

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



MEYVE ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN
ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

NURBANU KAYA ÇELEBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ TUĞRUL YUMAK

SİNOP- 2024

TEZ KABUL

Nurbanu KAYA ÇELEBİ tarafından hazırlanan “**MEYVE ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**” başlıklı bu çalışma, 02.12.2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Ali Sınağ
İstanbul Aydın Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi

İmza

**Üye
(Danışman)**

Dr. Öğr. Üyesi Tuğrul Yumak
Sinop Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi

İmza

Üye

Doç. Dr. Fatih Gümüş
Sinop Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi

İmza

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Hüseyin Turan ARAT

ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nurbanu KAYA ÇELEBİ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEYVE ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

NURBANU KAYA ÇELEBİ

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:DR. ÖĞR. ÜYESİ TUĞRUL YUMAK

Bu tez çalışmasında kompost malzeme olarak kullanılan meyve kabuklarından kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon sentezlenmiştir. Aktivasyon ajanı olarak KOH, H₃PO₄ ve H₃BO₃ kullanılmış ve elde edilen aktif karbonlar SEM-EDX, XPS, Raman, N₂ Fizisorpsiyon analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. En yüksek yüzey alanı 1465 m²g⁻¹ ile KOH 'ın kimyasal aktive edici olarak kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Sentezlenen aktif karbonlar CV ve GCD analizleri yapılarak elektrokimyasal enerji depolama özellikleri bakımından değerlendirilmiştir. Süperkapasitör çalışmaları için optimum elektrot kompozisyonunu tespit etmek adına kütlece 85:5:10, 85:10:5, 95:5:5, 80:10:10 (AC:CB:PVDF) % oranlarında 4 farklı çamur hazırlanmıştır. Elde edilen çamurlar altın, platin, camısı karbon olmak üzere 3 değişik akım toplayıcı üzerine yüklenerek testleri yapılmıştır. Akım toplayıcı cinsinin ve çamur kompozisyonu oranının kapasitans değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. CV grafiklerindeki tarama hızı değişiminin ve GCD grafiklerindeki akım yoğunluğu değişiminin C_{sp} değerleri üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Kendi gruplarında en çok kapasitans değerine sahip olan örnekler 36,4 Fg⁻¹ ile K-FP 85:10:5pt, 159,1 Fg⁻¹ ile B-FP 85:5:10pt, 722,4 Fg⁻¹ ile H-FP 85:5:10 gld elektrotu olarak tespit edilmiştir. 85:10:5 ve 85:5:10 çamur kompozisyonları en uygun olan iki oran olarak belirtilmiştir. Akım toplayıcı cinsi ve kapasitans değerleri arasında direk bir ilişki bulunamamıştır. Her ne kadar en büyük yüzey alanına sahip olan aktif karbon K-FP olsa da en fazla kapasitansa H-FP sahiptir. Yüzey alanının yanı sıra yüzey kimyası ve morfolojisi de kapasitans üzerinde büyük etki sahibidir.

ANAHTAR KELİMELE:Süperkapasitör, EDLC, Aktif karbon, Elektrokimyasal analiz

Aralık 2024, 42 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

DETERMINATION OF THE ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS SYNTHESIZED FROM COMPOST MATERIAL

NURBANU KAYA ÇELEBİ

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

SUPERVISOR:ASST. PROF. DR. TUĞRUL YUMAK

In this thesis, activated carbons were synthesized by chemical activation using fruit peels which are also known as household compost material. KOH, H₃PO₄ and H₃BO₃ were used as pre activation agent. As synthesized ACs were characterized by SEM-EDX, XPS, Raman, N₂ Physisorption analyse techniques. It was determined that, KOH activated one has the highest specific surface area with the number of 1465 m²g⁻¹. All ACs were subjected to CV, GCD analysis to determine the electrochemical energy storage properties. In order to understand the effect of electrode composition and current collector type on the capacitance values, 4 different slurry were prepared at weight ratio of 85:5:10, 85:10:5, 95:5:5, 80:10:10 (AC: CB: PVDF). All slurries were loaded on 3 different current collectors which are gold, platinum and glassy carbon. Changes in scan rates of CV analysis and current rates of GCD analysis were examined in terms of capacitance values. The electrodes with the highest capacitance values among each group can be listed as K-FP 85:10:5pt with 36.4 Fg⁻¹, B-FP 85:5:10pt with 159.1 Fg⁻¹, and H-FP 85:5:10 gld with 722.4 Fg⁻¹. The two optimum slurry compositions are identified as 85:10:5 and 85:5:10. No direct relation was found between current collector type and capacitance values. Although K-FP has the largest surface area, H-FP deposited the most energy. Surface chemistry and morphology play significant role in energy storage mechanism.

KEYWORDS:Supercapacitors, EDLC, Activated carbon, Electrochemical analysis

December 2024, 42 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında anlayışı, bilgi birikimi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Tuğrul YUMAK’a (Sinop Üni., Fen-Edb. Fak., Kimya Bölümü, Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, West Virginia University, Morgantown, WV, 26506, USA) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında tavsiyeleriyle yol gösteren Sayın Doç. Dr. Fatih GÜMÜŞ’e (Sinop Üni., Fen-Edb. Fak., Biyoloji Bölümü),

Yüksek lisans eğitimine başlamam için beni destekleyen kuzenim Nurdan DOĞRUSADIK’a ve Sema ÖZDEMİR’e sonsuz teşekkürler.

Nurbanu KAYA ÇELEBİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ KABUL	ii
ETİK BEYANI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ixx
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1 Enerji Depolama Sistemleri	2
2.1.1 Psödokapasitörler.....	4
2.1.2 EDLC- Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler.....	5
2.1.2.1 EDLC’lerde Kullanılan Elektrot Malzemeler.....	7
2.2 Biyokütle Temelli Aktif Karbonlar.....	8
2.3 Aktif Karbon Sentez Çeşitleri.....	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeleri	13
3.2 Aktif Karbonların Sentezi	13
3.3 Aktif Karbonların Karakterizasyonu	14
3.3.1 SEM-EDX Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu)	14
3.3.2 XPS Analizi (X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi).....	15
3.3.3 Raman Spektroskopisi	15
3.3.4 N ₂ Fizisorpsiyonu (BET-Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Analizi)	15
3.3.5 Elektrokimyasal Karakterizasyon	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	17
4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM-EDX)	17
4.2 X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi Analizi (XPS).....	18
4.3 Raman Spektroskopisi	19
4.4 BET Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Analizi (N ₂ Fizisorpsiyonu).....	21
4.5 Aktif Karbonlardan Hazırlanan Elektrotların Elektrokimyasal Analizi	23
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
KAYNAKÇA.....	38

ÖZGEÇMİŞ	42
-----------------------	-----------



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Farklı biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların özellikleri	12
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Ragone grafiği	2
Şekil 2.2 Süperkapasitör çeşitleri ve kullanılan elektrot malzemeler	4
Şekil 2.3 Psödokapasitör enerji depolama sistemi şeması	5
Şekil 2.4 Helmholtz çift katmanı şeması	6
Şekil 2.5 EDLC enerji depolama sistemi şeması	7
Şekil 2.6 Aktivasyon çeşitleri şeması	10
Şekil 3.1 Aktif karbon sentez ve analiz şeması	14
Şekil 4.1 Meyve kabukları kullanılarak sentezlenen aktif karbonların SEM-EDX analizi görüntüleri. (Yukarıdan aşağıya sırasıyla A,B; B-FP, C,D; H-FP, E,F;K-FP).....	18
Şekil 4.2 Sentezlenen aktif karbonların C1s spectrumları ve grafitik karbon oksijenli karbon göreceli miktarları	19
Şekil 4.3 Meyve kabuklarından elde edilen aktif karbonların Raman analizi spektrumları	20
Şekil 4.4 Meyve kabuklarından elde edilen aktif karbonların N ₂ fizisorpsiyonu analizleri ve gözenek boyut dağılım grafiği	22
Şekil 4.5 Hazırlanan tüm elektrotların GCD grafiklerinden elde edilen 500 mA g ⁻¹ akım yoğunluğundaki C _{sp} ve ESR değerleri. (İç grafik, H-FP 85:5:10gld için akım yoğunluğu- ESR grafiği).....	25
Şekil 4.6 H-FP için en yüksek C _{sp} değerini veren elektrotun CV ve GCD eğrileri.....	26
Şekil 4.7 B-FP için en yüksek C _{sp} değerini veren elektrotun CV ve GCD eğrileri.....	27
Şekil 4.8 K-FP için en yüksek C _{sp} değerini veren elektrotun CV ve GCD eğrileri.....	28
Şekil 4.9 H-FP için akım yoğunluğuna bağlı C _{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler	30
Şekil 4.10 H-FP için tarama hızına ve C _{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler.....	31
Şekil 4.11 B-FP için akım yoğunluğuna bağlı C _{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler	32
Şekil 4.12 B-FP için tarama hızına bağlı C _{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler.....	33

Şekil 4.13 K-FP için akım yoğunluğuna bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler	34
Şekil 4.14 K-FP için tarama hızına bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler.....	35



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mA : Mili amper

mV : Mili volt

F/g : Gram elektrot kütlesi başına düşen spesifik kapasitans

Kısaltmalar

FP : Meyve kabuğu tozu

AC : Aktif karbon

CB : Karbon siyahı

CV : Dönüşümlü Voltametri

EDLC : Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör

GCD : Galvanostatik şarj/deşarj

ESR : Eşdeğer Seri Direnç

PVDF : Polivinilidinflorür

NMP : N-Metil-2-Pirrolidon

Gld : Altın

Pt : Platin

Gc : Camsı karbon

AA : Aktivasyon ajanı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

EDX : Enerji Dağılımı X-Işını Analiz

BET : Brunauer-Emmett-Teller

XPS : X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Günümüzde birincil enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların rezerv kısıtlılığı ve kullanımı sonucunda çevre ve insanlar üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi günden güne artmaktadır. Rüzgâr, güneş, jeotermal kaynaklar gibi üretimi atmosferik ve doğal olaylara bağlı olan ve devamlılık garantisi olmayan yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjiyi depolamak, taşımak ve gerektiğinde kullanıma sunmak ayrıca bir problem odağıdır. Doğa dostu, ucuz ve etkili enerji depolama sistemlerinin üretilmesi ve geliştirilmesi bilim insanlarının, devlet ve sanayi kuruluşlarının hayli ilgisini çekmektedir. Enerji depolama sistemlerinden olan kondansatör ve pillere alternatif olarak geliştirilen süperkapasitörler, sahip olduğu hem elektrostatik hem de elektrokimyasal depolama özellikleri sayesinde gelecek vaat etmektedir(Lim vd., 2023). Süperkapasitör bileşenlerinden biri olan elektrotların yüzeylerini en verimli şekilde oluşturmak adına süperkapasitör çeşidine göre birçok farklı malzeme kullanılmaktadır. Süperkapasitör sentezinde elektrot malzemesi olarak kullanılan maddelerden biri olan aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve düşük maliyet ile karakterizedir. Bu özellikleri sayesinde ideal elektrot malzemelerinden biridir (Ghosh vd., 2019).

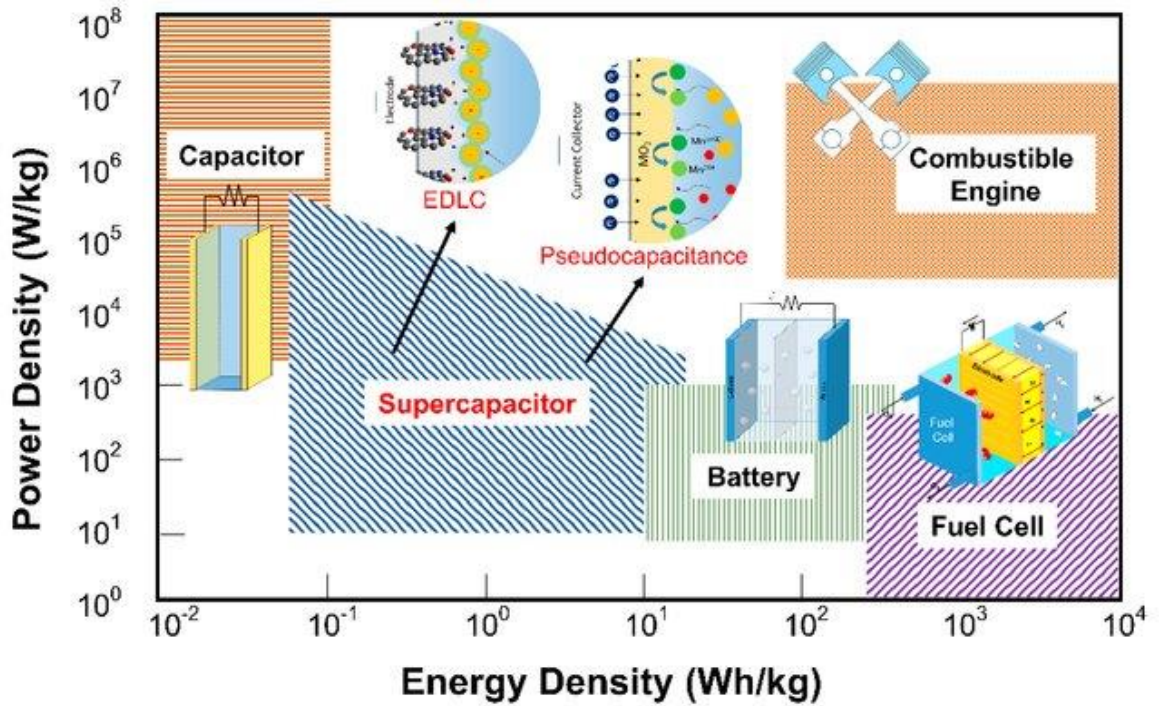
Atık biyokütlelerin kullanım alanlarından birkaçını yakıt üretimi, enerji üretimi ve bahçecilik faaliyetleri oluşturur. Atık biyokütle temelli aktif karbon üretimi de bilimsel çalışmalar için son zamanlarda önem kazanmıştır. Ticari aktif karbonlara göre maliyetinin düşük olması sebebiyle elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği ilgi çekicidir. Atık biyokütle çeşidi, sentez farklılıkları gibi nedenlerden dolayı; yüzey alanı, gözeneklilik yapısı ve yüzey kimyası bakımından çok fazlaca çeşitlilikte aktif karbon sentezi yapılmış ve gelecekte de yapılacaktır (Quevedo-Amador vd., 2024).

Bu deney kapsamında kompost malzeme olarak her evde atık halde bulunabilecek meyve kabuklarından (portakal, mandalina, muz, limon, elma kabukları) katma değeri yüksek aktif karbon sentezi yapılmıştır. Farklı aktivasyon ajanları kullanılarak elde edilen aktif karbonların elektrokimyasal enerji depolama özellikleri incelenmiştir. Elektrot çamuru kompozisyonu ve akım toplayıcı çeşidinin süperkapasitör kapasitif performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama alanındaki geniş yelpazedeki talebi karşılamak amacıyla bugüne kadar farklı özelliklerle enerji depolama sistemleri geliştirilmiştir. Kimyasal depolama yapan piller, elektriksel depolama sağlayan kondansatörler ve diğer bir sistem olan süperkapasitörler bunlardan birkaçıdır. Süperkapasitörler diğer depolama sistemlerinden farklı olarak hem elektrostatik hem kimyasal depolama yapmaktadır (Yu vd., 2017). Şekil 2.1’de sistemlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu özellikleri bakımından karşılaştırmamızı sağlayan Ragone grafiği verilmiştir.



