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T., Rodriguez-Reinoso, F., & Sepúlveda-Escribano, A. (1996). Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, 34(4), 505–509. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00006-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00006-1)
- Mysyk, R., Raymundo-Piñero, E., & Béguin, F. (2009). Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor. *Electrochemistry Communications*, 11(3), 554–556. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.035>
- Mysyk, R., Raymundo-Piñero, E., Pernak, J., & Béguin, F. (2009). Confinement of Symmetric Tetraalkylammonium Ions in Nanoporous Carbon Electrodes of Electric Double-Layer Capacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13443–13449. <https://doi.org/10.1021/jp901539h>
- Niu, J., Pell, W. G., & Conway, B. E. (2006). Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material. *Journal of Power Sources*, 156(2), 725–740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.06.002>
- Noked, M., Avraham, E., Bohadana, Y., Soffer, A., & Aurbach, D. (2009). Development of Anion Stereoselective, Activated Carbon Molecular Sieve Electrodes Prepared by Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(17), 7316–7321. <https://doi.org/10.1021/jp811283b>
- Oyedotun, K. O., Barzegar, F., Mirghni, A. A., Khaleed, A. A., Masikhwa, T. M., & Manyala, N. (2019). Examination of High-Porosity Activated Carbon Obtained from Dehydration of White Sugar for Electrochemical Capacitor Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 537–546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04080>

- Özçifçi, Z., Emirik, M., Akçay, H. T., & Yumak, T. (2024). Production and characterization of activated carbon foams with various activation agents for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 690, 133851. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133851>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. In *Journal of Power Sources* (Vol. 157, Issue 1, pp. 11–27). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S., & Nerkar, J. (2013). General Properties of Electrochemical Capacitors. In *Supercapacitors* (pp. 69–109). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527646661.ch2>
- Pell, W. G., & Conway, B. E. (2001). Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge. *Journal of Power Sources*, 96(1), 57–67. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00682-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00682-0)
- Pell, W. G., & Conway, B. E. (2004). Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *Journal of Power Sources*, 136(2), 334–345. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.021>
- Pintor, M. J., Jean-Marius, C., Jeanne-Rose, V., Taberna, P. L., Simon, P., Gamby, J., Gadiou, R., & Gaspard, S. (2013). Preparation of activated carbon from *Turbinaria turbinata* seaweeds and its use as supercapacitor electrode materials. *Comptes Rendus Chimie*, 16(1), 73–79. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2012.12.016>
- Portet, C., Taberna, P. L., Simon, P., & Laberty-Robert, C. (2004). Modification of Al current collector surface by sol–gel deposit for carbon–carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 49(6), 905–912. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.043>
- Prehal, C., Weingarth, D., Perre, E., Lechner, R. T., Amenitsch, H., Paris, O., & Presser, V. (2015). Tracking the structural arrangement of ions in carbon supercapacitor nanopores using in situ small-angle X-ray scattering. *Energy & Environmental Science*, 8(6), 1725–1735. <https://doi.org/10.1039/C5EE00488H>
- Qu, D., & Shi, H. (1998). Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 74(1), 99–107. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00038-X)
- R. Berenguer. (2015). Trends and research challenges in supercapacitors. *Grupo Español Del Carbón*, 37, 9–13.

- Radovic, L. R. (1999). Surface chemistry of activated carbon materials: State of the art and implications for adsorption. *Surfactant Science Series*, 78, 529–565. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:100252871>
- Redondo, E., Carretero-González, J., Goikolea, E., Ségalini, J., & Mysyk, R. (2015). Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits. *Electrochimica Acta*, 160, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.006>
- Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7), 1111–1118. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K)
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., & González, M. T. (1995). The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 33(1), 15–23. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00100-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00100-E)
- Roldán, S., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R., & Santamaría, R. (2011). Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(7), 1699–1701. <https://doi.org/10.1002/anie.201006811>
- Ruan, D., & Zuo, F. (2015). High Voltage Performance of Spiro-type Quaternary Ammonium Salt Based Electrolytes in Commercial Large Supercapacitors. *Electrochemistry*, 83(11), 997–999. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.83.997>
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., & Kaner, R. B. (2018). Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*, 118(18), 9233–9280. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
- Shi, H. (1996). Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 41(10), 1633–1639. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5)
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature Materials*, 19(11), 1151–1163. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>
- Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014). Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science*, 343(6176), 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>
- Stern, O. (1924). Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 30(21–22), 508–516. <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>

