Biyokütleden Elektrokimyasal Kapasitörler İçin Gözenekli Karbon Elektrot Üretimi

Ceren Doğan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2023

Production of Porous Carbon Electrodes from Biomass for Electrochemical Capacitors

Ceren Doğan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2023

Biyokütleden Elektrokimyasal Kapasitörler İçin Gözenekli Karbon Elektrot Üretimi

Ceren Doğan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Termodinamik ve Temel İşlemler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hakan Demiral
İkinci Danışman: Doç. Dr. Uğur Moralı

"ESOGÜ-BAP tarafından 2020-2980 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir."
Ocak 2023

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Hakan Demiral danışmanlığında hazırlamış olduğum "Biyokütleden Elektrokimyasal Kapasitörler İçin Gözenekli Karbon Elektrot Üretimi" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 10/01/2023

Ceren Doğan

İmza

ÖZET

Son dönemde enerji depolamaya duyulan ihtiyaç kapsamından kaynaklı süperkapasitörlere elektrot malzemesi üretiminde araştırmalar yoğunlaşmıştır. Elektrot malzemesinin biyokütleden seçilmesi büyük avantajdır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında enerji depolama sistemlerinden kapasitörler için karbon elektrot malzemeleri olarak limon kabuğundan aktif karbon üretilmiştir ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Limon kabuğundan kimyasal aktivasyon ile farklı sıcaklıklarda ve farklı emdirme oranlarında aktif karbonlar üretilmiştir. Yüzey alanı yüksek olan aktif karbondan demir modifikasyonu ile manyetik aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbon ve manyetik aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrot üretimi için 8:1:1 (%80 aktif karbon, %10 bağlayıcı, %10 iletken ajan) oranında ve 8:0,5:1,5 (%80 aktif karbon, %5 bağlayıcı, %15 iletken ajan) oranında elektrot çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi, döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj analizleri sonucu spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Farklı kimyasal ajan aktivasyonu ile üretilen aktif karbon ve manyetik aktif karbon, farklı bağlayıcı, farklı iletken ajan ve farklı elektrot çözelti oranları spesifik kapasitans için karşılaştırılma yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde manyetik H_3PO_4 ile üretilmiş aktif karbon ve bağlayıcı olarak PVDF, iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrodun GCD analizi sonucunda 8:1:1 oranında kapasitans değeri 183 F g^{-1}, 8:0,5:1,5 oranında ise 195,80 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. $ZnCl_2$ ile üretilmiş aktif karbon ve bağlayıcı olarak PTFE, iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrodun galvanostatik şarj-deşarj analizi sonucunda 8:1:1 oranında kapasitans değeri 179,67 F g^{-1}, 8:0,5:1,5 oranında iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanıldığında ise 194,62 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. H-MAC/PVDF-KS elektrotu %83 kapasite ile 10000 şarj – deşarj döngüsünü tamamlamıştır.

Anahtar Kelimeler: aktif karbon, manyetik aktif karbon, süperkapasitör, spesifik kapasitans, iletken ajan, bağlayıcı

SUMMARY

Recently, due to the need for energy storage, research has intensified in the production of electrode material for supercapacitors. Choosing electrode material from biomass is a significant advantage. In this master's thesis study, activated carbon was produced from lemon peel as carbon electrode materials for capacitors, one of the energy storage systems, and electrochemical analysis was carried out. Activated carbons were produced from lemon peel by chemical activation at different temperatures and at different impregnation rates. Characterization studies of activated carbon and magnetic activated carbons were carried out. For electrode production, electrode solutions were prepared in the ratios of 8:1:1 (80% activated carbon, 10% binder, 10% conductive agent) and 8:0,5:1,5 (80% activated carbon, 5% binder, 15% conductive agent). Electrochemical analysis of the prepared electrodes was carried out by electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge analysis. Specific capacitance values were calculated by means of cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge analysis. Activated carbon and magnetic activated carbon produced by different chemical agent activation, different binder, different conductive agent and different electrode solution ratios were compared for specific capacitance. The capacitance value was calculated as 183 F g^{-1} at a ratio of 8:1:1 and 195,80 F g^{-1} at a ratio of 8:0.5:1.5 when the results of the GCD analysis of the electrode using activated carbon produced with magnetic H_3PO_4, PVDF as a binder and carbon black as a conductive agent were evaluated. As a result of galvanostatic charge-discharge analysis of the electrode using activated carbon produced with $ZnCl_2$, PTFE as a binder, and carbon black as a conductive agent, the capacitance value was calculated as 179,67 F g^{-1} at a ratio of 8:1:1, and 194,62 F g^{-1} when acetylene black was used as a conductive agent at a ratio of 8:0.5:1.5. The H-MAC/PVDF-KS electrode has completed 10000 charge - discharge cycles with 83% capacity.

Keywords: activated carbon, magnetic activated carbon, supercapacitor, specific capacitance, conductive agent, binder

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xxii
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. AKTİF KARBON 3
2.1. Aktif Karbon Üretimi 4
2.1.1. Hammadde Seçimi 4
2.1.1.1. Limon kabuğu 5
2.1.2. Aktivasyon ve karbonizasyon 5
2.2. Aktif Karbon Kullanım Alanları 6
3. ENERJİ DEPOLAMA 8
3.1. Enerji Depolama 12
4. SÜPERKAPASİTÖRLER 16
4.1. Psödokapasitörler 17
4.2. Hibrit Süperkapasitörler 19
4.3. Elektrik Çift Tabaka Kapasitörleri 21
4.4. Süperkapasitör Performansına Bağlı Olan Faktörler 24
4.5. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri 26
4.5.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 26
4.5.2. Dönüşümlü voltametri 27
4.5.3. Galvanostatik şarj – deşarj 29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.6. Aktif Karbonların Süperkapasitör Elektrotlarındaki Görevi 30
4.7. Süperkapasitör Uygulama Alanları 31
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 33
6. MATERYAL VE YÖNTEM 43
6.1. Analizlerde Kullanılan Malzemeler 43
6.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar 43
6.3. Limon Kabuğunun Hazırlanması 44
6.4. Limon Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi 45
6.5. Manyetik Aktif Karbon Üretimi 48
6.6. Limon Kabuğunun Karakterizasyonu 48
6.6.1. Nem tayini 49
6.6.2. Kül tayini 49
6.6.3. Uçucu madde tayini 50
6.6.4. Sabit karbon tayini 50
6.6.5. Yağ analizi 51
6.6.6. Ham selüloz tayini 52
6.6.7. Ekstraktif madde miktarı tayini 52
6.6.8. Lignin tayini 53
6.6.9. Hemiselüloz tayini 54
6.7. Karbon Elektrotların Hazırlanması 54
6.7.1. Elektrot çözeltilerinin hazırlanması 54
6.7.2. Karbon elektrotların kaplanması ve elektrokimyasal analizler için hazırlanması 58

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.8. Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Ölçümleri 59