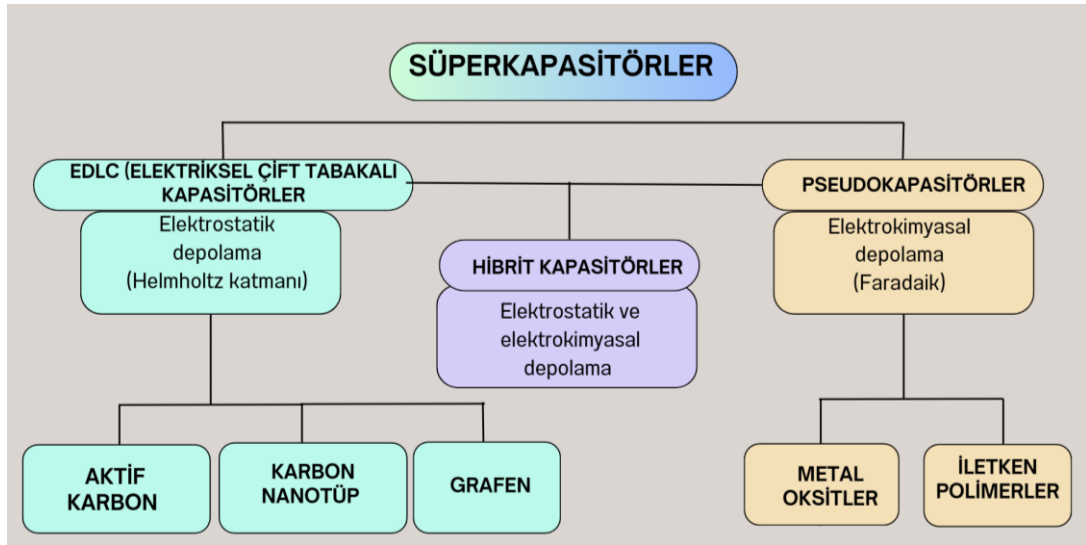
Şekil 2.1 Ragone grafiği (Permatasari vd., 2021)

En yaygın olarak kullanılan depolama sistemi pillerdir. Elektrik enerjisini kimyasal reaksiyonlar neticesinde depolayan pil sistemleri uzun şarj-deşarj süresine sahiptirler. Ömürleri ise bir hayli kısadır. Aynı zamanda yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları ile karakterizedir. Güç yoğunluğu bakımından kondansatör ve süperkapasitörler göre düşük değerlere sahiptirler. Az miktarda enerjinin uzun süre sisteme verilmesi gereken durumlarda tercih edilmektedir (Simon vd., 2014).

Kondansatörler diğer adıyla klasik kapasitörler, enerjiyi elektriksel alan aracılığıyla depolar. Şarjdeşarj süresi bakımından pillerle kıyaslanamayacak kadar hızlı tepki sürelerine sahiptirler. Yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Yani, depoladığı enerjiyi çok hızlı şekilde sisteme verebilirler (McCloskey, 2015). Her ne kadar enerji yoğunlukları piller kadar yüksek olmasa da ani güç gerektiren sistemlerde etkin şekilde kullanılmaktadır. Ömürleri ise neredeyse sonsuzdur.

Bir diğer depolama sistemi olan süperkapasitörler, ultrakapasitör ya da elektrokimyasal kapasitör olarak da adlandırılır. Elektrolit, 2 elektrot ve seperatör olmak üzere 3 temel bileşenden oluşmaktadırlar. Süperkapasitörler, pillerin ve kondansatörlerin özellikleri arasında köprü vazifesi gören, her iki sistemin birtakım özelliklerini üzerinde taşıyan depolama sistemleridir (Lakshmi & Vedhanarayanan, 2023). Pillere yakın enerji yoğunluğuna sahipken kondansatörler gibi yüksek güç yoğunluğu değerlerine de sahiptirler. Şarj/deşarj süreleri hayli kısadır. Pillere kıyasla uzun ömürlüdürler. Hem elektrostatik hem de elektrokimyasal depolama yapabilirler. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektriksel çift tabaka adı verilen (EDLC- electrical double layer capacitor) katman sayesinde elektrostatik depolama yaparken yüzeyde gerçekleşen redoks tepkimeleri sayesinde ise elektrokimyasal (psödokapasitörler) depolama sağlarlar (Wang vd., 2016). Kullanılan teknolojinin ihtiyacına göre tasarlanan pil- süperkapasitör sistemleri hem ani ve yüksek enerji sağlayabilirken hem de uzun süre enerji gerekli olan alanlarda kombinasyonlar şeklinde kullanılmaktadır. Geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olmaları, düşük maliyetli olmaları, bakım gereksinimlerinin az olmaları ve uzun ömürlülükleri sayesinde tercih edilmektedirler (Olabi vd., 2022).

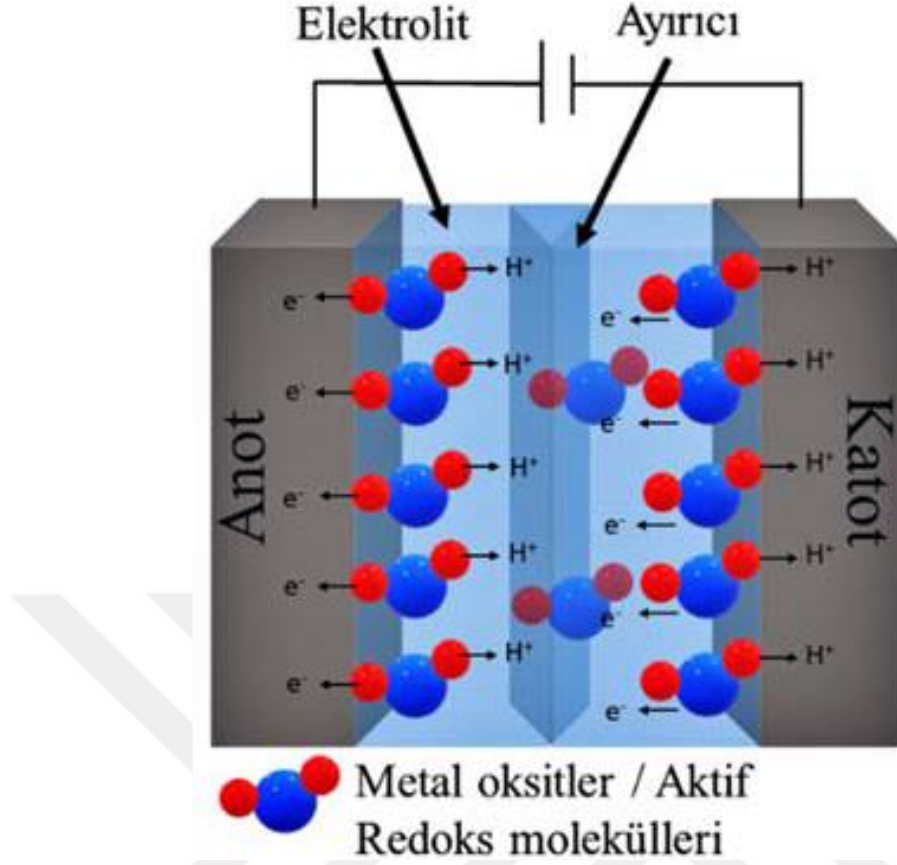
Süperkapasitörler Şekil 2’de gösterildiği gibi temel olarak ikiye ayrılmaktadırlar; EDLC’ler (elektriksel çift tabaka kapasitörler) ve psödokapasitörler.



Şekil 2.2 Süperkapasitör çeşitleri ve kullanılan elektrot malzemeler

2.1.1 Psödokapasitörler

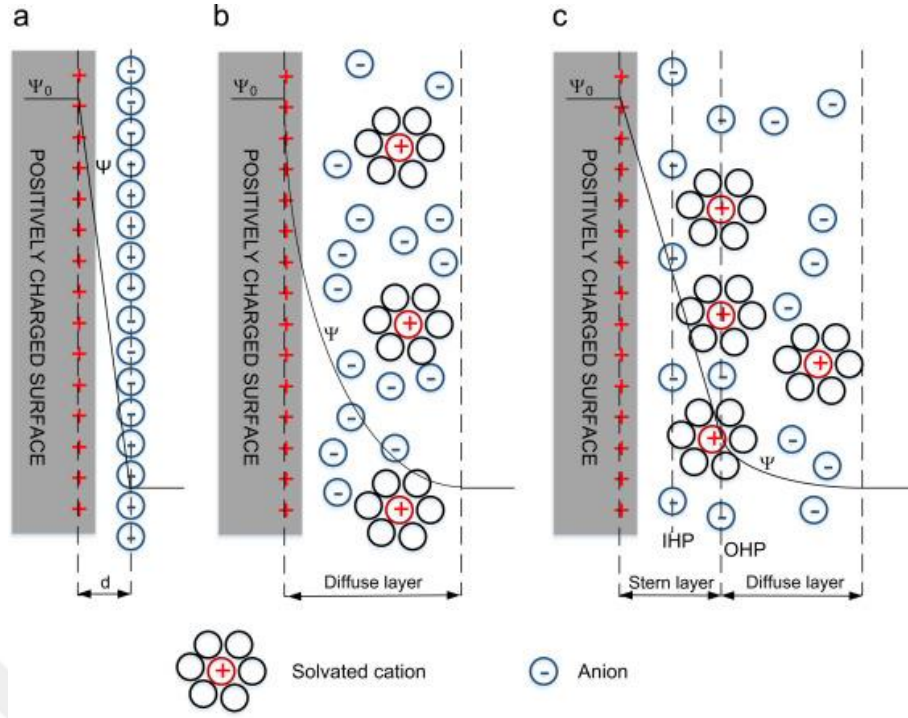
Psödokapasitörler, faradaik yani elektrokimyasal depolama yaparlar. Yüzeylerinde bulunan redoks aktif maddeler sayesinde elektrolitin içerisindeki iyonlarla indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine girerek enerji depolama gerçekleştirirler. Tersinir olan redoks reaksiyonlarına elektrolit içerisindeki iyonlar ve redoks aktif madde içeren elektrotlar katılır. Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olan redoks aktif maddeler; metal oksitler/hidroksitler ve iletken polimerlerdir. Elektrokimyasal depolama, elektrostatik depolama şekline göre daha fazla enerji depolanmasını sağlasa da elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimeleri neticesinde yüzeyde gerçekleşen bozulmalar kapasitans değerlerinde hızlı bir azalmaya sebep olmaktadır (Wang vd., 2016b). Diğer yandan, yüksek iç direnç (ESR) değerlerine sahip olması EDLC'lere göre güç yoğunluğunun düşük olmasının nedenidir. Psödokapasitörlerde verimliliği arttırmak amacıyla iç direnci düşük, iletkenliği yüksek olan yüzey aktif maddelerin tasarımı bilim insanları tarafından dikkat çekmektedir. Şekil 2.3 de psödokapasitörlerin enerji depolama sistemi şeması verilmiştir.



Şekil 2.3 Psödokapasitör enerji depolama sistemi şeması (Özada vd., 2024)

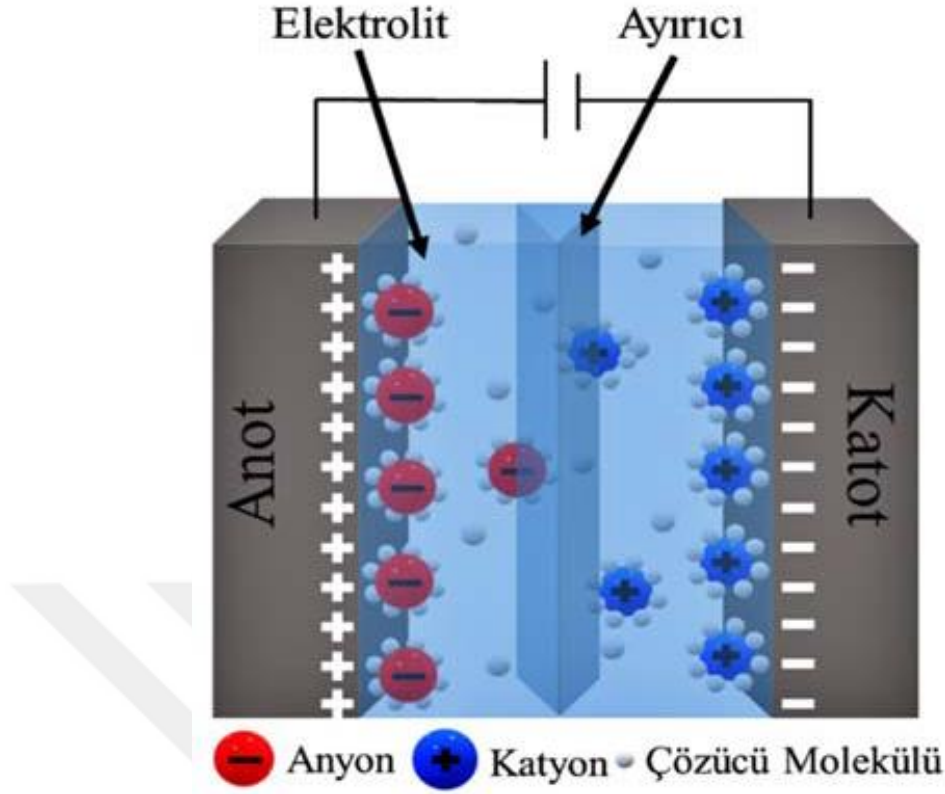
2.1.2 EDLC- Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler

EDLC tip süperkapsitör sistemlerine uygulanan potansiyel neticesinde elektrostatik enerji depolama yapılmaktadır. Oluşan elektrik alan elektrot içindeki iyonları kendine doğru çekerek elektrot yüzeyinde Helmholtz çift katmanı meydana getirir ve fiziksel yük birikimini gerçekleştirir. Şekil 2.4’de iyon katmanı oluşum şeması görülmektedir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu, hızlı şarj/ deşarj süresi ve uzun döngü ömürlü olmaları tercih edilme sebepleridirler(Sato vd., 2011). Taşınabilir cihazlardan otomotiv sektörüne, yenilenebilir enerji sistemlerinden sağlık sektörüne kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.4 Helmholtz çift katmanı şeması(González vd., 2016)

Elektrotun yüzey alanı özellikleri ve elektrolit cinsi kapasitif performansın ana belirleyicisidir. Yüzey morfolojisi ve gözenek boyut dağılımı da depolanan enerji miktarı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Elektrot malzemesi olarak yüzey alanı geniş karbon temelli malzemeler olan karbon nanotüp, grafen ve aktif karbon kullanılmaktadır (Gu & Yushin, 2014). Şekil 2.5’de EDLC enerji depolama şeması verilmiştir. Daha verimli EDLC tasarımları için yüksek yüzey alanına sahip ve uygun yüzey morfolojisinde olan elektrot malzemesi sentezi büyük önem arz etmektedir.



Şekil 2.5 EDLC enerji depolama sistemi şeması(Özada vd., 2024)

2.1.2.1 EDLC’lerde Kullanılan Elektrot Malzemeler

Süperkapasitörlerin kapasitans değerleri, kullanılan elektrot malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Özellikle EDLC tipi süperkapasitörlerde tercih edilen karbon temelli malzemeler, gözenek boyutları ve yüzey morfolojileri açısından kapasitans değerleri ile iyon hareketliliği üzerinde belirleyici bir rol oynar. Gözeneklerin hacimsel büyüklüğü, yüzey alanını artırarak enerji yoğunluğunun artmasını sağlar. Ancak, elektrolit iyon çapından daha küçük gözeneklerin varlığı, iyonların bu gözeneklere erişimini engelleyerek kapasitans üzerinde olumsuz bir etki yaratabilir. Bu nedenle, gözenek boyutu yapısı ve dağılımının optimize edilmesi elektrokimyasal performansı arttırmak için hayli önemlidir.

Karbon temelli malzemeler, geniş yüzey alanları ve kontrol edilebilir gözenek yapıları sayesinde süperkapasitör uygulamaları için ideal elektrot malzemeleridir. Mikro ve mezo boyutlu gözenekler, iyonların yüzeye ulaşmasını ve depolanmasını sağlarlar ve enerji depolama miktarını artırırlar (Olabi vd., 2022). Ayrıca, karbon temelli maddelerin sahip olduğu yüksek iletkenlik, şarj ve deşarj süresini kısaltarak depolama sisteminin performansını artırır. Yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda tercih sebebi

haline gelirler. Termodinamik kararlılıkları, elektrotların uzun döngü ömrüne ve geniş bir pH aralığında kararlı çalışmasını sağlar. Bunun yanı sıra, organik ve iyonik sıvılar gibi farklı tip elektrolit ortamlarda uyumlu çalışmaktadırlar.

Karbon temelli malzemelerin üretim maliyetleri düşüktür bu nedenle süperkapasitörler ekonomik açıdan cazip hale gelmektedir. Yüksek yüzey alanı değerlerine sahiptirler ve esnek yapıları vardır. Bu özellikleri sayesinde hem elektrik çift katmanı hem de psödo-kapasitif reaksiyonlar için uygun ortam sağlarlar ve enerji depolama sistemlerinin performansını ve güvenilirliğini artırmaktadırlar(Miao vd., 2020).