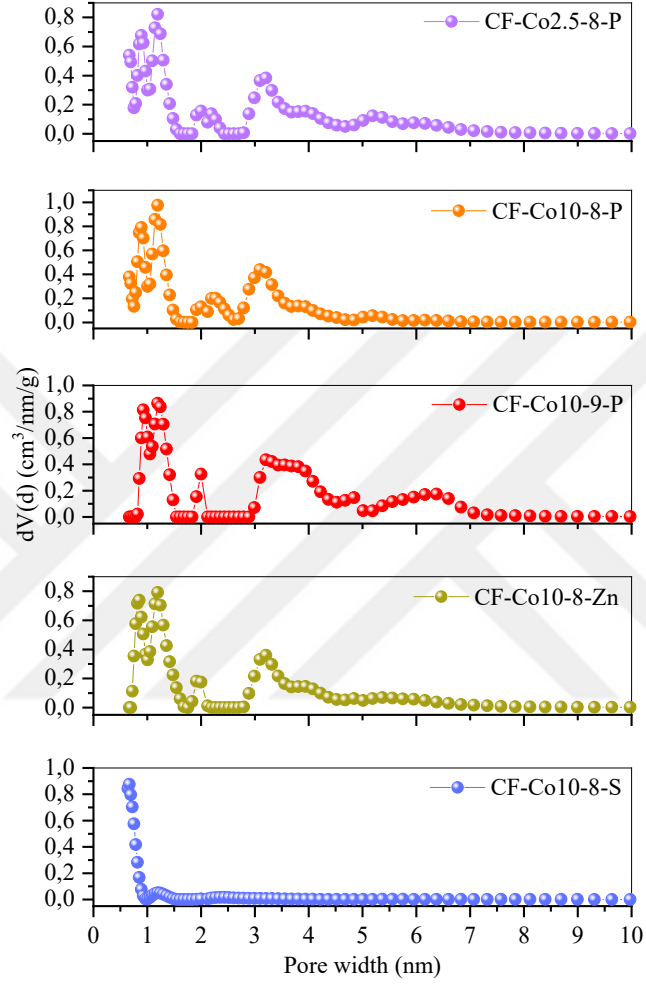
- Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2012). Pore size distribution and capacitance in microporous carbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(33), 11589. <https://doi.org/10.1039/c2cp41545c>
- Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2013). Optimization of the characterization of porous carbons for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(23), 6865. <https://doi.org/10.1039/c3ta10906b>
- Subramanian, N., & Viswanathan, B. (2015). Nitrogen- and oxygen-containing activated carbons from sucrose for electrochemical supercapacitor applications. *RSC Advances*, 5(77), 63000–63011. <https://doi.org/10.1039/C5RA06661A>
- Taberna, P. L., Simon, P., & Fauvarque, J. F. (2003). Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), A292. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>
- Tamai, H., Kouzu, M., Morita, M., & Yasuda, H. (2003). Highly Mesoporous Carbon Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(10), A214. <https://doi.org/10.1149/1.1603011>
- Tao, Y., Xie, X., Lv, W., Tang, D.-M., Kong, D., Huang, Z., Nishihara, H., Ishii, T., Li, B., Golberg, D., Kang, F., Kyotani, T., & Yang, Q.-H. (2013). Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors. *Scientific Reports*, 3(1), 2975. <https://doi.org/10.1038/srep02975>
- Tobias, H., & Soffer, A. (1983). The immersion potential of high surface electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 148(2), 221–232. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80398-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80398-2)
- Tsuda, T., & Hussey, C. L. (2007). Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids. *The Electrochemical Society Interface*, 16(1), 42–49. <https://doi.org/10.1149/2.F05071IF>
- UE, M. (2007). Chemical Capacitors and Quaternary Ammonium Salts. *Electrochemistry*, 75(8), 565–572. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.565>
- U.S. Department of Energy's Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies. (2004). FreedomCAR Ultracapacitor Test Manual. In *Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (INEEL) Report DOE/NE-ID-11173*. https://avt.inl.gov/sites/default/files/pdf/battery/FreedomCAR_Capacitor_Test_Manual_Sept_2004.pdf