7. BULGULAR VE TARTIŞMA 61

7.1. Biyokütlenin Karakterizasyonu 61

7.1.1. Biyokütlenin yapısal ve kaba analiz sonuçları 61

7.1.2. Limon kabuğunun SEM analizi sonuçları 62

7.1.3. Limon kabuğunun EDS analizi sonuçları 62

7.2. Aktif Karbon ve Manyetik Aktif Karbon Karakterizasyonu 63

7.2.1. Aktif karbon verimleri 63

7.2.2. Aktif karbonların N_2 adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri 66

7.2.3. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları 75

7.2.4. Aktif karbonların SEM – EDS analizleri 84

7.2.5. Aktif karbonların XRD analizi 87

7.2.6. Aktif karbonların FT – IR analizi 88

7.3. Aktif Karbonların Elektrokimyasal Analizleri 91

7.3.1. Döngüsel voltametri analizi sonuçları 91

7.3.1.1. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları 92

7.3.1.2. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları 100

7.3.1.3. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları 108

7.3.1.4. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları 115

7.3.2. Şarj–deşarj analizi sonuçları 122

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.3.2.1. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları…….. 122
7.3.2.2. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları……. 129
7.3.2.3. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarjanalizi sonuçları……. 136
7.3.2.4. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları 142
7.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 148
7.3.4. Karbon elektrotların şarj–deşarj döngü denemeleri 152
8. SONUÇ VE ÖNERİLER 156
KAYNAKLAR DİZİNİ 159

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Piller, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi temsili enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri (Ali vd., 2017). 11
4.1. Psödekapasitör genel görünümü (Chen vd., 2017). 19
4.2. Hibrit süperkapasitör genel görünümü (Chen vd., 2017). 21
4.3. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörün genel görünümü 24
6.1. Limon kabuğunun elek analizi a) Retsch marka Woven Wire Mesh Sieves test elekleri b) elek analizi sonucunda oluşan limon kabukları c) çalışılan tanecik boyutu. 44
6.2. Aktif karbonun aktivasyon işlemi a) kimyasal ajan ile emdirme işlemi yapılan limon kabukları b)emdirme işlemi sonrasında yapılan süzdürme işlemi yapılan limon kabukları. 45
6.3. Carbolite TZF 12/75/700 tüp fırın. 46
6.4. Aktif karbon üretim şeması. 47
6.5. Manyetik aktif karbon üretim şeması. 48
6.6. Karbon elektrotların hazırlanmasının aşamaları. 58
6.7. Üçlü elektrot sistemi a) Elektrokimyasal hücrenin bileşenleri b) Elektrokimyasal hücrenin genel görünümü c) Üçlü elektrot sisteminin elektrokimyasal analizinin genel görünümü. 59
7.1. Limon kabuğunun SEM görüntüsü. 62
7.2. Limon kabuğunun EDS sonucu. 63
7.3. Farklı emdirme oranlarında karbonizasyon verimi kurutma sonrası verime etkisi a) $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin karbonizasyon verim grafiği b) $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin karbonizasyon sonrası yıkanıp kurutulan hammaddenin verim grafiği c) H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin karbonizasyon verim grafiği d) H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin karbonizasyon sonrası yıkanıp kurutulan hammaddenin verim grafiği. 65
7.4. 1:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri. 66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.5. 2:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri..... 67
7.6. 3:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri..... 68
7.7. H_3PO_4 aktivasyonu ve manyetik H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri. 69
7.8. 1:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri..... 71
7.9. 2:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri..... 72
7.10. 3:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri..... 73
7.11. $ZnCl_2$ aktivasyonu ve manyetik $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri. 74
7.12. 1:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 76
7.13. 2:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 77
7.14. 3:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 78
7.15. H_3PO_4 aktivasyonu ve manyetik H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 79
7.16. 1:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 80
7.17. 2:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 81

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.18. 3:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 82
7.19. $ZnCl_2$ aktivasyonu ve manyetik $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı. 83
7.20. SEM görüntüleri a) H-AC b) H-MAC..... 84
7.21.SEM görüntüleri a) Z-AC b) Z-MAC. 85
7.22. Aktif karbonların EDS sonuçları a) H-AC b) H-MAC c) Z-AC d) Z-MAC. 86
7.23. Aktif karbonların XRD görüntüleri. 88
7.24. H-AC, H-MAC ve limon kabuğunun FTIR spektrumu. 90
7.25. Z-AC, Z-MAC ve limon kabuğunun FTIR spektrumu. 91
7.26. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS..... 94
7.27. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS..... 95
7.28. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b) H-MAC/PTFE-AS. 98
7.29. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b)H-MAC/PTFE-AS..... 99
7.30. 8:1:1oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS. 102
7.31. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS. 103
7.32. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS..... 106
7.33. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS..... 107
7.34. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS. 109

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.35. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS. 110
7.36. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS. 113
7.37. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS. 114
7.38. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS. 117
7.39. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS. 118
7.40. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-MAC/PVDF-KS b)Z-MAC/PVDF-AS. 120
7.41. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS. 121
7.42. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS. 124
7.43. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS. 125
7.44. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b)H-MAC/PTFE-AS. 127
7.45. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b)H-MAC/PTFE-AS. 128
7.46. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS. 131
7.47. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS. 132
7.48. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS. 134

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.49. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS. 135
7.50. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a)Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS. 137
7.51. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a)Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS. 138
7.52. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a)Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS. 140
7.53. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS. 141
7.54. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS. 143
7.55. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS. 144
7.56. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-MAC/PVDF-KS b)Z-MAC/PVDF-AS..... 146
7.57. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-MAC/PVDF-KS b)Z-MAC/PVDF-AS..... 147
7.58. Karbon elektrotların (8:1:1 oranında hazırlanan Z-MAC/PTFE-KS, Z-MAC/PTFE-AS, Z-MAC/PVDF-KS, Z-MAC/PVDF-AS elektrotları) Nyquist eğrileri a)Eşdeğer devre modeli b) Genel görünüm c) Yüksek frekans bölgesindeki görünüm. 150
7.59. Karbon elektrotların (8:0,5:1,5 oranında hazırlanan H-MAC/PTFE-KS elektrotu) Nyquist eğrileri a) Eşdeğer devre modeli b) Genel görünüm. 151
7.60. 8.1:1 oranından hazırlanan elektrotların döngü deneme grafikleri a)Z-AC/PTFE-KS, Z-MAC/PTFE-KS elektrotları için b) H-AC/PVDF-AS, H-MAC/PVDF-KS elektrotları için. 153

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.61. 8:0,5:1,5 oranından hazırlanan elektrotların döngü deneme grafikleri
a)Z-AC/PTFE-AS, Z-AC/PVDF-AS elektrotları için b) Z-MAC/PTFE-KS
c)Z-MAC/PVDF-AS elektrotları için. 154
7.62. 8:0,5:1,5 oranından hazırlanan elektrotların döngü deneme grafikleri
a) H-AC/PTFE-AS elektrotu için b) H-AC/PVDF-AS elektrotu için
c) H-MAC/PTFE-KS elektrotu için d)H-MAC/PVDF-KS elektrotu için. 155