Karbon temelli malzemeler arasında grafen, fulleren ve karbon nanotüpler gibi malzemeler de bulunmaktadır. Bu malzemeler yüksek elektriksel iletkenlik, mekanik dayanıklılık ve kimyasal kararlılık gibi önemli özelliklere sahip olmaları nedeniyle enerji depolama sistemlerinde kullanılmaktadır. Ancak, bu tür malzemelerin üretim süreçleri genellikle yüksek maliyetlidir ve büyük ölçekli üretimde zorluklar yaşanmaktadır. Her ne kadar aktif karbonlar bu maddeler kadar iyi performans sağlayamasa da düşük üretim maliyeti, geniş yüzey alanı ve yüzey kimyasının kolayca kontrol edilebilmesi ve istenilen formda üretilmesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir.

Aktif karbon, atık biyokütle kaynaklarından sentezlenebilmesi ve çevreye olan etkisinin düşük olması sebebiyle hem ekonomik hem de doğa dostu bir seçenek haline gelmiştir. Gözenek yapısının nispeten kontrol edilebilir olması, EDLC'lerin elektrokimyasal performansının artmasına olanak sağlar. Bu nedenle yüksek performansa sahip enerji depolama sistemi üretiminde etkili şekilde kullanılmaktadırlar.

Bu nedenlerle, çalışmamızda elektrot malzemesi olarak kompost olarak kullanılabilen meyve kabukları kullanılarak aktif karbon sentezi yapılmıştır ve elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır.

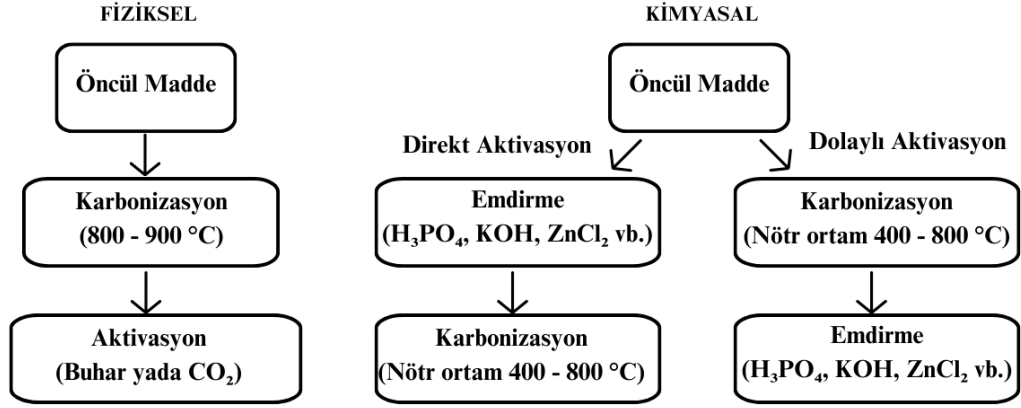
2.2 Biyokütle Temelli Aktif Karbonlar

Biyokütle temelli aktif karbon üretimi çevresel sürdürülebilirlik ve atık yönetimi konusunda çözüm getirirken aynı zamanda katma değeri yüksek değerli aktif karbon üretimini sağlamaktadır. Geleneksel petrol türevi malzemelerden elde edilen grafen, karbonnanotüp ve fulleren gibi karbonlara kıyasla daha çevre dostu bir yaklaşım sunar. Kullanılan biyokütle kaynakları bitkisel ve organik atıklar olup üretimi sırasında diğer karbon kaynaklarına kıyasla daha az karbon salınımı sağlar. Ayrıca atık geri dönüşüm

sürecine sağladığı katkıdan dolayı çevre dostu enerji depolama sistemi üretimi konusunda ilgi çekici hale gelmiştir. Tablo 2.1’de çeşitli biyokütlelerden sentezlenen aktif karbonların enerji depolama özellikleri ve yüzey alanı özelliklerini görmekteyiz. Biyokütle temelli aktif karbon kullanımı çevre dostu ve ucuz maliyetli olmasının yanı sıra yüksek yüzey alanı ve yüksek kapasitans değerleri sağlamaktadır. İçeriğinde C, H, O, N, P gibi elementler ve farklı metaller bulunmaktadır. Biyokütle yapısında bulunan bu hetero atomlar psödokapasitif etkiyi arttırarak enerji depolama kapasitesinin artmasını sağlarlar. Atık biyokütle yönetimine katkı sağlaması, çevre dostu olmaları ve üstün kapasitif performansı sayesinde biyokütle temelli aktif karbon sentezi hayli önem arz etmektedir.

2.3 Aktif Karbon Sentez Çeşitleri

Aktif karbon sentezi için kullanılan 2 çeşit yöntem vardır. Fiziksel aktivasyon olarak adlandırılan yöntemde ilk olarak öncül madde reaksiyona girmeyen ortamda yüksek sıcaklığa maruz bırakılır. Bu işlem karbonizasyon olarak da adlandırılır. Sonrasında ise buhar veya CO₂ ortamında aktivasyonu sağlanır. İkinci aktivasyon çeşidinden biri olan direkt kimyasal aktivasyon tez kapsamında da uygulanmış olup, öncül madde öncelikle aktivasyon ajanı olarak kullanılan madde ile üzerindeki organik bileşenleri uzaklaştırmak için belirlenen oranda doyurulur. Sonrasında ise nötr ortamda yüksek sıcaklıkta aktivasyonu sağlanır. Dolaylı aktivasyonda ise, öncelikle karbonizasyon yapılır daha sonra aktivasyon ajanı ile etkileşim gerçekleştirilir. Aktivasyon ajanı olarak genellikle H₃PO₄, KOH, ZnCl₂ kullanılmaktadır (I. Yang vd., 2021).



Şekil 2.6 Aktivasyon çeşitleri şeması

Bu tez kapsamında öncül madde olarak kullanılan meyve kabukları kimyasal aktivasyon yapılarak aktif karbon haline getirilmiştir. Kütlece 1:4 oranında (FP: AA) doyurulup 800°C de aktivasyonu sağlanmıştır. Aktivasyon ajanı olarak kullanılan maddeler H₃PO₄, KOH ve H₃BO₃'dür. Literatürde çok sayıda H₃PO₄ ve KOH ile yapılan sentez bulunurken H₃BO₃ kullanılarak hazırlanan aktif karbon çok azdır. Bu nedenle tez kapsamında aktivasyon ajanlarından biri olarak seçilmiştir. Diğer aktivasyon ajanlarına kıyasla oluşturacağı yüzey özellikleri ve kapasitans değerleri incelenmiştir.

Rufford vd. (2008) ve Huang vd. (2013) aktif karbon sentez çalışmaları için atık biyokütle olarak atık kahve çekirdeğini kullanmışlardır. Rufford ZnCl₂ kullanarak aktive ettiği kahve çekirdeğini 900 °C de 1 saat aktive etmiştir ve 1019 m²g⁻¹ yüzey alanına ulaşırken 368 Fg⁻¹ kapasitans değerini elde etmiştir. Aynı biyokütle H₃PO₄ aktivasyon ajanı kullanılarak 800 °C de 0,5 saat aktive edildiğinde 742 m²g⁻¹ yüzey alanı sağlarken, 160 Fg⁻¹ kapasitans değeri sunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde toplam gözenek hacmi neredeyse birbirlerine eşitken, mikro ve mezo gözenek dağılımının farklı olması kapasitans değerinin değişmesine sebep olmuştur. Mikro gözeneklerdeki azalma yüzey alanını azaltarak enerji depolama kapasitesinde de azalmaya yol açmıştır. Aktivasyon ajanı olarak kullanılan ZnCl₂ daha çok mikro gözenekliliği desteklerken H₃PO₄ kullanımı mezo gözeneklilik üzerinde artışa sebep olmuştur.

H₃BO₃ kullanılarak hazırlanan aktif karbona örnek olarak literatürde Kalyani & Anitha, (2013) tarafından sentezlenmiş bir örnek bulunmaktadır. Çay atığı kullanılarak hazırlanan aktif karbonun sadece kapasitans değeri bildirilmiştir. Yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri bulunmamaktadır. 250°C de 2 saat aktive edilen biyokütle 89 Fg⁻¹ kapasitans değerine sahip olduğu elektrokimyasal analizleri sonucunda belirlenmiştir.

Diğer bir çalışma da ise yine H₃PO₄ aktivasyon ajanıyla sentezlenmiş portakal kabuğundan elde edilen aktif karbonun analiz sonuçları şöyle bildirilmiştir. 600 °C ‘de 24 saat karbonize edildiği ve sonucunda 508 m²g⁻¹ yüzey alanına ve 275 Fg⁻¹ kapasitans değerine sahip aktif karbon elde edildiği belirtilmiştir (Dhelipan vd., 2017). Bu çalışmada kapasitans değerinin sadece yüzey alanına bağlı olmadığı gözenek dağılımı, yüzey morfolojisinin de kapasitans üzerine etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

Pirinç kabuğu ve KOH kullanılarak 850 °C de 1 saat gerçekleştirdikleri aktivasyon sonucu Teo vd. (2016) 2696 m²g⁻¹ yüzey alanı ve 147 Fg⁻¹ kapasitans değerine ulaşmışlardır. Ay çekirdeği kabuğu ve aynı aktivasyon ajanı kullanılarak yapılan başka bir çalışmada (Li vd. 2010) 2509 m²g⁻¹ yüzey alanı elde edilirken 311 Fg⁻¹ kapasitans değerine ulaşılmıştır. Aynı aktivasyon ajanı kullanılarak elde edilen aktif karbonların yüzey alanı büyüklükleri birbirine yakınken kapasitans değerlerinin yakın olmaması biyokütle içeriğinin farkı ve gözenek boyut dağılımı farkının kapasitans üzerine etkisini göstermektedir.

Tablo 2.1 Farklı biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların özellikleri

Karbon Kaynağı	Aktivasyon Ajanı	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	SBET (m ² g ⁻¹)	Csp (Fg ⁻¹)	V _{mic}	V _{meso}	V _T (cm ³ g ⁻¹)	Referans
Şeftali çekirdeği	NaOH	500	1	2074	339	0.80	0.06	0,86	(Xu vd., 2010)
Kahve çekirdeği	ZnCl ₂	900	1	1019	368	0,21	0,27	0,48	(Rufford vd., 2008)
Kahve çekirdeği	H ₃ PO ₄	800	0,5	742	160	0,09	0,38	0,47	(Huang vd., 2013)
Pirinç kabuğu	KOH	850	1	2696	147	0,27	0,69	1,49	(Teo vd., 2016)
Hindistancevizi kabuğu	ZnCl ₂	900	1	1874	268	-	-	1,21	(Sun vd., 2013)
Bambu	KOH	800	1	3061	258	-	-	1,46	(Yang vd., 2014)
Ay çekirdeği kabuğu	KOH	700	1	2509	311	1,12	0,22	1,34	(Li vd., 2010)
Çay atığı	H ₃ BO ₃	250	2	-	89	-	-	-	(Kalyani & Anitha, 2013)
Sarımsak kabuğu	KOH	600	2	2818	427	-	-	1,32	(Zhang vd., 2018)
Mısır sapı	KOH	800	1	2790	327	1,96	0,08	2,04	(Qiu vd., 2018)
Argan tohumu kabuğu	KOH	800	3	2062	355	0,95	1,04	1,99	(Elmouwahidi vd., 2012)
Zeytin atığı	H ₃ PO ₄	700	2	771	176	0,29	0,28	0,57	(Elmouwahidi vd., 2017)
Muz kabuğu	KOH	1000	8	1650	206	-	-	1,26	(Lv vd., 2012)
Portakal kabuğu	H ₃ PO ₄	600	24	508	275	-	-	0,08	(Dhelipan vd., 2017)
Susam	KOH	800	1	2772	301	1,04	0,17	1,21	(Qu vd., 2019)
Meyve kabuğu	H ₃ PO ₄	800	1	473	722	0,09	0,04	0,52	Bu çalışma
Meyve kabuğu	KOH	800	1	1465	36	0,36	0,64	0,99	Bu çalışma
Meyve kabuğu	H ₃ BO ₃	800	1	485	159	0,13	0,65	0,78	Bu çalışma

3. MATERYAL VE YÖNTEM

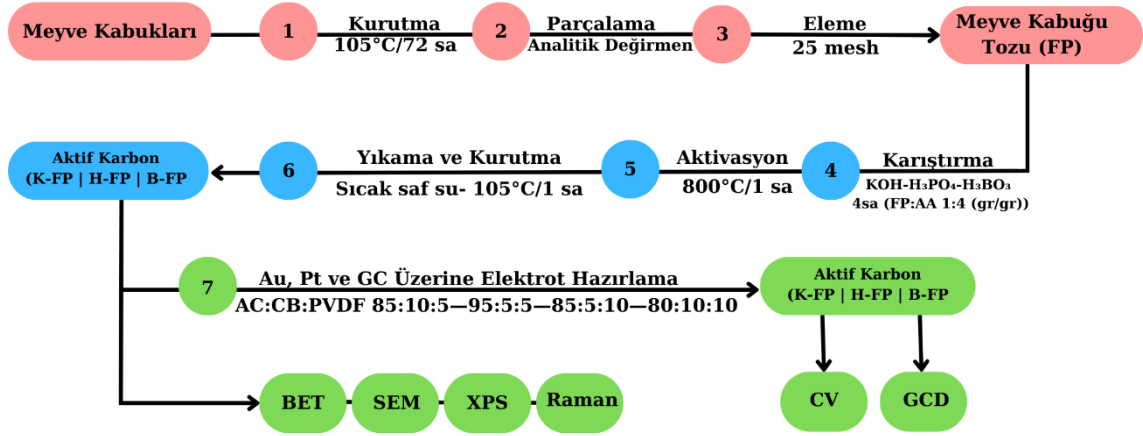
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeleri

Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemeler şu şekilde sıralanabilir. Potasyum Hidroksit (KOH) (Sigma Aldrich, CAS No: 1310-58-3), Fosforik Asit (H_3PO_4) (Sigma Aldrich, CAS No: 7664-38-2), Borik Asit (H_3BO_3) (Sigma Aldrich, CAS No: 10045-35-3), Karbon Siyahı (CB) (Alfa Aesar, CAS Number: 1333-86-4), Polivinilidinflorür (PVDF) (Alfa Aesar, CAS Number: 24937-79-9), N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) (Alfa Aesar, CAS Number: 872-50-4). Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (Sigma Aldrich, CAS No: 7757-82-6). Ionode markasına ait olan 3 mm çapında alana sahip olan altın(gld), platin(pt) ve camsı karbon(gc) çalışma elektrotları kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak da platin levha elektrot kullanılmıştır.

3.2 Aktif Karbonların Sentezi

Atık biyokütle olarak kullanılan meyveler yerel marketlerden temin edilmiştir. Elma, portakal, mandalina, limon ve muz kabukları saf su ile yıkanmıştır. Ardından $105^{\circ}C$ 'a kadar ısıtılmış fırında bir gün süre ile kurutulduktan sonra küçük parçalara ayırmak için analitik değirmende öğütülmüştür. Daha sonra 25 mesh eleklerden elenmiştir. Elde edilen toz meyve kabukları 1:4 kütle oranında (FP: AA) aktivasyon ajanı olarak kullanılan KOH, H_3PO_4 ve H_3BO_3 ile 4 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar $105^{\circ}C$ olan etüvde tamamen kuruyana kadar bekletilmiştir. Kuruyan karışımlar ayrı şekilde aktivasyon yapılmak üzere tartılmış ve seramik küvetin içine koyulmuştur. Öncelikle seramik küvet paslanmaz çelikten oluşan reaktörün içine yerleştirilmiş daha sonrasında yüksek sıcaklıklara ulaşabilen yatay fırının içine reaktör monte edilmiştir. Gaz bağlantıları yapılan reaktörden ısıtma öncesinde oksijenle yanmayı engellemek için azot gazı(N_2) geçirilmiş ve ortamdan oksijen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ısıtma işlemine başlanmıştır. Fırın $5^{\circ}C/dk$ artacak şekilde $800^{\circ}C$ ye kadar ısıtılmış ve bir saat boyunca $800^{\circ}C$ de sabit kalması sağlanmıştır. Daha sonrasında kendi kendine oda sıcaklığına düşmesi beklenmiştir. Karbonizasyonu bitmiş olan numuneler seramik havanda ezildikten sonra sıcak saf su ile pH değerleri nötr hale gelene kadar vakumlu filtrasyona tâbi tutulmuştur. Elde edilen aktive edilmiş karbonlar etüvde kurutulduktan sonra hava geçirmeyen kaplara koyulmuştur. Sentezlenen aktif karbonlar ilerleyen çalışmalarda karışıklık olmaması adına kullanılan aktivasyon ajanına göre kodlanmıştır. KOH için K-

FP, H_3PO_4 için H-FP ve H_3BO_3 için B-FP kullanılmıştır. Aktif karbon sentez şeması Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1 Aktif karbon sentez ve analiz şeması

3.3 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Farklı aktivasyon ajanları ile ön işleme tabi tutulup sonrasında karbonize edilen meyve kabukları aktif karbon haline getirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yüzey özelliklerini belirlemek için SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu), XPS (X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi) analizi, Raman spektroskopisi, N_2 Fizisorpsiyonu (BET yüzey alanı ve toplam gözenek analizi) yöntemleri kullanılmıştır.