- Vix-Guterl, C., Frackowiak, E., Jurewicz, K., Friebe, M., Parmentier, J., & Béguin, F. (2005). Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon*, 43(6), 1293–1302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.028>
- Wang, C., O’Connell, M. J., & Chan, C. K. (2015). Facile One-Pot Synthesis of Highly Porous Carbon Foams for High-Performance Supercapacitors Using Template-Free Direct Pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(16), 8952–8960. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02453>
- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
- Weingarth, D., Foelske-Schmitz, A., & Kötz, R. (2013). Cycle versus voltage hold – Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? *Journal of Power Sources*, 225, 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.019>
- Wen, X., Luo, J., Xiang, K., Zhou, W., Zhang, C., & Chen, H. (2023). High-performance monoclinic WO₃ nanospheres with the novel NH₄⁺ diffusion behaviors for aqueous ammonium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 458, 141381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141381>
- Xue, Q., Sun, J., Huang, Y., Zhu, M., Pei, Z., Li, H., Wang, Y., Li, N., Zhang, H., & Zhi, C. (2017). Recent Progress on Flexible and Wearable Supercapacitors. *Small*, 13(45), 1701827. <https://doi.org/10.1002/sml.201701827>
- Yang, X., Cheng, C., Wang, Y., Qiu, L., & Li, D. (2013). Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage. *Science*, 341(6145), 534–537. <https://doi.org/10.1126/science.1239089>
- Yun, J., Song, C., Lee, H., Park, H., Jeong, Y. R., Kim, J. W., Jin, S. W., Oh, S. Y., Sun, L., Zi, G., & Ha, J. S. (2018). Stretchable array of high-performance micro-supercapacitors charged with solar cells for wireless powering of an integrated strain sensor. *Nano Energy*, 49, 644–654. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.05.017>
- Zeng, G., Wang, Y., Lou, X., Chen, H., Jiang, S., & Zhou, W. (2024). Vanadium oxide/carbonized chestnut needle composites as cathode materials for advanced aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 77, 109859. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109859>
- Zhang, L. L., Zhao, X., Ji, H., Stoller, M. D., Lai, L., Murali, S., McDonnell, S., Cleveger, B., Wallace, R. M., & Ruoff, R. S. (2012). Nitrogen doping of graphene and its effect on quantum capacitance, and a new insight on the enhanced capacitance of N-doped carbon. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9618. <https://doi.org/10.1039/c2ee23442d>

- Zhang, S.-J., Chen, H., Xu, Y.-X., An, C.-S., & Xiang, K.-X. (2022). Facile preparation of Nb₂O₅ microspheres and their excellent electrochemical performance in aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors. *Rare Metals*, 41(9), 3129–3141. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02016-y>
- Zhang, X., Zhang, H., Li, C., Wang, K., Sun, X., & Ma, Y. (2014). Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications. *RSC Adv.*, 4(86), 45862–45884. <https://doi.org/10.1039/C4RA07869A>
- Zhi, M., Yang, F., Meng, F., Li, M., Manivannan, A., & Wu, N. (2014). Effects of Pore Structure on Performance of An Activated-Carbon Supercapacitor Electrode Recycled from Scrap Waste Tires. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7), 1592–1598. <https://doi.org/10.1021/sc500336h>
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A., & Ruoff, R. S. (2011). Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science*, 332(6037), 1537–1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>

EKLER

Ek- 1: Co konsantrasyonunun, aktivasyon sıcaklığının ve aktivasyon maddesinin CF'lerin gözenek boyutu dağılımı üzerindeki etkileri



Ek- 2: Farklı aktivasyon ajanları ile üretilen aktif karbonların C1s ve O1s spektrumlarının dekonvolüasyonu ile elde edilen yüzey fonksiyonel gruplarının miktarları