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. Enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). 12
6.1. Karbonizasyon sonrası ve yıkama yapıldıktan sonraki aktif karbon miktarları. 47
7.1. Limon kabuğunun fiziksel özellikleri için uygulanan analizler 61
7.2. Limon kabuklarının analiz sonuçları 61
7.3. Limon kabuğunun EDS sonucu. 63
7.4. Aktif karbon verimleri. 64
7.5. 1:1 oranında H3PO4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri. 67
7.6. 2:1 oranında H3PO4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri. 67
7.7. 3:1 oranında H3PO4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri. 68
7.8. H3PO4 ile aktive edilmiş aktif karbon ve manyetik aktif karbon yüzey özellikleri. ... 69
7.9. 1:1 oranında ZnCl2 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri. 71
7.10. 2:1 oranında ZnCl2 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri. 72
7.11. 3:1 oranında ZnCl2 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri. 73
7.12. ZnCl2 ile aktive edilmiş aktif karbon ve manyetik aktif karbon yüzey özellikleri. ... 74
7.13. SEM görüntüleri çekilmiş aktif karbonların EDS analiz sonuçları 86
7.14. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 96
7.15. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 100
7.16. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 104

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

7.17. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 108
7.18. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 111
7.19. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 115
7.20. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 119
7.21. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 122
7.22. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 126
7.23. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 129
7.24. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 133
7.25. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 136
7.26. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 139
7.27. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 142
7.28. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 145
7.29. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri. 148
7.30. Karbon elektrotların eşdeğer Randles devre modeli sonuçları ve hata payları değerleri. 150

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

7.31. Karbon elektrotların eşdeğer Randles devre modeli sonuçları ve hata payları değerleri. 151
7.32. Döngü denemesi yapılan elektrotların döngü verileri. 155
8.1. Karbon elektrotların galvanostatik şarj – deşarj eğrilerinde düşük akım yoğunluğunda (1 A g-1) hesaplanan spesifik kapasitans değeri. 158
8.2. Karbon elektrotların döngüsel voltametri eğrilerinde düşük tarama hızında (5 mV s-1) hesaplanan spesifik kapasitans değeri. 158

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
A	Akım
Ag	Gümüş
C	Karbon
cm	Santimetre
dk	Dakika
D_p	Gözenek Boyutu
F	Farat
Fe	Demir
g	Gram
N	Azot
Hz	Hertz
K	Kelvin
Li	Lityum
M	Molarite
m^2	Metrekare
mL	Mililitre
mV	Milivolt
N	Normalite
nm	Nanometre
O	Oksijen
P	Fosfor
P_0	Doymuş Buhar Basıncı
Pt	Platin
s	Saniye
V	Volt
Zn	Çinko
Å	Angström
°C	Santigrat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Aktif Karbon
AS	Asetilen Siyahı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CV	Döngüsel Voltametri
EDLC	Elektriksel çift katmanlı kapasitör
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
IUPAC	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
KS	Karbon Siyahı
MAC	Manyetik Aktif Karbon
NMP	N metil 2-pirolidon
PTFE	Politetrafloroetilen
PVDF	Polivinilidin florür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMES	Süper İletken Manyetik Enerji Depolama
vd.	Ve Diğerleri
XRD	X Işını Kristalografisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sürekli artan temiz enerji talebini karşılamak için enerji depolama oldukça arzu edilmektedir. Yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj oranı ve mükemmel çevrim performansına sahip süperkapasitörler, yüksek verimli bir enerji depolama cihazı olarak büyük ilgi görmektedir (Simon ve Gogotsi, 2008; Wang vd., 2016; Qie vd., 2013). Süperkapasitörlerde, elektriksel çift katmanlı kapasitör (EDLC), esas olarak elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde iyonların birikmesine dayanan ana tiplerden biridir (Béguin vd., 2014). EDLC'nin elektrot malzemeleri için gözenekli karbon, yüksek özgül yüzey alanı, iyi iletkenliği ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle ideal bir aday olarak kabul edilmiştir. Özellikle son birkaç yılda, karbon nanotüpler ve grafen gibi nano karbonlar, mükemmel elektrokimyasal performansa sahip EDLC'ler için elektrot malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Yu vd., 2016; Choi vd., 2014; Zhang ve Zhao, 2009; Xu vd., 2016; Han vd., 2014). Bununla birlikte, bu nano karbonların sentezi, yüksek maliyetli kimyasal buhar biriktirme (CVD) işleminin dezavantajlarından veya toksik kimyasalların kullanımıyla ilgili çevresel sorunlardan muztariptir. Bu nedenle, düşük maliyetli ve yüksek performanslı karbon malzemeleri büyük ölçekte imal etmek için yeşil yöntemlerin geliştirilmesi, EDLC'lerin pratik uygulaması için kritik öneme sahiptir.

Biyokütleden elde edilen karbon, düşük maliyetli ve çevre dostu bir üretim süreci ile gelecek vaat eden bir elektrot malzemesi sağlamaktadır (Divyashree ve Hegde, 2015). Birçok biyokütle yüksek özgül kapasitans ve döngü kararlılığı ile gözenekli karbon imal etmek için öncü olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, elektrotları oluşturmak için bu gözenekli karbon malzemelerle her zaman polimer bağlayıcılar kullanılır, bu da ekstra adımlar gerektirir ve ayrıca gözenekleri tıkayarak özgül kapasitansın azalmasına neden olmaktadır (Dolah vd., 2014). Ekstra karıştırma işleminden kaçınmak ve cihaz imalat sürecini basitleştirmek için bağımsız, bağlayıcı ve akım toplayıcı içermeyen bir karbon elektrot oldukça çekicidir.

Aktif karbon üretmek için kullanılan öncüller, kömür, linyit ve odun gibi karbonca zengin organik maddelerdir. Son zamanlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin kaynaklı biyolojik atıklara çok dikkat edilmektedir (Mensah-Darkwa vd., 2019). Ayrıca,

biyokütlenin aktif karbona dönüştürülmesi, biyoatık bertarafı üzerindeki baskıyı azaltmaktadır (Gopalakrishnan vd., 2020).

Meyveler, ortamın iletkenliğini artırabilecek yeterli çözünür iyonlarla yüksek su içeriğine sahiptir. Bu içgörü, süperkapasitörler için elektrotların geliştirilmesine yönelik biyokütle uygulamasına yeni bir yaklaşım sunmaktadır (Kumar vd., 2021). Limon kabuğu içeriğinde bulunan su ve sitrik asit sayesinde elektrot malzemesi olarak kullanılmak için önemli bir seçenek olarak görülmektedir.

İstenilen elektrokimyasal kapasitif performansı elde etmek için uygun maliyetli, sentez işleminde kolay ve nispeten yüksek yüzey alanına, optimum gözenek boyutu dağılımına ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip olan aktif karbonun geliştirilmesine uygun olduğu için limon kabuğu tercih edilmiştir. Türkiye'de Ege ve Akdeniz Bölgelerinde bolca yetişmektedir. Bu çalışmada limon kabukları farklı kimyasal ajanlarla ($ZnCl_2$ ve H_3PO_4) aktive edilmiş ve aktif karbonlar üretilmiştir. Aktif karbonların karakterizasyonu N_2 adsorpsiyonu, FTIR, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Optimum şartlarda üretilen aktif karbonlar seçilmiş ve bu aktif karbonlardan hazırlanan elektrotların döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj–deşarj gibi elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbon yüksek gözenekliliğe ve yüksek yüzey alanına sahip çeşitli karbonize malzemeleri ifade etmektedir. Aktif karbon, farklı bileşiklerin uzaklaştırılması, ayrılması ve değiştirilmesi için endüstri ve çevre gibi birçok alanda uygulamaya sahiptir. Aktif karbonu hem fiziksel aktivasyonla hem de kimyasal aktivasyonla üretmek mümkündür. Kimyasal aktivasyon ajanının seçimi, aktif karbonun performansı, kalitesi ve uygulanabilirliği için önemlidir (Heidarinejad vd., 2020). Aktif karbonlar, sentezlendikleri hammaddeler, kullanılan aktivasyon yöntemi ve kullanılan kimyasallar ile birbirinden farklılık göstermektedir.