Farklı aktivasyon ajanı kullanılarak sentezlenen aktif karbonların hangi kütle oranında ve hangi çalışma elektrotu kullanıldığında daha fazla elektrokimyasal depolama performansı gösterdiği sonucuna ulaşmak için, dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) teknikleri kullanılmıştır.

3.3.1 SEM-EDX Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu, incelenen madde hakkında yüksek çözünürlüklü görüntü elde etmemizi sağlar. Ayrıca, EDX (Enerji Dağılımı X-Işını Analizi) ile birlikte kullanıldığında incelenen malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir. Bu sayede sentezlediğimiz aktif karbonların nano boyutta yüzey morfolojilerini incelenebilmektedir. Tez kapsamında sentezlediğimiz K-FP, B-FP ve H-FP kodlu aktif

karbonların SEM görüntüleri Zeiss Sigma300 mikroskobu kullanılarak elde edilmiş ve aktivasyon ajanının yüzey morfolojisini nasıl etkilediği incelenmiştir.

3.3.2 XPS Analizi (X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi)

Aktif karbonların yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve miktarlarının incelenmesi amacıyla sentezlenen maddeler XPS analizine tabi tutulmuştur. SpecsFlex XPS aleti kullanılarak elde edilen analiz sonuçları aktif karbonların karakterizasyonu için önemli bilgiler sağlamıştır. Al K α radyasyonu kullanılarak yapılan analiz 0.5 eV ve ardından 0,05 eV adım aralığı ile taranmıştır. Elde edilen veriler fonksiyonel grup varlığı ve miktarı konusunda aydınlatıcı olmuştur.

3.3.3 Raman Spektroskopisi

Sentezlenen aktif karbonların grafitizasyon derecelerinin karşılaştırılması için Raman spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. 532 nm Ar lazer ve %1 lazer gücü kullanılarak yapılan analizler aktif karbonların düzensizlikleri ve hibritleşme oranları ile ilgili bilgi sağlamıştır.

3.3.4 N₂ Fizsorpsiyonu (BET-Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Analizi)

Micromeritics 3Flex ile yapılan BET analizi 77K da azot(N₂) gazı kullanılarak uygulanmıştır. Analizden önce numunelere 24 saat 105°C’de degaz işlemi uygulanmıştır. Çok noktalı N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon verileri kullanılarak BET yüzey alanı hesaplamaları yapılmıştır. Makro-mezo gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımı hakkında nicel bilgilere ulaşılmıştır.

3.3.5 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Sentezlenen 3 ayrı aktif karbon elektrokimyasal özellikleri açısından karşılaştırılmak için CV (dönüşümlü voltametri), GCD (galvanostatik şarj-deşarj) analiz yöntemleri kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir.

CV analizleri yapılarak maddenin redoks özellikleri, elektron transfer kinetiği, tersinirliği, kapasitansı ve difüzyon katsayısı üzerinde bilgi sahibi olunabilir. Döngüsel voltametri, belirli aralıktaki potansiyel değişime karşılık gelen akımdaki etkileri incelememizi sağlar. Süperkapasitör analizlerinde sistemin yapısıyla ilgili CV grafikleri bilgi vermektedir. Dikdörtgene yakın grafik aldığımızda EDLC’ler için yüksek kapasitans değerleri öngörülebilirken, yükseltgenme piki varlığı yüzeyde redoks tepkimesi

gerçekleştirdiğini ve psödokapasitif etki oluşturduğunu belirtmektedir(Girard vd., 2015). GCD analizlerinde ise sabit akım verilen sistemin potansiyel değişimi izlenir. Sistemin şarj-deşarj döngüsü ve pil performansı hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

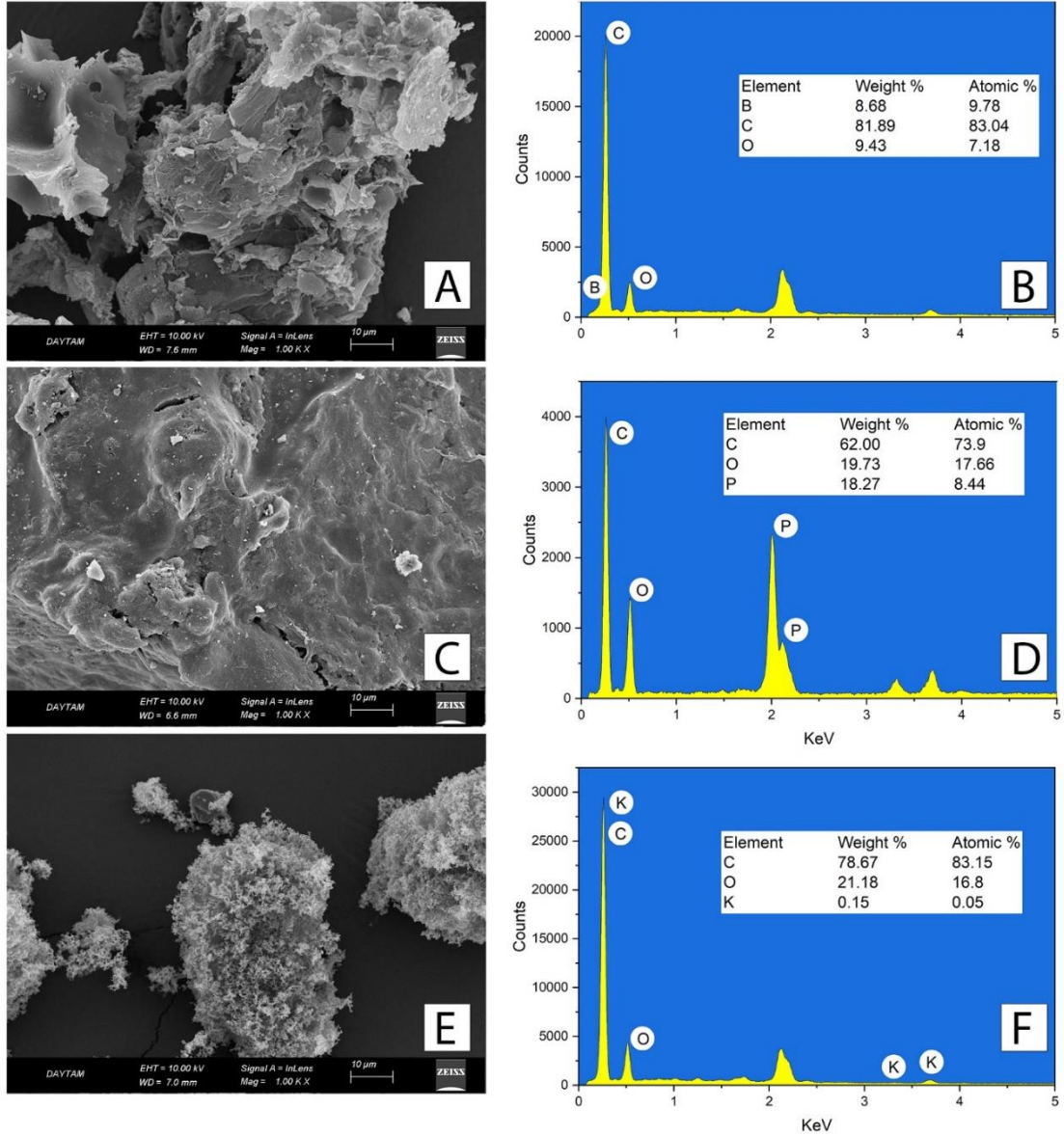
Sentezlenen aktif karbonlar öncelikle elektrot çamuru haline getirilmiştir. Elektrot çamurunu hazırlarken iletkenliği arttırmak için karbon siyahı, bağlayıcılığı sağlamak için ise NMP içinde çözünmesi sağlanmış olan PVDF kullanılmıştır. Kütle oranları 85:10:5, 85:5:10, 80:10:10, 95:5:5 (AC: CB: PVDF) olacak şekilde hazırlanan çamurlar 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan çamurlar akım toplayıcı olarak kullanılan platin, altın ve camısı karbon çalışma elektrotlarının üzerine mikropipet yardımıyla yüklenmiştir ve sıcak hava tabancası yardımıyla kurutulmuştur. Toplamda 12 çeşit elektrot çamuru elde edilmiştir. Çalışma elektrotları çamur yüklemesinden önce keçe zemin üzerinde alümina solüsyonu kullanılarak dairesel hareketlerle temizlenmiş sonrasında ise sırasıyla saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Hazırlanan elektrotlar Gamry Instruments Interface 1010E potentiostat/galvanostat/ZRA sistemi ile test edilmiştir. Analizleri yapılan örnekler X-FP AC: CB: PVDF Y (X: K, H, B ve Y: gld, pt, gc) olarak kodlanmıştır. Tarama hızı değişiminin spesifik kapasitansa olan etkisi CV grafikleri üzerinden tartışılmıştır. Sadecedeşarj eğrisi üzerinden hesaplanan C_{sp} değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen aktif karbonlar yüzey özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri bakımından incelenmiştir. Piroliz öncesi ön işlemden kullanılan aktivasyon ajanı çeşidinin yüzey özelliklerini nasıl etkilediği karşılaştırması yapılmıştır. K-FP, B-FP ve H-FP aktif karbonları daha sonra 4 ayrı kompozisyonda hazırlanan çamurlarla 3 farklı akım toplayıcı üzerine yüklenerek elektrokimyasal enerji depolama özellikleri açısından incelenmiştir. Elektrot çamur oranı ve akım toplayıcı elektrot tipinin C_{sp} üzerine olan etkisi tartışılmıştır.

4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM-EDX)

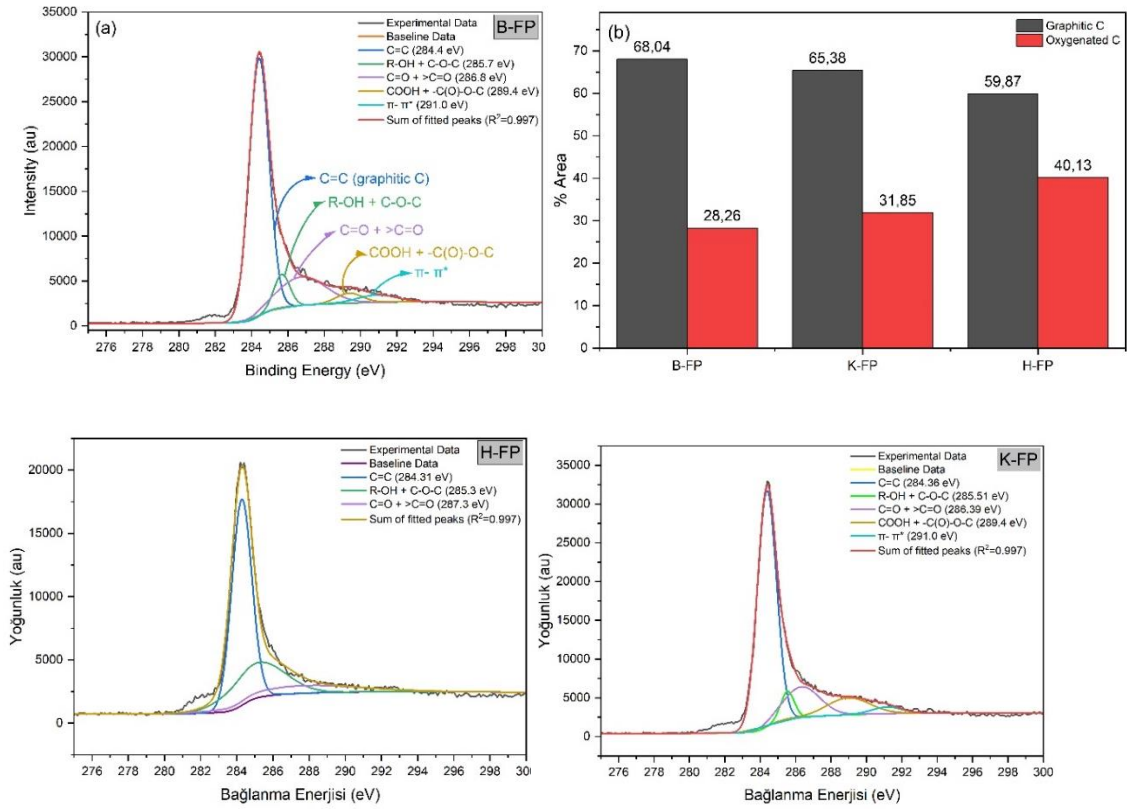
Şekil 4.1’de farklı aktivasyon ajanları kullanarak sentezlediğimiz aktif karbonların elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. SEM analizi, maddenin yüzey morfolojisi ile ilgili bilgi edinmemizi sağlayan önemli veriler sunmaktadır. Görüntüler incelendiğinde H_3BO_3 ile ön işleme tabi tutulduktan sonra karbonize edilen B-FP’nin dağınık halde bulunan hayli düzensiz gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Borik asitin hücre duvarının selüloz çeperini parçalayacak kadar kuvvetli bir aktivasyon ajanı olmadığı ve bunun neticesinde çeper şeklini koruyarak karbonize olduğu düşünülmektedir. H-FP örneği ise hücre duvarı görünümü sergilememektedir. K-FP ise ile birbiri ile bağlantılı hayli gözenekli küçük boşluklu bir yüzey görünümüne sahiptir. Bu küçük gözenekli yapının sebebinin KOH ön aktivasyonunun bir neticesi olduğu düşünülmektedir. KOH biyokütle üzerinde hayli aşındırıcı etkiye sahip olduğu bilinmektedir. EDX analizi sonrasında örneklerin yüzey morfolojisine bağlı olarak elementel bileşimleri incelenmiştir. Kullanılan aktivasyon ajanı cinsine göre yüzeyde C atomu yanı sıra P, B ve O elementleri saptanmıştır.



Şekil 4.1 Meyve kabukları kullanılarak sentezlenen aktif karbonların SEM-EDX analizi görüntüleri. (Yukarıdan aşağıya sırasıyla A, B; B-FP, C, D; H-FP, E, F; K-FP)

4.2 X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi Analizi (XPS)

Yüzey fonksiyonel grupları, toplam elektrokimyasal performansı etkileyen bir diğer parametredir. Elektrot malzemesi olarak kullanılan aktif karbonların yüzeylerinde bulunan hetero atomlar Faradaik reaksiyonlar yoluyla psödokapasitif etki sağlayarak toplam kapasitansı arttırabilirler. Bu nedenle, sentezlediğimiz aktif karbonların XPS analizleri yapılmıştır. C1s kısmi XPS spektrumları dekonvolüasyon yöntemiyle analiz edilmiştir ve göreceli grafitik karbon ve oksijenlenmiş karbon miktarları belirlenmiştir.



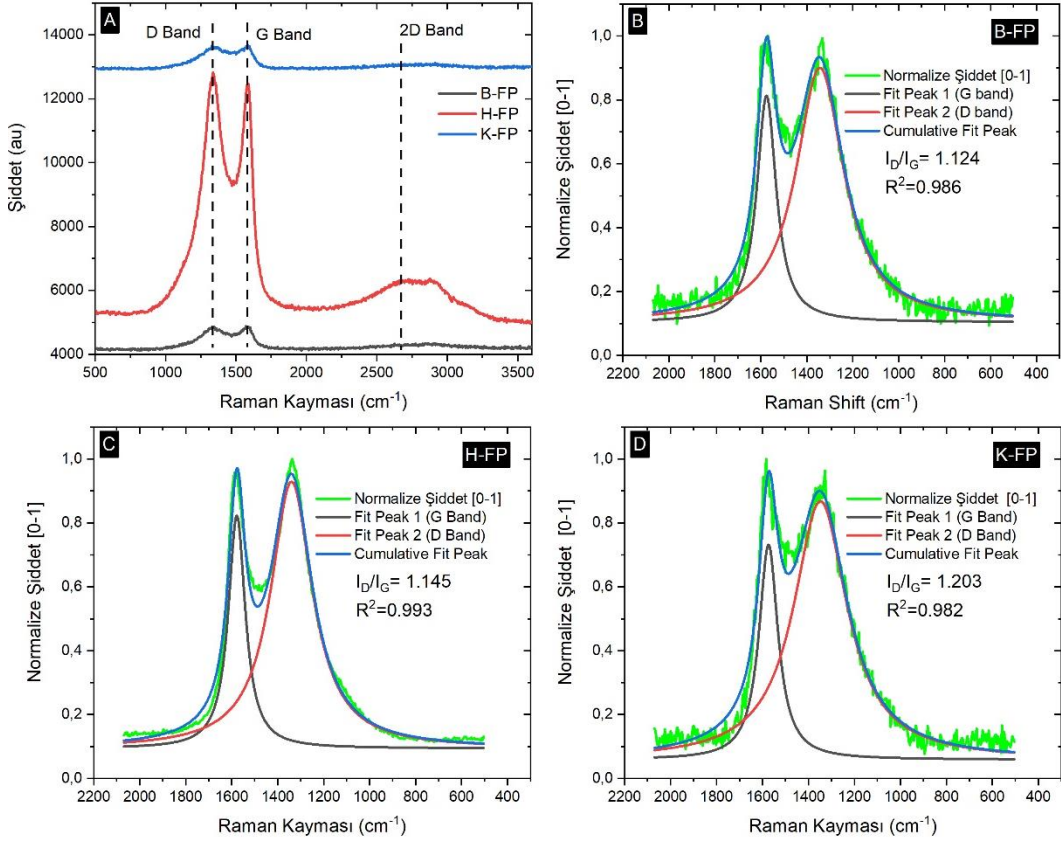
Şekil 4.2 Sentezlenen aktif karbonların C1s spectrumları ve grafitik karbon- oksijenli karbon göreceli miktarları

Şekil 4.2’de H-FP, K-FP ve B-FP’nin C1s spektrumu dekonvolüsyonları ve grafitik karbon- oksijenlenmiş karbonun göreceli miktarlarını gösterilmektedir. Aktivasyon ajanı kullanımının grafitleşme ve oksijenlenme üzerindeki etkisi grafiklerden açıkça görülmektedir. Kullanılan aktivasyon ajanı çeşidi ve yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların aktif karbon yüzeyinde oluşan fonksiyonel grupların (C=C, C=O) miktarı üzerinde büyük etkisi vardır (Togibasa vd., 2021). H₃BO₃ kullanımında elde edilen grafitleşme oranı %68,04 iken, H₃PO₄ kullanıldığında %59,87 ve KOH kullanıldığında %65,38 olarak hesaplanmıştır. B-FP en yüksek grafitleşme ve en düşük oksijenlenme oranına sahiptir.

4.3 Raman Spektroskopisi

Raman analizine tabi tutulan aktif karbon örnekleri, sp² hibritleşmesi gösteren karbon sistemlerindeki düzensizlik oranı ve grafik katman sayısı bakımından incelenmiştir. Şekil4.3 de görüldüğü gibi tüm aktif karbon örnekleri karakteristik D, G ve 2D band pikleri vermektedir. 1350 cm⁻¹ civarında görülen pik D bandı olarak adlandırılmaktadır ve grafene göre bir kıyaslama yaparak karbon yapısındaki kusurları ve düzensizlikleri

ifade etmektedir. D bandının yoğunluğunun fazla olması düzensizliğin fazla olduğu anlamına gelmektedir. 1575 cm^{-1} civarındaki G bandı ise sistemdeki sp^2 hibritleşmelerini varlığının bir göstergesidir. 2700 cm^{-1} civarındaki 2D bandı bulunan grafen katmanlarının sayısı hakkında bilgi sağlamaktadır



Şekil 4.3 Meyve kabuklarından elde edilen aktif karbonların Raman analizi spektrumları

H-FP'nin tüm pik yoğunluklarını diğer iki örneğe göre daha fazla görünmesi her ne kadar düzensizliklere sahip olsa da grafen benzeri oluşumların diğer iki aktif karbona göre daha fazla olduğunu kanıtlar. Ayrıca, H-FP'ye ait olan oldukça belirgin olarak görünen 2D piki grafen benzeri yapıların sayısının fazla olduğuna işaret etmektedir.

Üst üste binmiş olan D ve G bantlarına normalizasyon ve ikili Lorentz dekonvolüasyonu yapıldıktan sonra karbon yapılarının yapısal düzensizliği hakkında bilgi veren ID/IG oranları hesaplanmıştır. Bu oran ne kadar düşük olursa grafitleşme miktarı o kadar yüksek olmaktadır. Raman analiz sonuçlarına göre her ne kadar B-FP'ye ait olan ID/IG oranı en düşük olsa da H-FP'nin pik yoğunluklarının belirgin oranda fazla olması çok katlı grafen

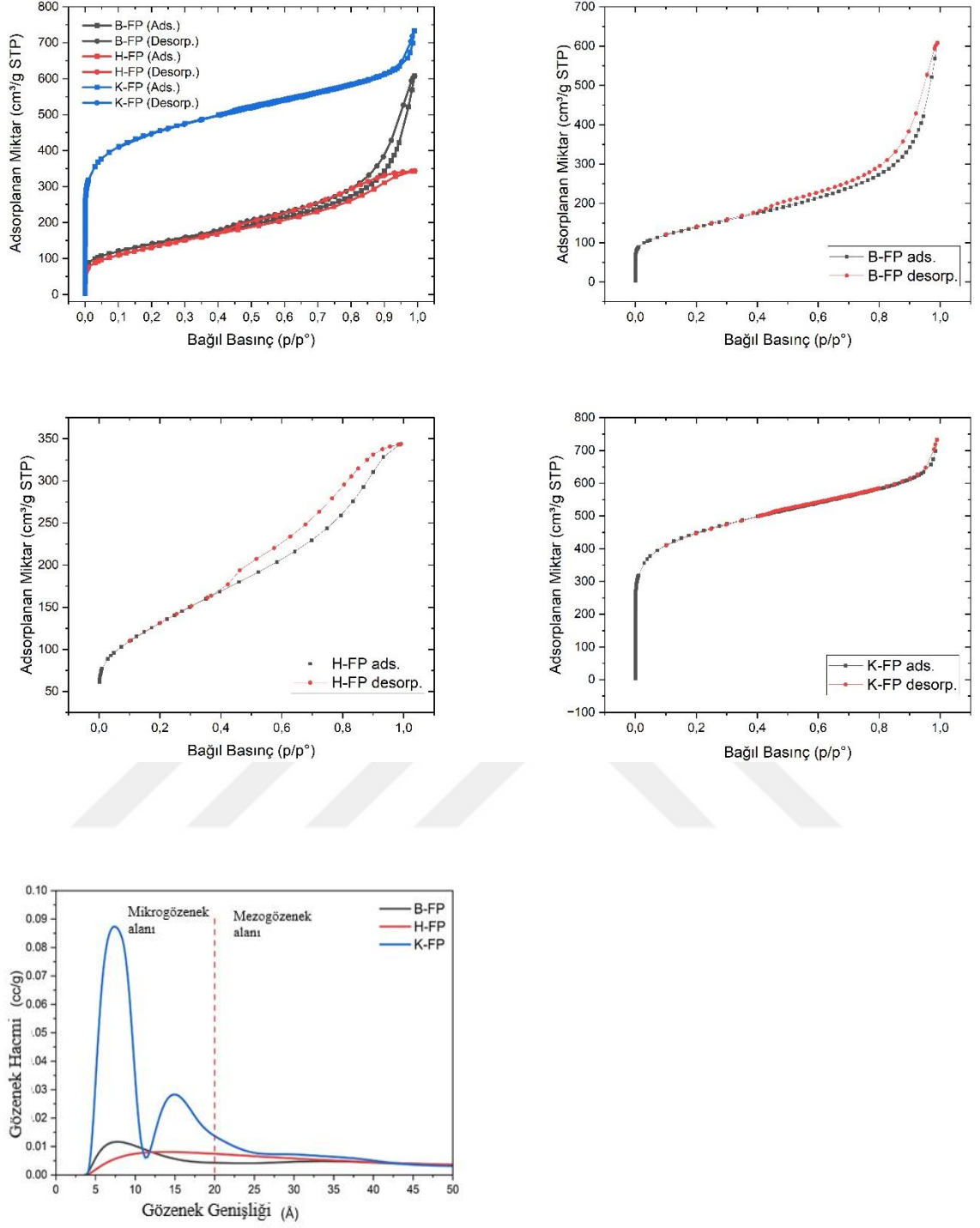
benzeri yapıya sahip olması anlamına geldiği için elektrokimyasal depolama sistemleri için daha uygun olduğunu göstermiştir.

4.4 BET Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Analizi (N₂ Fizisorpsiyonu)

Meyve kabuklarından elde edilen aktif karbonların adsorbsiyon-desorbsiyon grafikleri ve gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 4.4’de sunulmuştur. IUPAC teknik raporuna göre, bütün örnekler tip I ve tip IV izotermelerinin özelliklerini aynı anda taşımaktadırlar. Tip IV izoterminin desorpsiyon eğrisinin şekli bize gözenek şekilleriyle ilgili bilgi vermektedir. K-FP silindirik gözenekli yapıların sebep olduğu bilinen küçük H1 tip histerisis döngüsü gösterirken, B-FP numunesi kama şeklinde gözenek göstergesi olan H3 tip histerisis sergilemiştir. B-FP ve K-FP’nin aksine, H-FP numunesi mürekkep şişesi tipinde mezo gözeneklilik belirteci olan H2 tipinde geniş histerezis döngüsüne sahiptir. Tip 1 izotermelerinin genel özelliği olan düşük P/P_0 değerlerindeki ani artış mikro gözenek varlığı ve miktarına işaret etmektedir. Yüksek relatif basınçtaki eğim artışı ise mezo gözeneklerdeki kapiller yoğunlaşmaya işaret eder (Thommes vd., 2015). Aktif karbonların genel yüzey özelliklerine paralel olarak, deney kapsamında sentezlenen her aktif karbon hem mikro hem de mezo gözenekli yapıya sahiptir.

Yüksek enerji depolama özelliğine sahip olması için; kullanılan aktif karbonun her iki gözenek yapısına da sahip olması beklenmektedir. Tablo 2.1’de meyve kabuklarından sentezlenen aktif karbonların BET analizi sonucunda elde edilen toplam yüzey alanları, makro gözenek ve mezo gözenek hacimleri belirtilmiştir. Analiz grafiğinden görüldüğü gibi N₂ adsorbsiyon miktarı K-FP için en yüksektir.

Tablodaki gözenek değerleri ve gözenek boyut dağılımı grafiklerinden görüldüğü üzere, K-FP en yüksek mikro-gözeneklilik değerine sahiptir. Sonuç olarak diyebiliriz ki, mikro-gözeneklilik arttıkça yüzey alanı arttığı için N₂ adsorbsiyon miktarı da artmıştır.



Şekil 4.4 Meyve kabuklarından elde edilen aktif karbonların N₂ fizisorpsiyonu analizleri ve gözenek boyut dağılım grafiği

4.5 Aktif Karbonlardan Hazırlanan Elektrotların Elektrokimyasal Analizi

Tez kapsamında hazırlanan aktif karbonlar elektrokimyasal olarak 3 farklı parametre bakımından incelenmiştir. Kullanılan aktivasyon ajanının kapasitans üzerine etkisi, hazırlanan elektrot çamuru bileşiminin kapasitans üzerine etkisi ve kullanılan çalışma elektrotu (akım toplayıcı) çeşidinin kapasitans üzerine etkisi incelenen konulardır. Hepsi ayrı başlıklar halinde incelenmemiş olup genel olarak tek başlıkta toplanmıştır. Sentezlenen aktif karbonlardan elde edilen 12 farklı elektrotun elektrokimyasal analizleri 1M Na₂SO₄ içinde yapılmıştır. CV analizleri -0,1mV ve 0,9 mV potansiyel aralığında olup, tarama hızı değerleri 5 mVs⁻¹'den başlayıp 250 mVs⁻¹'e kadar çıkmaktadır. GCD analizleri 0,1 mV ve 0,9 mV arasında olup, akım yoğunluğu 100 mA g⁻¹ ile 2000 mA g⁻¹ arasında değişmektedir. Hazırlanan tüm aktif karbon, elektrot çamuru kompozisyonları ve kullanılan akım toplayıcı çeşidi kombinasyonlarının tümü elektrot olarak adlandırılmıştır. Elektrotların CV ve GCD grafiklerinden elde edilen spesifik kapasitans değerlerini kıyaslamak için her iki grafikten C_{sp} hesaplamaları yapılmıştır. GCD grafiğinden yapılan C_{sp} ve ESR hesaplamaları için sadece deşarj eğrisi kullanılmıştır. Eşitlik 4.1 kullanılarak GCD eğrisinden C_{sp} değeri hesaplanmıştır. Elde edilen CV grafiklerinden C_{sp}, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri hesaplamaları yapılabilmesi için öncelikle eğrilerin arasında kalan alanlar hesaplanmıştır. Eşitlik 4.2'de verilen denklem kullanılarak C_{sp} değeri, Eşitlik 4.3'de verilen denklem kullanılarak enerji yoğunluğu değeri, Eşitlik 4.4'de verilen denklem kullanılarak da güç yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. CV grafiklerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve GCD grafiklerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri birbiri ile uyumlu olup yakın değerler vermiştir.

$$C_{sp} = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad \text{Eşitlik (4.1)}$$

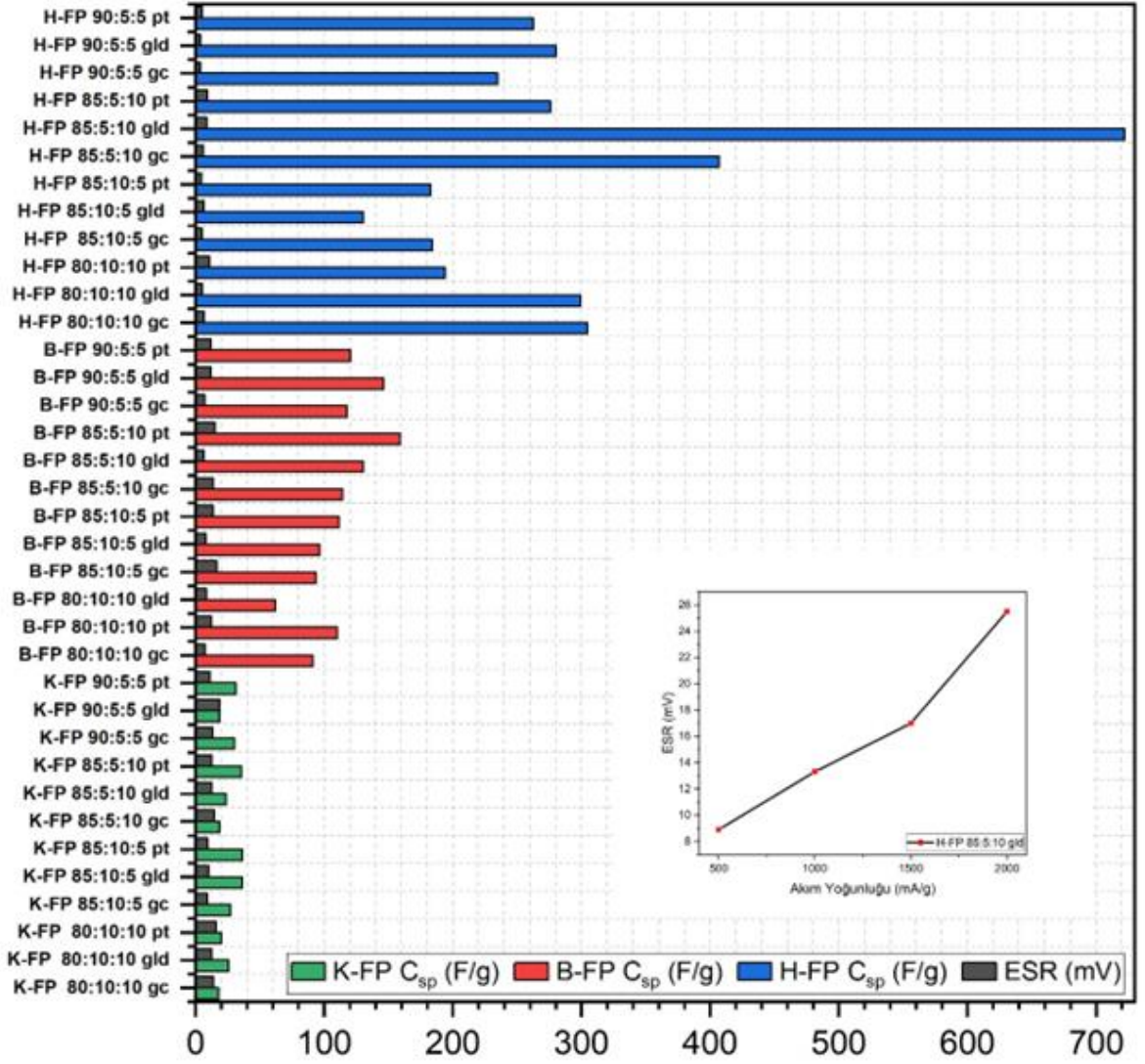
$$C_{sp} = \left(\int_0^t I(t) dt \right) / (m \Delta V) \quad \text{Eşitlik (4.2)}$$