Aktif karbonların gözeneklerinin oluşumu karbonizasyon işlemi sırasında gerçekleşmektedir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon sayesinde bu gözenekler hacim kazanmaktadır. Gözenek dağılımı ve gözenek çapı, kullanılan biyokütlenin türüne ve karbonizasyon işleminin sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik kazanmaktadır.

Aktif karbon, rastgele dağıtılan mikrokristaller aracılığıyla oluşturulan, düzensiz bir kristalografik şekle sahip karbonlu maddelerden elde edilen bir adsorbandır. Bu mikrokristalin şekil, grafen tabakaları ve fulleren veya yarı grafitik fragmanları içeren standart sistemlerden oluşturulmuştur. Bununla birlikte, bu mikrokristalin ilişki artık mikroskobik bir ölçekte genişlememektedir ve ardından düzensiz ve şaşırtıcı bir şekilde nano gözenekli bir şekil almaktadır. Sonuç olarak, bu maddeler aşırı yüzey alanı, geniş türde pratik gruplar ve bir gözenek uzunluğu dağılımı sağlamaktadır. Tüm bu özellikler, onlara dikkate değer bir molekül yelpazesini adsorbe etmek için olağanüstü bir potansiyel sağlamaktadır. Bu potansiyelin yanı sıra birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Küçük ve Önal, 2021).

Biyokarbonlardan/hidrokarbonlardan aktif karbon elde etmek için kimyasal veya fiziksel aktivasyon gereklidir. Yaygın olarak çeşitli biyokütleler ve atıkları karbon kaynağı olarak tercih edilmektedir.

2.1. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi için fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon yaygın yöntemlerdendir. Aktif karbonun üretiminden önce hammaddenin hazırlık aşaması vardır. Bu hazırlık aşamaları yıkama, kurutma, öğütme ve eleme gibi işlemlerdir. Üretilecek olan aktif karbonun mekanik mukavemetinin etkilenmemesi için ve mineral miktarının çok uzaklaşmaması için yıkama ve kurutma işlemleri ardışık yapılması öngörülmektedir (Sulaiman vd., 2011; Abdullah vd., 2008,2013). Kimyasal aktivasyon, daha düşük ısıtma sıcaklıkları, daha hızlı reaksiyon süreleri ve daha yüksek karbon içeriği nedeniyle karbon malzemeleri işlemek için ilgi çekici bir yöntemdir. Nötr reaktiflerden $ZnCl_2$, KCl, K_2SO_4 kullanılmaktadır. Alkali reaktiflerden en etkili olanlar KOH, H_3PO_4 ve NaOH'dir. Bu yöntemin avantajlarından biri, gözeneklerin boyutunu ve sayısını kontrol edebilmesidir. Ancak fiziksel aktivasyonun en önemli avantajı, kimyasal aktivasyona göre ikincil atık olmadan çevre dostu üretimidir (Islam vd., 2017).

2.1.1. Hammadde Seçimi

Teorik olarak, karbon açısından zengin organik malzemeler, aktif karbon üretmek için kullanılabilen karbonize malzemeler olarak bilinmektedir. Aktif karbon tarımsal atıklardan, hayvancılıktan ve endüstriyel yan ürünlerden üretilebilmektedir (Huang ve Zhao, 2016; Khadhri vd., 2014; Njoku vd., 2014).

Düşük maliyetli aktif karbonların geliştirilmesi için kullanılacak ürünün seçimi birkaç faktöre bağlıdır. Kullanılacak ürün serbestçe bulunabilen, ucuz ve doğa için tehlikesiz olanlardan tercih edilmelidir. Ayrıca, yüzey, yapısal ve dokusal özelliklerin iyi gelişmesi için yüksek sabit karbon içeriği ve düşük miktarda kül içeriği istenmektedir.

Bu çalışmada aktif karbon üretimi için limon kabuğu tercih edilmiştir.

2.1.1.1. Limon kabuğu

Limon (*Citrus limon* Burm), büyümesi durmayan ve kışın yapraklarını dökmeyen küçük ağaç türlerindendir. Ülkemizde Akdeniz Bölgesinde ve Ege Bölgesinde oldukça yaygın olarak bulunmaktadır. Suyu, yaprakları ve kabuğu gıda olarak kullanılabileceği gibi tıbbi amaçlarla da kullanılabilmektedir. Limon kabukları, metal iyonları gibi kirleticileri gidermek için adsorban görevinde kullanılabilmektedir (Bhatnagar vd., 2010). Limon yağı, limon kabuğunun preslenmesiyle elde edilen ticari bir üründür. Tarım, ilaç ve kozmetik sanayinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Kurutulmuş limon kabukları, polifenoller, besleyici antioksidan vitaminler ve diyet lifleri kaynağıdır. Antioksidatif ve serbest radikal yakalama özelliklerinden dolayı bu bileşenler dejeneratif insan hastalıklarının azaltılmasında rol oynamaktadır (Benavente-García ve Castillo, 2008). Kurutulmuş limon kabuğu aromatik tat ve koku bileşenleri içerir; bu nedenle bitki çaylarında ve dondurma, marmelat, reçel gibi gıda ürünlerinde katkı ve tat arttırıcı olarak da kullanılmaktadır (Yoo vd., 2004). Taze limon kabukları, yüksek nem içeriği (yaklaşık %75) nedeniyle kolayca bozulmaktadır. Kurutma, meyve ve sebzeleri muhafaza etmek için en eski ve en yaygın kullanılan yöntemdir (Gan vd., 2017). Açık hava kurutma ve sıcak hava kurutma diğer kurutma tekniklerine göre daha uygun maliyetli olmaları nedeniyle en çok kullanılan tekniklerdir (Soysal, 2004), fakat bu yöntemler yüksek sıcaklık ve uzun kuruma süresi için kullanılan ürünleri olumsuz etkilemektedir (Adiletta vd., 2015). Mikrodalga ve etüv gibi cihazlarda kurutma, geleneksel kurutma işlemine kıyasla daha düşük kurutma süresi sağlamaktadır. Dondurarak kurutma ise ürünlerin kalite özelliklerini korumaktadır (Schulze vd., 2014).

2.1.2. Aktivasyon ve karbonizasyon

Ön hazırlık işlemlerinden sonra hammaddeye fiziksel aktivasyon ya da kimyasal aktivasyon ile aktifleştirme yapılmaktadır. Fiziksel aktivasyon, bir katalizöre ihtiyaç duymadan inert bir atmosfer (azot, argon gibi) altında yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonu içermektedir. Aktif karbon üretiminde ısıtma genellikle orta sıcaklıklarda ve yavaş ısıtma hızlarında yapılır, çünkü tercih edilen kömür fraksiyonunun maksimize edilmesidir. Bunu, kömürleşmiş malzemenin ısıtma altında ve belirli bir tutma süresi boyunca aktifleştirici maddeyle (buhar, karbon dioksit (CO_2), hava) temas ettiği gerçek aktivasyon aşaması izlemektedir. Bu işlem sırasında kömür ve aktifleştirici madde arasındaki kimyasal

reaksiyonlar, aktif karbonun gözenekli yapısını oluşturan mezo ve mikro gözeneklerin oluşumuna yol açmaktadır. Fiziksel aktivasyonda en önemli parametreler aktifleştirici madde, sıcaklık ve alıkonma süresidir (Paraskeva vd., 2008).

Kimyasal aktivasyonda, aktivasyondan önce kimyasal bir ajan kullanılarak emdirme işlemi yapılmaktadır. Emdirme işleminde yaygın olarak kullanılan kimyasallar arasında H_3PO_4, $ZnCl_2$, KOH, H_2SO_4, NaOH bulunmaktadır. Emdirme işlemi yapılırken kullanılan hammadde ve seçilen kimyasal ajan belli oranlarda katı veya sıvı formda hazırlanmaktadır. Kullanılan kimyasal ajana bağlı olarak emdirme süresi 24 saat kadar sürebilir. Fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluğa sahip karbonlar ve yüksek yüzey alanlarına sahip karbonlar üretildiği belirlenmiştir. Buradaki önemli parametreler sıcaklık ve alıkonma süresinin yanı sıra kimyasal ajanın hammaddeye orandır. Kimyasal aktivasyon ajanı uzaklaştırmak için distile su veya düşük molarite de hazırlanmış asit çözeltisi ile yıkama aşamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da kimyasal aktivasyonun dezavantajlarından biridir (Paraskeva vd., 2008). Lignoselülozik malzemeler için fosforik asit aktivasyonu tercih edilmektedir. Çinko klorür, fosforik asite göre daha fazla yüzey alanı oluşturmaktadır (Heidarinejad vd., 2020).

Bu tez çalışmasında kimyasal aktivasyon tercih edilmiştir ve kimyasal ajan olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılmıştır.

2.2. Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbonlar, oldukça gelişmiş gözeneklilikleri, geniş yüzey alanları (3000 $m^2\ g^{-1}$'e ulaşabilen), yüzey kimyasının değişken özellikleri ve yüksek derecede yüzey reaktivitesi nedeniyle çok etkili adsorbanlar olarak bilinirler (Rodrigues - Reinoso vd., 1997; Bansal vd., 1988). Bu benzersiz özellikleri, aktif karbonları yalnızca adsorbanlar olarak değil, aynı zamanda kirleticilerin gaz veya sıvı fazlardan çıkarılması ve kimyasalların saflaştırılması veya geri kazanılması gibi farklı amaçlar için kullanılan katalizörler ve katalizör destekleri olarak da incelenen çok yönlü malzemeler yapmaktadır. Ayrıca, çeşitli incelemeler, özellikle ağır metaller ve boyar maddeler olmak üzere sulu fazdan belirli kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik uygulamaları üzerine çok sayıda çalışma yapıldığını bildirmektedir (Crini, 2006; Chuah vd., 2005; Ramesh vd., 2005; Babel ve Kurniawan,

2003; Wang vd., 2003). Shukla vd.'ne (2002) göre, sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için talaş kullanımına ilişkin bir inceleme sunmuş ve Brown vd. (2000) ise atık malzemelerden metalleri uzaklaştırmak için uygulamaları gözden geçirmiştir. Bu düşük maliyetli adsorbanların bazıları kullanılarak elde edilen tatmin edici sonuçlara rağmen, aktif karbonların daha fazla miktarda kirleticiyi adsorbe etmede daha verimli olduğu bilinmektedir. Aktif karbon üretim maliyetleri, ucuz bir hammadde seçilerek veya uygun bir üretim yöntemi uygulanarak azaltılabilmektedir (Lafi, 2001). Yine de, belirli bir gözenek boyutu dağılımı gibi çok özel özelliklere sahip aktif karbon hazırlamak ve düşük sıcaklıkta işlenen düşük maliyetli ham maddeleri kullanmak (daha az enerji maliyeti) hala bir zorluktur (Sudaryanto vd., 2006). Bu nedenle, ekonomik açıdan çekici olan ve aynı zamanda geleneksel olanlara benzer veya hatta onlardan daha iyi özellikler sergileyen uygun düşük maliyetli ham maddelerin bulunması son derece önemlidir. Aktif karbonların hazırlanması için atık malzemelerin kullanılması, atık bertaraf maliyetlerini düşürmeye katkıları ve dolayısıyla çevrenin korunmasına yardımcı olmaları açısından da çok caziptir.

Aktif karbon üretimi için atık malzemelerin kullanıldığını bildiren bazı incelemeler vardır; ancak, bu tür çalışmalar atık türü, hazırlama prosedürleri veya spesifik sulu faz uygulamaları ile sınırlıdır. Mevcut çalışma, hem farklı atık malzeme türlerinin geri dönüştürülmesiyle aktif karbonların hazırlanmasına hem de bunun çeşitli sulu faz işlemlerinde uygulanmasına adanmış literatürü gözden geçirmekte ve değerlendirmektedir. Revizyonu desteklemek için sulu fazda aktif karbon uygulamasına ilişkin temel ilkelere genel bir bakış açısı da sunulmaktadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007; Mohan ve Pittman, 2006; Gupta ve Ali, 2002; Mohan vd., 2000; Pollard vd., 1992).

3. ENERJİ DEPOLAMA

Son birkaç yılda, sanayileşme gibi çeşitli alanlarda atılan hızlı adımlar, enerji taleplerinin artmasına neden olmuştur. Aynı zamanda, insan popülasyonundaki küresel artış, bu artan enerji gereksinimlerine katkıda bulunmuştur. Mevcut enerji kaynakları güç altyapısına büyük bir yük oluşturmakta ve insanlığın geleceği için ciddi çıkarımlar yapmak için enerji depolama sistemlerinin araştırılması çalışmalar yürütülmektedir. Şimdiye kadar, petrol bazlı yakıtlar büyük ölçüde toplumun güç ihtiyaçları için kullanılmıştır. Ancak sınırlı petrol kaynakları ile alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda, enerji zorluklarını ele almak için yeni teknolojiler geliştirme büyük ilgi odağı olmuştur. Bu bağlamda, daha verimli enerji depolama cihazları ve sistemlerinin araştırılması ve geliştirilmesi için önemli çaba sarf edilmiştir. Bu cihazların bir örneği, elektrokimyasal kapasitör veya ultra kapasitör olarak da adlandırılan süperkapasitördür. Süperkapasitör teknolojisi, enerji depolama teknolojisinin ilerlemesine izin verme potansiyeli nedeniyle son yıllarda önemli araştırma ve geliştirmelerden geçmiştir. Süperkapasitörler ince dielektrik katmanlar ve yüksek yüzey alanına sahip elektrotları kullanmaktadır. Sonuç olarak, geleneksel kapasitörlerden birkaç kat daha yüksek büyüklükte kapasitanslar sergilemektedirler (Kötz ve Carlen 2000; Burke 2000). Süperkapasitörler, piller veya yakıt hücreleri ile kombinasyon halinde çeşitli enerji yakalama ve depolama uygulamalarında kullanılabilmektedir.