$$E = (C_t \times (\Delta V)^2) / (2 \times 3,6) \quad \text{Eşitlik (4.3)}$$

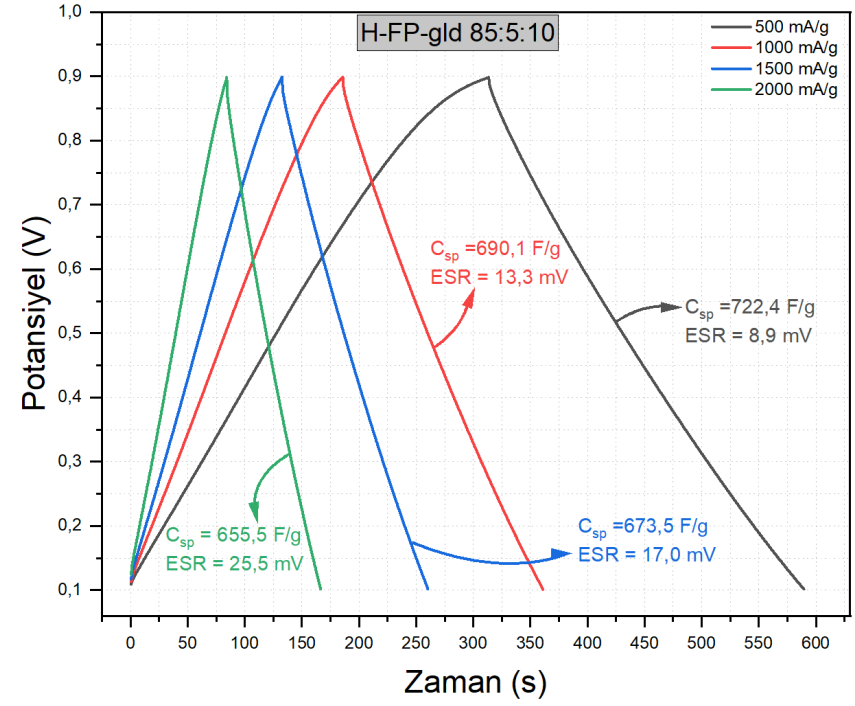
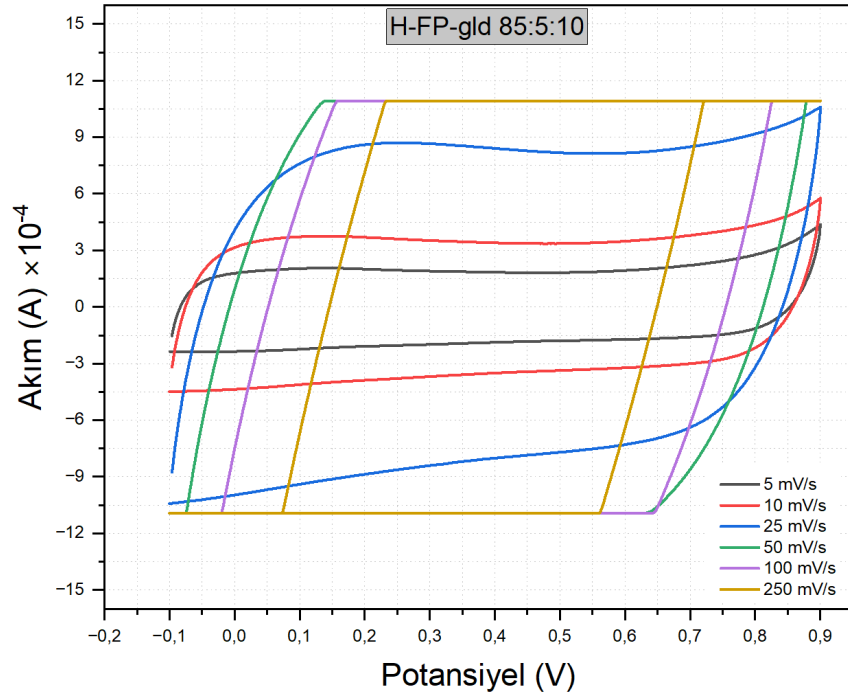
$$P = (E \times 3600) / \Delta t \quad \text{Eşitlik (4.4)}$$

Şekil 4.5 de tüm elektrotların GCD grafiklerinden elde edilmiş olan 500 mAg^{-1} akım yoğunluğundaki C_{sp} ve ESR değerleri görülmektedir. Hazırlanan elektrotlar kullanılan aktif karbon çeşitlerine göre gruplara ayrılmış ve hesaplamalar sonucunda her grubun en yüksek kapasitans değerini veren elektrot bileşeni ve akım toplayıcısı belirlenmiştir. Her grubun 500mAg^{-1} da en iyi performans gösteren elektrotları şöyle sıralanabilir. K-FP den hazırlanan elektrotların en yüksek C_{sp} değerine sahip olanı $36,4 \text{ Fg}^{-1}$ ile K-FP 85:10:5 pt, B-FP den hazırlananların en yükseği $159,1 \text{ Fg}^{-1}$ ile B-FP 85:5:10 pt ve H-FP den hazırlanan en yüksek C_{sp} değerine sahip olan ise $722,4 \text{ Fg}^{-1}$ ile H-FP 85:5:10 gld elektrotudur. Her ne kadar BET hesaplamaları sonucunda K-FP'nin en yüksek yüzey alanı değerine sahip olduğu anlaşılmış olsa da Raman ve XPS analizlerinin elektrokimyasal analizleri de desteklediği gibi, H-FP iyon aktarımı ve enerji depolama özellikleri bakımından diğerlerine karşı üstün vaziyettedir. Kapasitif performans sadece yüzey alanına bağlı olmayıp, yüzey kimyası ve morfolojisi de kapasitif performans üzerinde etkili olmaktadır. Şekil 4.6, 4.7, 4.8'de bu 3 elektrotun CV ve GCD grafikleri verilmiştir. CV grafiklerinde görülen dikdörtgene benzerliği ile dikkat çeken eğriler elektriksel çift katman oluşumunun bir göstergesidir (Costentin vd., 2017). Yüksek tarama hızlarına çıkarken fazla deformasyona uğramaması elektrotun gözeneklerindeki iyon difüzyonunun yüksek tarama hızlarında dahi gerçekleştiğini gösterir. Tarama hızı ve spesifik kapasitans arasındaki ilişkiye baktığımızda ise literatürle paralel olarak, tarama hızındaki artışın C_{sp} değerlerinde düşmeye sebep olduğu görülmektedir. Galvanostatik şarj- deşarj eğrileri bize elektrotun kapasite performansı hakkında bilgi sunmaktadır

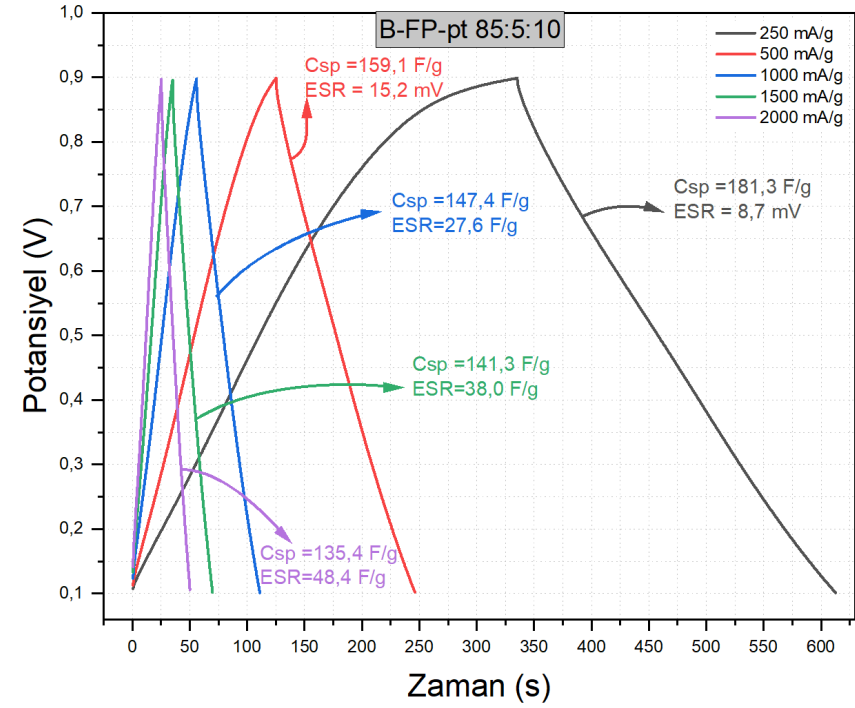
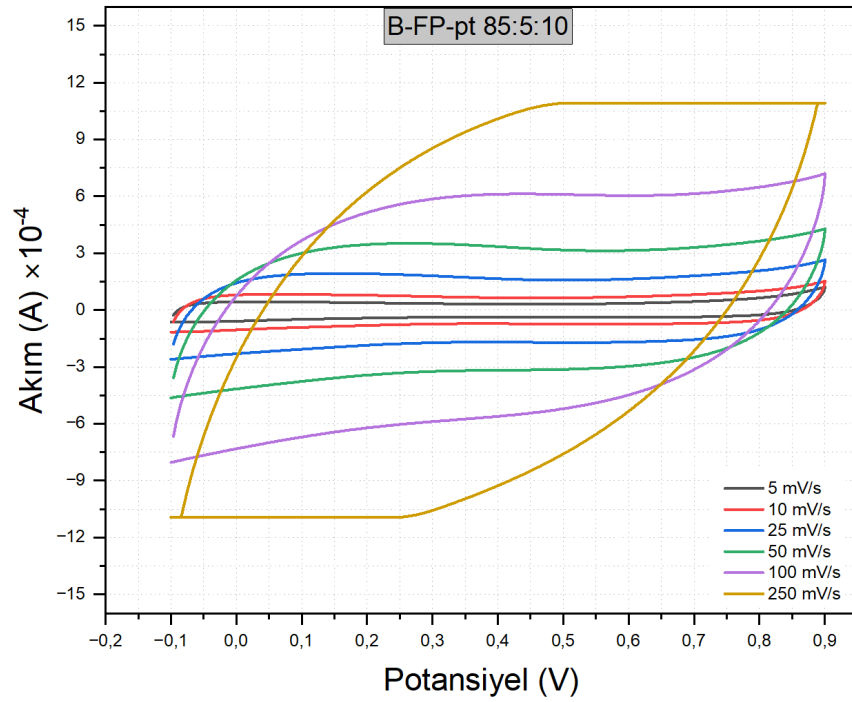
CV grafiklerinden elde edilen verilerle yapılan enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu hesaplamaları neticesinde; H-FP 85:5:10 gld elektrotu için 5 mVs^{-1} de güç yoğunluğu 469 Wkg^{-1} ve enerji yoğunluğu 26 Whkg^{-1} iken, 100mVs^{-1} de güç yoğunluğu 1890 Wkg^{-1} , enerji yoğunluğu ise 5 Whkg^{-1} olarak ölçülmüştür. Tarama hızı arttıkça, güç yoğunluğunda artış gözlenirken enerji yoğunluğunda azalma izlenmektedir.



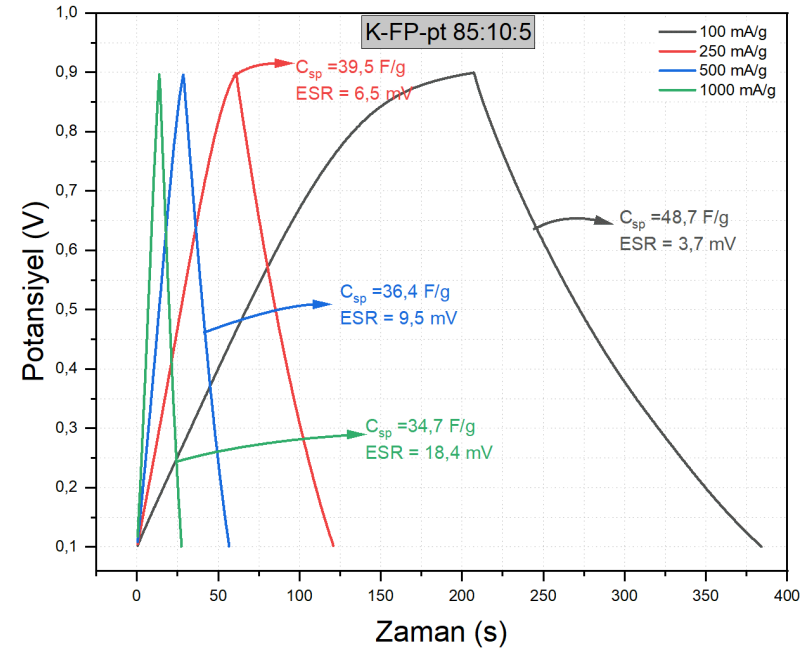
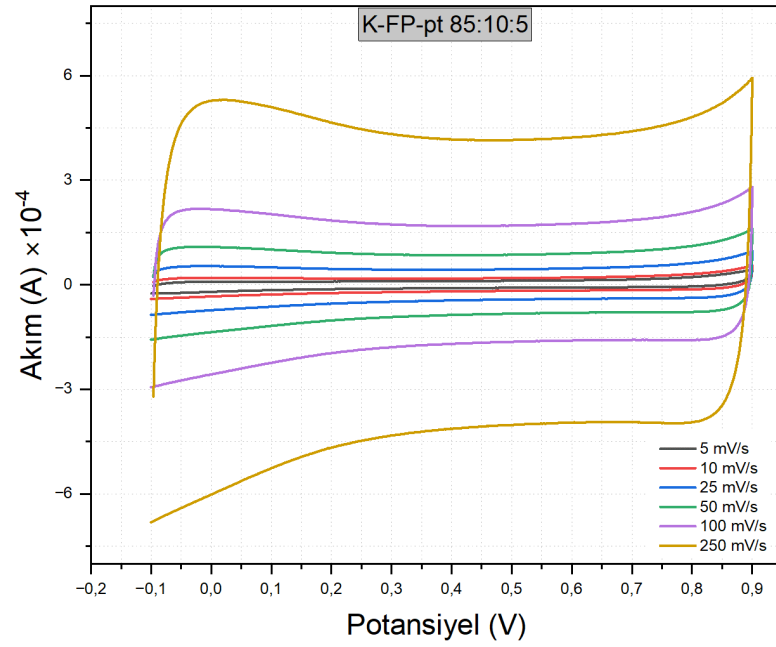
Şekil 4.5 Hazırlanan tüm elektrotların GCD grafiklerinden elde edilen 500 mA g^{-1} 'deki C_{sp} ve ESR değerleri. (İç grafik, H-FP 85:5:10gld için akım yoğunluğu-ESR grafiği)



Şekil 4.6 H-FP için en yüksek C_{sp} değerini veren elektrotun CV ve GCD eğrileri