Süperkapasitörler, çok sayıda şarj-deşarj döngüsü, yüksek güç kapasitesi ve sağlam bir termal çalışma aralığı açısından geleneksel enerji depolama cihazlarına göre büyük avantajlara sahiptir (Kötz ve Carlen 2000). Süperkapasitörler, şarj edilebilir pillerden daha yüksek bir güç değerinde sağlanabilen büyük miktarda şarj depolayabilmektedir (Stoller vd., 2008). Bununla birlikte, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu, akülerin ve yakıt hücrelerininkinden daha düşüktür. Bu, daha uzun süreler için bir enerji kaynağı gerektiren uygulamalar için piller veya diğer güç kaynakları ile birleştirmeyi gerektirir (Stoller vd., 2008). Bu nedenle, süperkapasitörlerdeki enerji yoğunluğunun pillerle karşılaştırılabilir bir seviyeye yükseltilmesine talep vardır. Bu, süperkapasitör teknolojisinde çok sayıda malzeme ve sentez yönteminin araştırılması ve geliştirilmesine olan son zamanlarda önemli ilginin nedenlerinden biridir.

Enerjinin depolanması günümüzde elektrik enerjisi depolama sistemi olarak gerçekleştirilmektedir. Bu, elektrik enerjisi depolama sistemlerinin fazla enerjinin depolanmasında oynadığı kilit rolü açıklamaktadır. Enerji depolama sistemleri, yoğun ve yoğun olmayan zamanlarda öngörülemeyen olayları sürdürmek için tasarlanmıştır. Enerji depolama sistemlerinin diğer enerji üretim kaynaklarına entegrasyonu, elektrik üretimini önemli ölçüde azalttığı gibi, enerji üretimi sırasında atmosfere salınan karbon emisyonlarını da azaltır. Üretilen elektriğin tamamı kullanılmadığından, fazla enerjinin yoğun olmayan zamanlarda depolanması sistem verimliliğini önemli ölçüde artıracağı gibi günün farklı saatlerinde değişen güç taleplerini de karşılayacaktır.

Enerji depolanma sistemlerinde en iyi teknolojiyi seçmek için bazı kriterlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Enerji depolama sistemlerinin temel özellikleri şu şekildedir:

- **Depolama kapasitesi:**

Şarjdan sonra depolama sistemindeki kullanılabilir enerji miktarıdır. Deşarj derinliği ile sınırlı olan kullanılabilir enerji, deşarj derinliği sınırını (minimum şarj durumu) temsil eder.

- **Deşarj derinliği:**

Talep üzerine enerjiyi hızlı bir şekilde serbest bırakması gereken oldukça yavaş bir süreçtir. Sınırlayıcı bir faktör olabilir. Depolanan enerjiyi çıkarmak için gereken süreyi belirler.

- **Deşarj süresi:**

Belirli uygulamalar için sistem yeterliliğinin bir özelliğidir. Sistemin çalışma şartlarına ve sabit güçte olup olmamasına bağlıdır.

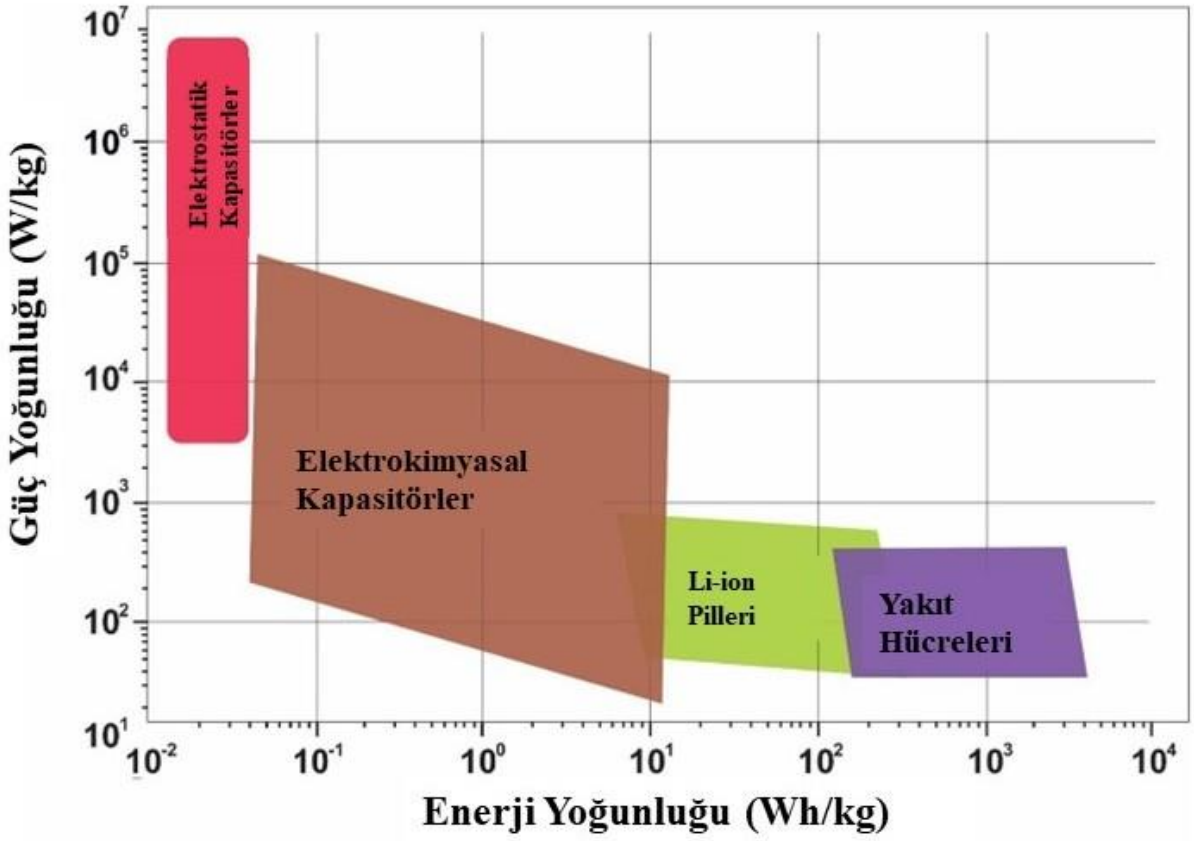
- **Dayanıklılık (Döngü kapasitesi):**

Maksimum döngü sayısı olarak ifade edilir. Tüm depolama sistemleri kullanıma bağlı olarak yorulmaya veya yıpranmaya tabidir. Bir sistem seçilirken, ünitenin döngüsel olarak dayanıklılığını dikkate alan bir depolama sistemi tasarımı birincil öneme sahip olmalıdır. Döngülerin genliği ve/veya ortalama şarj durumu ile güçlü bir şekilde bağlantılıdır.

- **Maliyetler:**

Sürdürülebilirlik açısından üretimden geri dönüşüme kadar malzemelerin enerji ve çevresel maliyetleri dahil olmak üzere sistemin tüm ömrü boyunca dikkate alınması gereken en önemli faktörlerdendir (Ibrahim vd., 2008).