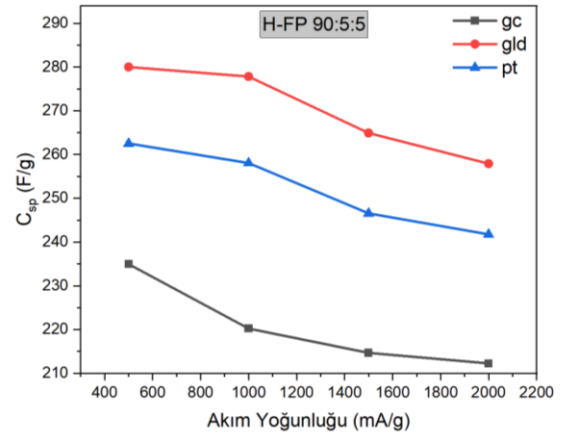
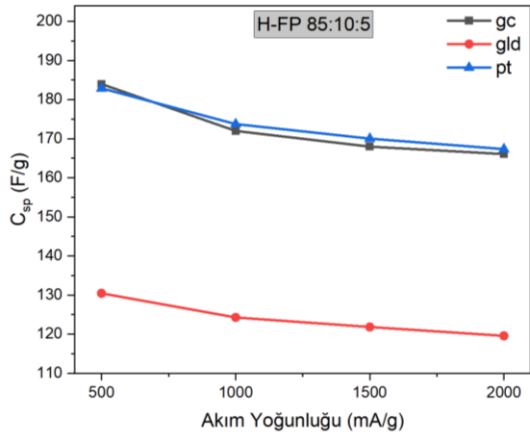
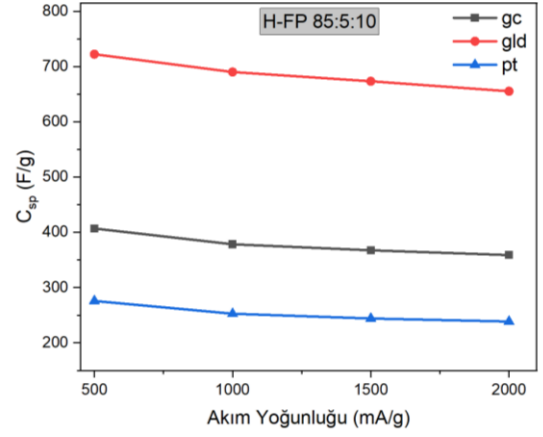
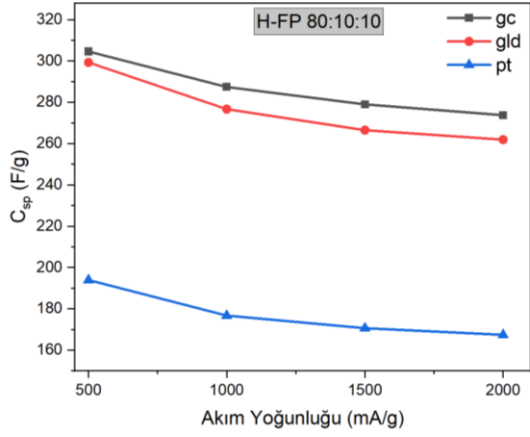
Şekil 4.7 B-FP için en yüksek C_{sp} değerini veren elektrotun CV ve GCD eğrileri



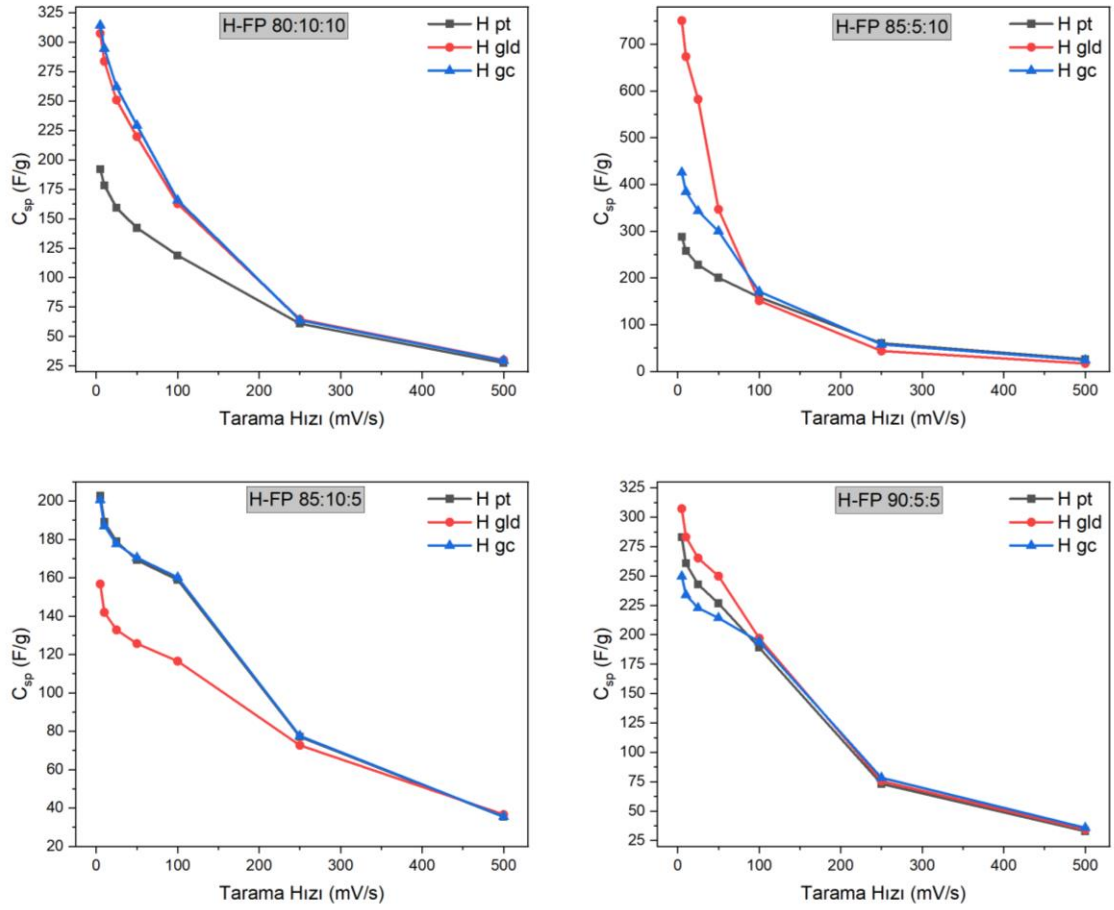
Şekil 4.8 K-FP için en yüksek C_{sp} değerini veren elektrotun CV ve GCD eğrileri

Şekil 4.6, 4.7, 4.8' de sunulan GCD grafiklerinin hepsinde simetrik üçgen yapısı görülmektedir, İkizkenar üçgene benzerlik arttıkça elektrot performansı da artmaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte daha dar açılı, daha düşük kapasitans değerlerine sahip üçgenler elde edilmiştir. Akım yoğunluğu artarken C_{sp} değeri düşer ve ESR değeri artma eğilimi göstermektedir. Yüksek akım yoğunluğu elektriksel çift katman kalınlığının azalması sonucunu verir, yani kapasitif performansın azalmasına sebep olur.(Nasir vd., 2018) Ayrıca, yüksek akım yoğunluğuyla birlikte elektrolit- elektrot ara yüzündeki elektron difüzyonu için yeterli zaman sağlanmadığı için C_{sp} değerleri düşüş göstermektedir. Ek olarak, yüksek akım yoğunluğunun sebep olduğu iyon hareketindeki azalma ve iç direnç değerinin belirginleşmesi eşdeğer seri değer (ESR) artmasına sebep olmaktadır. H-FP 85:5:10 gld için bakacak olursak akım yoğunluğu 500 mA g^{-1} 'den 2000 mA g^{-1} 'e çıkarken, C_{sp} değeri $722,4 \text{ F g}^{-1}$ 'den $655,5 \text{ F g}^{-1}$ 'e düşmektedir. Aynı zamanda ESR değeri $8,9 \text{ mV}$ 'dan $25,5 \text{ mV}$ 'a yükselmektedir. Bu değişimi gösteren grafik Şekil 4.5 de iç grafik olarak gösterilmiştir.

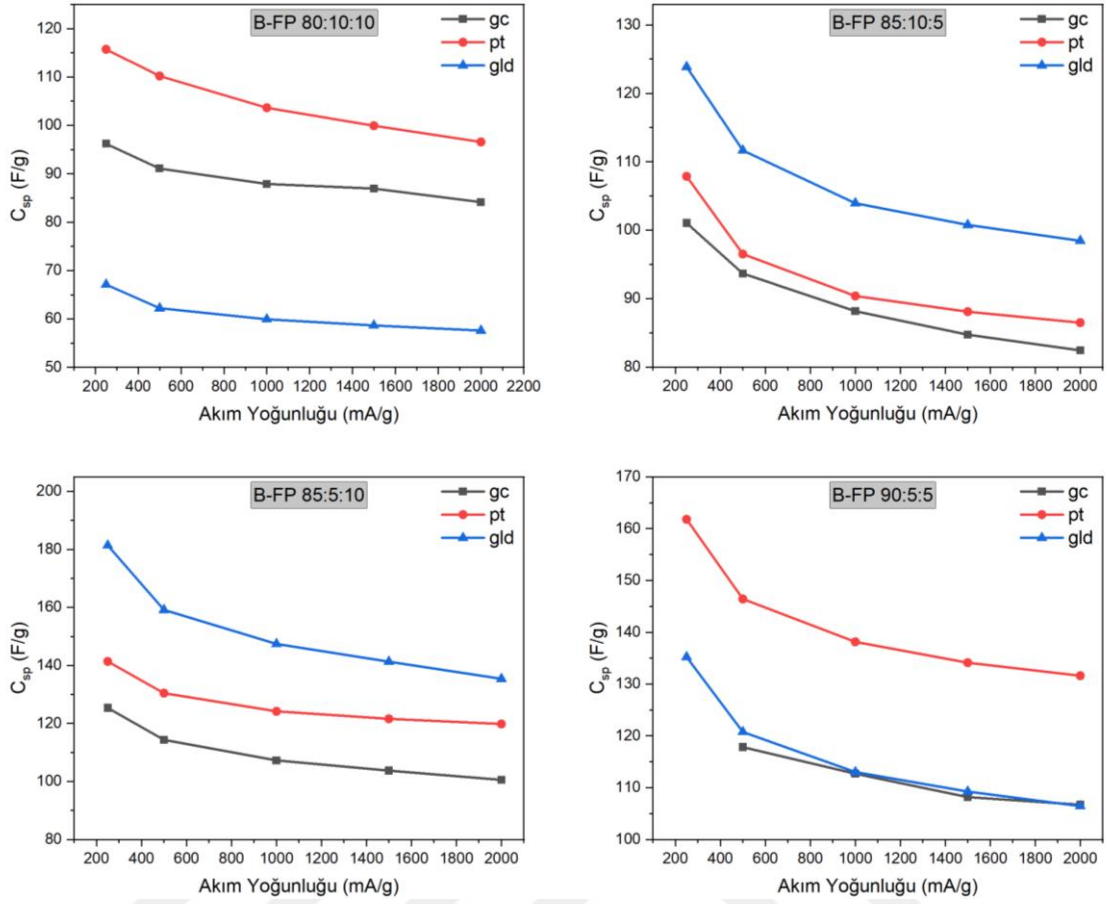
Akım yoğunluğu ve tarama hızındaki artışın kapasitans değerleri üzerindeki etkisi görmek adına Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 ve Şekil 4.14'de grafikler sunulmuştur. Her aktivasyon ajanının farklı 4 çamur orandaki ve farklı 3 akım toplayıcıdaki kapasitans değerlerinin CV analizlerindeki tarama hızına bağlı olarak değişimi ve GCD analizlerindeki akım yoğunluğuna bağlı olarak değişim grafikleri gösterilmiştir. Grafiklerden elde ettiğimiz çıkarımları sıralayacak olursak: i) tarama hızı ve akım yoğunluğu artışı kapasitans değerlerinde düşüşe sebep olmaktadır. ii) Kullanılan AA'na göre yapılan grupların her birinde kütle bileşim oranlarına göre kıyas yapıldığında, en iyi sonuç veren AC:CB:PVDF oranı K-FP için 85:10:5 iken H-FP için 85:5:10, B-FP için 85:5:10 şeklinde bulunmuştur. En iyi kapasitif performans gösteren elektrot kompozisyonu ikiye indirilmiştir. iii) Akım toplayıcı çeşidinin etkinliği her elektrot tipinde farklı değişime sebep olmuştur. Kapasitif performans ve akım toplayıcı arasında direkt bir ilişki bulunamamıştır.



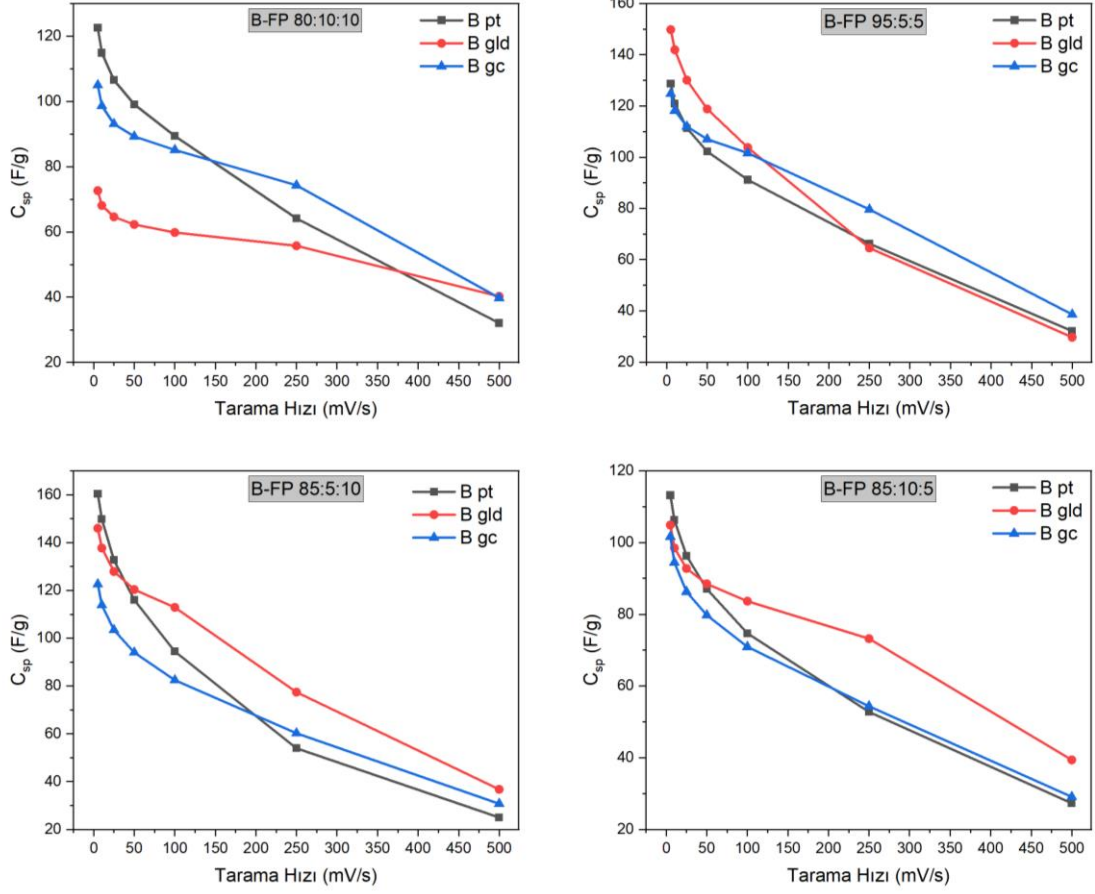
Şekil 4.9 H-FP için akım yoğunluğuna bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler



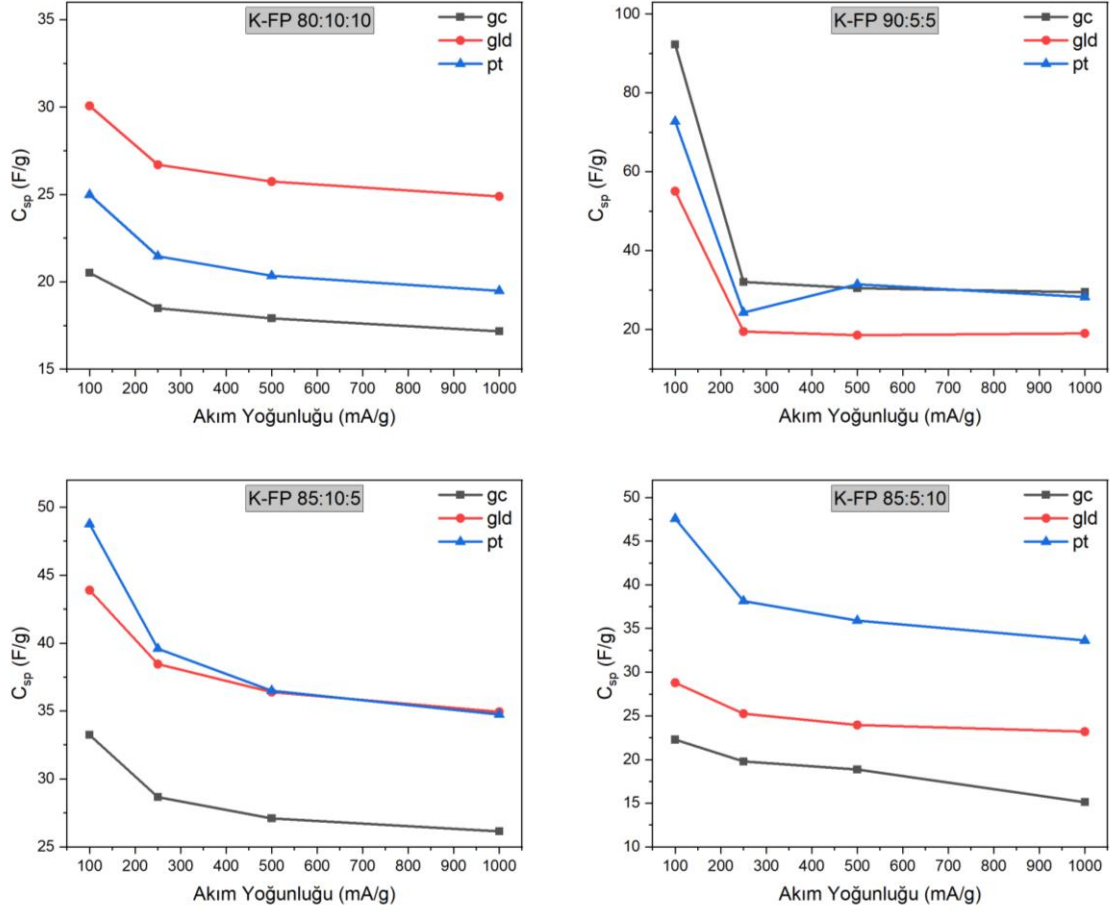
Şekil 4.10 H-FP için tarama hızına bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler



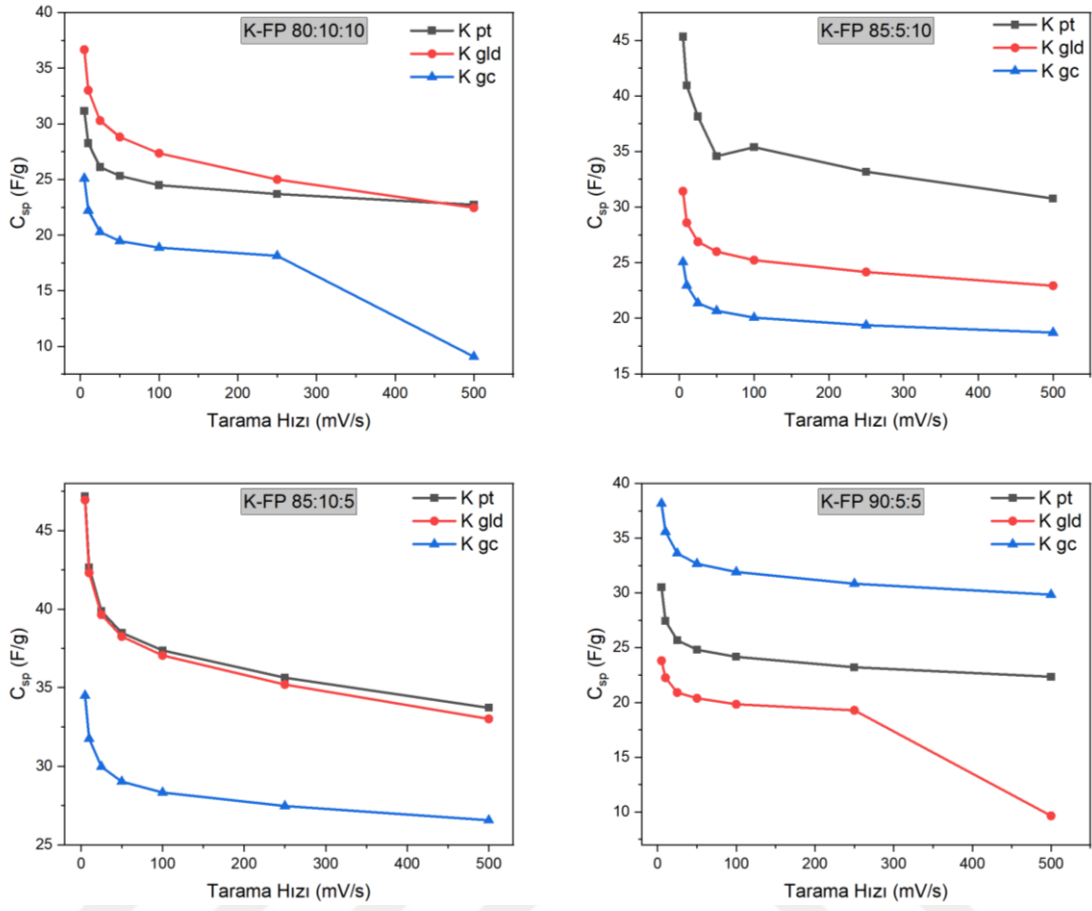
Şekil 4.11 B-FP için akım yoğunluğuna bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler



Şekil 4.12 B-FP için tarama hızına bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler



Şekil 4.13 K-FP için akım yoğunluğuna bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler



Şekil 4.14 K-FP için tarama hızına bağlı C_{sp} değerlerindeki değişimleri gösteren grafikler

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, kompost olarak da kullanılabilen meyve kabuğu atıklarından kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonların elektrokimyasal enerji depolama özellikleri farklı parametreler bakımından incelenmiştir. Aktivasyon ajanı olarak H_3PO_4 , KOH , H_3BO_3 kullanılarak $800^\circ C$ 'de 1 saat kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen aktif karbonların spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için N_2 fizisorpsiyonu, yüzey morfolojisini belirlenmesi için SEM-EDX, yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi için XPS, grafitizasyon derecesinin belirlenmesi için Raman tekniği kullanılmıştır. Analizler sonucunda en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon K-FP olarak bulunmuştur. Grafitizasyon derecesi en yüksek olan ise H-FP' dir. Aynı zamanda en fazla oksijenli karbon içeren aktif karbon H-FP olarak belirlenmiştir.

- Elde edilen aktif karbonlardan (B-FP, H-FP, K-FP) 4 farklı kütle oranında elektrot çamuru hazırlanmıştır ve 3 farklı akım toplayıcı kullanılarak elektrot çamur kompozisyonu ve akım toplayıcı çeşidinin elektrokimyasal enerji depolama üzerindeki etkileri araştırılmıştır. CV, GCD ve analizleri sonucunda optimum çamur kompozisyonu ve akım toplayıcı çeşidini belirlemek amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.
- Her ne kadar en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon $1465 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ile K-FP olsa da en yüksek spesifik kapasitans değerleri H-FP'ye aittir. Yüzey alanı tek başına enerji depolama performansını belirlememektedir. Yüzey morfolojisi, yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar ve grafitleşme oranları enerji depolama miktarları üzerinde önemli etkilere sahiptir. Ön aktivasyon ajanı olarak kullandığımız H_3PO_4 , kullandığımız biyokütle çeşidi, elektrolit tipi ve deney şartlarını göz önüne aldığımızda en uygun aktivasyon ajanı olarak belirlenmiştir.
- CV analizlerinde yüksek kapasitif performansın göstergesi olan dikdörtgene yakın şekilde grafikler elde edilmiştir. CV grafiklerinin alanlarından elde edilen spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında en yüksek Csp değerleri K-FP 85:10:5 pt, B-FP 85:5:10 pt, H-FP 85:5:10 gld olarak belirlenmiştir. Tarama hızı arttıkça elektriksel çift tabaka oluşumu ve elektrolit iyonlarının gözeneklere nüfuzu azaldığı için kapasitans değerlerinde azalma gözlemlenmektedir.

- GCD analizleri sonucunda ideal kapasitif davranışın bir göstergesi olan simetrik üçgen tipinde grafikler elde edilmiştir. CV sonuçlarına uyumlu olarak en yüksek kapasitif performansı H-FP numuneleri göstermiştir. Yapılan deneyler sonucunda, tüm elektrot kompozisyonu ve akım toplayıcı çeşitleri için akım yoğunluğu arttıkça Csp değerlerinde azalma ve ESR değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu değişimin sebebi, artan akım yoğunluğuyla birlikte elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine ulaşması için yeterli vakit bulamamasıdır. 500 mA^g⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilen tüm Csp değerleri karşılaştırıldığında H-FP 85:5:10 gld elektrotunun 722,4 F^g⁻¹ ile en yüksek Csp değerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Elektrot çamur kompozisyonu ve akım toplayıcı cinsinin kapasitans üzerindeki etkilerine baktığımızda şu sonuçlar elde edilmiştir. 85:5:10 ve 85:10:5 oranları diğer iki orana göre daha yüksek kapasitans değerleri sunmuştur. Akım toplayıcı cinsi ve kapasitans değerleri arasında direk bir ilişki bulunamamıştır.

Sonuç olarak, kompost olarak da kullanılabilen meyve atıklarından elde edilen katma değeri yüksek aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak da kullanılmasının, sahip olduğu kapasitif değerler neticesinde, uygun olduğu belirlenmiştir. Verimi daha yüksek elektrot malzemesi sentezlenmesi adına farklı biyokütle ve deney şartlarında yeni uygulamalar yapılmasının uygun olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Costentin, C., Porter, T. R., & Savéant, J. M. (2017). How Do Pseudocapacitors Store Energy? Theoretical Analysis and Experimental Illustration. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(10), 8649–8658. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B14100>
- Dhelipan, M., Arunchander, A., Sahu, A. K., & Kalpana, D. (2017). Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(4), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.12.003>
- Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., & Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 229, 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>
- Elmouwahidi, A., Zapata-Benabith, Z., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2012). Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*, 111, 185–190. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.02.010>
- Ghosh, S., Santhosh, R., Jeniffer, S., Raghavan, V., Jacob, G., Nanaji, K., Kollu, P., Jeong, S. K., & Grace, A. N. (2019). Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. *Scientific Reports* 2019 9:1, 9(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52006-x>
- Girard, H. L., Wang, H., D'Entremont, A., & Pilon, L. (2015). Physical Interpretation of Cyclic Voltammetry for Hybrid Pseudocapacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(21), 11349–11361. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B00641>
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 58, pp. 1189–1206). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>
- Gu, W., & Yushin, G. (2014). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(5), 424–473. <https://doi.org/10.1002/WENE.102>
- Huang, C., Sun, T., & Hulicova-Jurcakova, D. (2013). Wide electrochemical window of supercapacitors from coffee bean-derived phosphorus-rich carbons. *ChemSusChem*, 6(12), 2330–2339. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300457>
- Kalyani, P., & Anitha, A. (2013). Refuse derived energy - tea derived boric acid activated carbon as an electrode material for electrochemical capacitors. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 31(3), 165–174. <https://doi.org/10.4152/pea.201303165>
- Lakshmi, K. C. S., & Vedhanarayanan, B. (2023). High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices. *Batteries*, 9(4). <https://doi.org/10.3390/BATTERIES9040202>

- Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S.-Z., & Lu, G.-Q. (2010). *Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell*.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>
- Lim, J. M., Jang, Y. S., Van T. Nguyen, H., Kim, J. S., Yoon, Y., Park, B. J., Seo, D. H., Lee, K. K., Han, Z., Ostrikov, K., & Doo, S. G. (2023). Advances in high-voltage supercapacitors for energy storage systems: materials and electrolyte tailoring to implementation. *Nanoscale Advances*, 5(3), 615–626.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00863G>
- Lv, Y., Gan, L., Liu, M., Xiong, W., Xu, Z., Zhu, D., & Wright, D. S. (2012). A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 209, 152–157.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.089>
- McCloskey, B. D. (2015). Expanding the Ragone Plot: Pushing the Limits of Energy Storage. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(18), 3592–3593.
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B01813>
- Miao, L., Song, Z., Zhu, D., Li, L., Gan, L., & Liu, M. (2020). Recent advances in carbon-based supercapacitors. *Materials Advances*, 1(5), 945–966.
<https://doi.org/10.1039/D0MA00384K>
- Nasir, S., Hussein, M. Z., Zainal, Z., Yusof, N. A., & Zobir, S. A. M. (2018). Electrochemical energy storage potentials of waste biomass: Oil palm leaf- And palm kernel shell-derived activated carbons. *Energies*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/EN11123410>
- Olabi, A. G., Abbas, Q., Abdelkareem, M. A., Alami, A. H., Mirzaeian, M., & Sayed, E. T. (2022). Carbon-Based Materials for Supercapacitors: Recent Progress, Challenges and Barriers. *Batteries 2023*, Vol. 9, Page 19, 9(1), 19.
<https://doi.org/10.3390/BATTERIES9010019>
- Olabi, A. G., Abbas, Q., Al Makky, A., & Abdelkareem, M. A. (2022). Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. *Energy*, 248.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.123617>
- Özada, Ç., Ünal, M., & Yazıcı, M. (2024). Supercapacitor: Fundamentals and materials. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39(2), 1315–1331.
<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1141220>
- Permatasari, F. A., Irham, M. A., Bisri, S. Z., & Iskandar, F. (2021). Carbon-based quantum dots for supercapacitors: Recent advances and future challenges. *Nanomaterials*, 11(1), 1–34. <https://doi.org/10.3390/NANO11010091>
- Qiu, Z., Wang, Y., Bi, X., Zhou, T., Zhou, J., Zhao, J., Miao, Z., Yi, W., Fu, P., & Zhuo, S. (2018). Biochar-based carbons with hierarchical micro-meso-macro porosity for high rate and long cycle life supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 376, 82–90.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.077>
- Qu, X., Liu, Y., Zhang, C., Zhu, A., Wang, T., Tian, Y., Yu, J., Xing, B., Huang, G., & Cao, Y. (2019). Effect of different pretreatment methods on sesame husk-based activated carbon for supercapacitors with aqueous and organic electrolytes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01107-4>
- Quevedo-Amador, R. A., Escalera-Velasco, B. P., Arias, A. M. R., Reynel-Ávila, H. E., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., & Bonilla-Petriciolet, A. (2024). Application of waste

- biomass for the production of biofuels and catalysts: a review. In *Clean Technologies and Environmental Policy* (Vol. 26, Issue 4, pp. 943–997). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02728-4>
- Rufford, T. E., Hulicova-Jurcakova, D., Zhu, Z., & Lu, G. Q. (2008). Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1594–1597. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.022>
- Sato, T., Marukane, S., & Morinaga, T. (2011). Ionic Liquids for the Electric Double Layer Capacitor Applications. *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. <https://doi.org/10.5772/23412>
- Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014). Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science Magazine*, 343, 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625i>
- Sun, L., Tian, C., Li, M., Meng, X., Wang, L., Wang, R., Yin, J., & Fu, H. (2013). From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(21), 6462–6470. <https://doi.org/10.1039/c3ta10897j>
- Teo, E. Y. L., Muniandy, L., Ng, E. P., Adam, F., Mohamed, A. R., Jose, R., & Chong, K. F. (2016). High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 192, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.140>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Togibasa, O., Ansanay, Y. O., Dahlan, K., & Erari, M. (2021). Identification of Surface Functional Group on Activated Carbon from Waste Sago. *Journal of Physics: Theories and Applications*, 5(1), 1. <https://doi.org/10.20961/jphystheor-appl.v5i1.49885>
- Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016a). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(21), 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>
- Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016b). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(21), 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>
- Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H., & Yang, Y. (2010). Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.002>
- Yang, C.-S., Jang, Y. S., & Jeong, H. K. (2014). *Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications*. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.021>
- Yang, I., Jung, M., Kim, M. S., Choi, D., & Jung, J. C. (2021). Physical and chemical activation mechanisms of carbon materials based on the microdomain model. *Journal of Materials Chemistry*, 9(15), 9815–9825. <https://doi.org/10.1039/D1TA00765C>
- Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2017). Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*, 1–355. <https://doi.org/10.1201/B14671>

Zhang, Q., Han, K., Li, S., Li, M., Li, J., & Ren, K. (2018). Synthesis of garlic skin-derived 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*, 10(5), 2427–2437. <https://doi.org/10.1039/c7nr07158b>



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nurbanu KAYA ÇELEBİ

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Çorum Fen Lisesi, 2007

Lisans : Boğaziçi Üniversitesi, 2012

Yüksek Lisans : Sinop Üniversitesi, 2024