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, çeşitli cihazlarda enerji depolamak için enerji ve güç yoğunluğu arasındaki değiş tokuş, Ragone grafiği (Ali vd., 2017) tarafından grafiksel olarak iyi bir şekilde tarif edilebilir. Enerji depolama performansını tahmin etmek için Ragone grafiğinin kullanışlılığına rağmen, diğer kritik faktörleri (örneğin, maliyet tahmini, döngü ömrü ve güvenlik) içermektedir. Bu nedenle, enerji depolama teknolojisini en iyi şekilde anlamak için bu bileşenleri de dikkate almak önemlidir (Raza vd. 2018).



Şekil 3.1. Piller, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi temsili enerji depolama cihazları için Ragone grafikleri (Ali vd., 2017).

Piller için şarj oranı kinetik olarak sınırlıdır, ancak süperkapasitörler için deşarj oranı kadar yüksektir. Süperkapasitörlerin çevrim ömrü (1 milyon saat ile 30000 saat), pillerinkinden (~ 500 saat) olağanüstü derecede yüksektir ve süperkapasitörler oldukça düşük şarj süreleri sunmaktadır (Süperkapasitör: 1 – 10 s, pil: 10 – 60 dk) (Xiong vd., 2015). Kapasitörlerin, süperkapasitörlerin ve pillerin bazı temel özellikleri (özgül enerji, döngü ömrü, şarj/deşarj süresi ve şarj depolama mekanizması) Çizelge 3.1'de özetlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma, süperkapasitörlerin geri dönüşümlü kimyasal reaksiyonları içermeyen depolama mekanizmaları nedeniyle yarım milyon döngüye dayanabileceğini göstermektedir. Enerji depolama cihazlarının performans özelliklerini değerlendirmek için kullanılan birçok değişken arasında, çalışma sıcaklığı aralığı önemli bir ilgi noktasıdır. Süperkapasitörlerin termal kararlılığı, elektrokimyasal işlem sırasında kullanılan malzemeler ve elektrolitler için akıllıca seçimlerle

ayarlanabilir. Süperkapasitörler -40 ile 100°C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilirken, piller sadece -20 ile 60 °C arasında çalıştırılabilir (Hung vd., 2009; González vd., 2016).

Çizelge 3.1. Enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

Özellikler	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Özgül Enerji (Wh kg^{-1})	< 0.1	1 – 10	10 – 100
Özgül Güç (W kg^{-1})	>>10000	500 - 10000	< 1000
Deşarj Süresi	10^{-6} – 10^{-3} (s)	s – dk	0.3 – 3 sa
Şarj Süresi	10^{-6} – 10^{-3} (s)	s – dk	1 – 5 sa
Verimlilik (%)	~ 100	85 – 98	70 – 85
Döngü Sayısı	Sonsuz	> 500000	~ 1000
Max Voltaj Belirleyiciler	Dielektrik kalınlık ve güç	Elektrot ve elektrolit stabilite penceresi	Faz reaksiyonlarının termodinamiği
Yük Depolanmış Belirleyiciler	Elektrot alanı ve dielektrik	Elektrotun mikro yapısı ve dielektrik	Aktif kütle ve termodinamik

3.1. Enerji Depolama

Elektrik enerji depolama teknolojisi, bir güç şebekesinden gelen elektrik enerjisinin gerektiğinde tekrar elektrik enerjisine dönüştürülmek üzere depolanabilecek bir forma dönüştürülmesi sürecini ifade etmektedir (Chen vd., 2009). Elektrik sektörünün çevresel etkilerine ilişkin artan endişelerle, elektrik enerji depolama pazarı oldukça hızlı bir şekilde gelişmekte ve teknolojilerin performans özellikleri sürekli olarak gelişmektedir. Dünya genelinde elektrik enerji depolama ile ilgili çok sayıda araştırma yürütülmektedir (Chatzivasileiadi vd., 2013). Elektrik enerji depolama teknolojilerinin performans parametreleri şu şekildedir;

- Enerji ve güç derecelendirmesi,
- Volumetrik ve gravimetrik enerji yoğunluğu ,
- Hacimsel ve kütlesel güç yoğunluğu,
- Boşalma süresi,
- Tepki süresi,
- Çalışma sıcaklığı,

- Kendi kendine deşarj oranı,
- Gidiş dönüş verimliliği,
- Kritik pil voltajı,
- Ömür (yıllar ve döngüler olarak),
- Yatırım gücü ve enerji maliyeti,
- Mekânsal gereksinim,
- Çevresel etki,
- Şarj süresi,
- Hafıza etkisi (şarj edilebilir piller için),
- Bakım gereksinimleri,
- Geri dönüştürülebilirlik,
- Teknik olgunluk,
- Taşınabilirlik ve
- Kümülatif enerji talebi

Elektrik enerji depolama sistemleri aşağıda açıklamıştır.

- **Süper iletken manyetik enerji depolama:**

Elektrik enerjisini, doğrudan elektrik akımına depolamak için bilinen tek teknolojidir. Elektrik enerjisini, süper iletken bir malzemeden yapılmış bir indüktörden (bobin) geçen doğru elektrik akımı olarak ve dairesel olarak depolar, böylece akım neredeyse sıfır kayıpla sonsuza kadar dolaşabilir (Chen vd., 2009). Süper iletken manyetik enerji depolama (SMES), elektrik akımı akışının oluşturduğu manyetik alan olarak enerji depolamak için de kullanılabilmektedir. SMES, diğer enerji depolama sistemlerine kıyasla çok yüksek bir enerji depolama verimliliği (tipik olarak > ∼ %97) ve hızlı yanıt (birkaç milisaniye içinde) sergilemektedir. Ayrıca yüksek çevrim ömrüne sahiptir. SMES birimlerinin uygulanmasında karşılaşılan başlıca sorunlar, güçlü manyetik alanla ilişkili yüksek maliyet ve çevresel sorunlardır (Koshizuka vd., 2003).

- **Lityum iyon (Li – ion) pilleri:**

Bu tür pillerdeki katot, lityumlu bir metal oksittir (LiCoO2, LiMO2, LiNiO2 vb.) ve anot, katmanlı bir yapıya sahip grafit karbondan yapılmıştır. Pil şarj edildiğinde, katottaki lityum atomları iyon haline gelir ve elektrolit yoluyla karbon anoda doğru hareket eder ve burada dış elektronlarla birleşirler ve lityum atomları olarak karbon katmanları arasında biriktirilirler. Deşarj işlemi sırasında bu işlem tersine çevrilir (Chen vd., 2009). Yüksek enerji yoğunluğu (~200 Wh/kg), uzun ömür (~10000 döngü) ve nispeten yüksek verimlilik (0,85–0,90), bu pillerin geliştirilmesi için yeterli nedenler sunmaktadır (Evans vd., 2013).

- **Yakıt hücresi:**

Yakıt hücreleri, su elektrolizi yoluyla hidrojen üretmek için harcanan enerjiyi geri kazanmanın bir yoludur (Ibrahim vd., 2008). Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren piller gibi düşük güç yoğunluklu cihazlardır. Bazı enerji santralleri %60'a varan verimliliklere ulaşabilirken, bunlar yaklaşık %70-80'lik enerji verimliliği sergiler. Yakıt hücreleri oksijen ve hidrojen gibi bir yakıt kullanmaktadır. Güç yoğunluklarını iyileştirmek için süperkapasitörlerle birleştirilebilmektedir. Hou vd. (2011), yakıt hücrelerinde gelişmiş elektrokatalitik aktivite, artırılmış dayanıklılık ve yüksek performanslı elektrot mimarileri ile desteklenen katalizörler üretmek için grafenin benzersiz özelliklerinden yararlanmaya yönelik araştırmalar yapmıştır.

- **Kapasitörler:**

Kondansatör, dielektrik adı verilen iletken olmayan bir tabaka ile ayrılmış iki metal plakadan oluşmaktadır. Bir levha doğru akım kaynağından gelen elektrikle yüklendiğinden, diğer levha zıt işaretli bir yükü indüklemiş olacaktır (Chen vd., 2009). Metalize plastik film veya metal elektrotların yüzeylerinde enerji depolarlar. Kondansatörlerin enerji yoğunluğu çok düşük olduğu için, yüksek akımları iletebilir veya kabul edebilirler, ancak çok kısa süreler için bu geçerlidir (Güney ve Tepe, 2017).

- **Süperkapasitörler:**

Süperkapasitör, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, elektronikte kullanılan klasik kapasitörler ile genel piller arasındaki boşluğu doldurmaktadır Süper kapasitörler, molekül inceliğinde bir elektrolit tabakası kullanır ve çok geniş yüzey alanlı aktif karbon yapısına sahiptir. Geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldığında, süper kapasitörlerin enerji depolama kapasiteleri oldukça fazladır (Güney ve Tepe, 2017).

4. SÜPERKAPASİTÖRLER

Son araştırma eğilimleri, lityum piller, kurşun-asit piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler dahil olmak üzere enerji dönüştürme ve depolama cihazlarına odaklanmaktadır; burada süper kapasitörler, basit çalışma koşulları ve uzun süre ile enerji ve güç yoğunluğu açısından yüksek performanslarıyla öne çıkmaktadır. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için hem piller hem de kapasitörler yetersiz kalmaktadır. Bu, elektrokimyasal kapasitörler, süperkapasitörler veya ultra kapasitörler olarak bilinen yeni tip enerji depolama sistemlerinin yoğun bir şekilde araştırılmasına yol açmıştır. Süperkapasitörler, günümüzde artan bir sorun olan enerji talebindeki artışa çözüm bulunmasına katkı sağlamak amacıyla üretilen cihazlardır. Bu tür cihaz geliştirme odaklı araştırmaların temel nedeni, fosil yakıtların yakında tükenecek olmasıdır. Öte yandan, enerji üretimi kadar, enerjinin nasıl depolanacağı, verimliliği ve çevresel kaygıların en aza indirilmesi de bu araştırmadaki önemli zorluklardan bazılarıdır. Buna göre, süper kapasitörler, çevre dostu özellikleri, yüksek özgül kapasitans değerleri, hızlı şarj-deşarj özellikleri ve umut vaat eden depolama yetenekleri nedeniyle başta askeri amaçlı olmak üzere endüstriyel alanlarda ve elektrikli araçların da içinde bulunduğu otomotiv endüstrisinde birçok uygulama alanına sahiptir. Süperkapasitör teknolojisi ve araştırmalarındaki muazzam gelişme ve son zamanlarda iyileştirilmiş enerji yoğunluğu değerleri nedeniyle, süperkapasitörlerin geleneksel pillere göre daha yakın bir alternatif olduğu ortaya çıkmıştır (Genç vd., 2017; Öztuna vd., 2019).

Elektrik enerjisi depolama sistemlerinin gereksinimi olan piller ve elektrokimyasal kapasitörler gibi düşük maliyetli ve çevre dostu enerji dönüştürme ve depolama bileşenlerinin performansı, elektrot malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Yeni nesil enerji depolama ve dönüştürme cihazları oluşturmak çok önemlidir. Süperkapasitörlerin belirgin etkisi tamamen çift katmanlara dayanmaktadır, kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzünde biriken saf elektrostatik yükten kaynaklanır ve bu nedenle kapasitans değeri, elektrot malzemelerinin elektrolit iyonlarına ulaşabilen yüzey alanına büyük ölçüde bağlıdır. Süperkapasitörlerin kapasitansı, tersinir indirgeme ve oksidasyon (redoks) reaksiyonları veya interkalasyondan kaynaklanan elektrostatik çift katmanlı kapasitans veya elektrokimyasal psödokapasitans ile

tanımlanır. Her iki mekanizmayı aynı anda kullanan bir süperkapasitöre hibrit süperkapasitör denir. Ek olarak, bu tür süperkapasitörlerin çevrim ömrü olağanüstü uzundur ve neredeyse bakım gerektirmezler, daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler, yüksek oranlarda şarj edilebilirler ve pillerden çok daha güvenlidirler (Najib ve Erdem, 2019).

Süperkapasitörler genellikle depolama mekanizmalarına göre iki türe ayrılır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve sözde kapasitörler. EDLC'ler, yükleri elektrot-elektrolit ara yüzünde tersinir iyon adsorpsiyonu yoluyla fiziksel olarak depolarken, psödokapasitörler yüklerini yüzeyin yakınında (birkaç nanometre) redoks reaksiyonu yoluyla kimyasal olarak depolar. Tipik olarak, EDLC'ler için elektrot malzemeleri karbon bazlı malzemelerden (aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen vb.) yapılırken, psödokapasitörler için olanlar geçiş metali oksitlerdir (örneğin RuO_2, MnO_2, CoO_x, NiO, Fe_2 vb.) ve iletken polimerler (örneğin, polipirol, polianilin, poli(3,4-etilendioksitiyofen), vb.) kullanılır. (Yu vd., 2015).

4.1. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler (PC), elektrokimyasal enerji depolamanın elektron transferi, yüklerin çift katman boyunca geçişini içerir (Karthikeyan, 2021). Hızlı ve oldukça tersinir yüzey veya yüzeye yakın redoks reaksiyonlarına dayanan bir faradaik yük depolama mekanizmasıdır. Daha da önemlisi, yalancı kapasitif bir malzemenin elektriksel tepkisi ideal olarak çift katmanlı bir kapasitörünkiyle aynıdır, yani şarj durumu potansiyelle sürekli olarak değişir ve resmi olarak kapasitans olarak kabul edilebilecek bir orantı sabitine yol açar. İşlevselleştirilmiş gözenekli karbonlar gibi bazı malzemeler hem kapasitif hem de sözde kapasitif depolama mekanizmalarını birleştirerek önemli bir yükü çift katmanda depolayabilmektedir (González vd., 2016). Bir malzemenin psödokapasitansı içsel veya dışsal olabilir (Augustyn vd., 2014).

İlk durumda, malzemeler geniş bir parçacık boyutu ve morfolojisi aralığında sözde kapasitif davranış sergilemektedir. Psödokapasitans, nano boyutlu malzeme için yalnızca birkaç koşul altında ortaya çıkarken, aynı malzeme toplu halde psödokapasitif davranış göstermez. Kinetik olarak, psödokapasitif malzemeler, pil elektrotlarının elektrokimyasal tepkisini yöneten difüzyon kontrollü reaksiyonların aksine kinetikleri yüzeyle ilgili bir

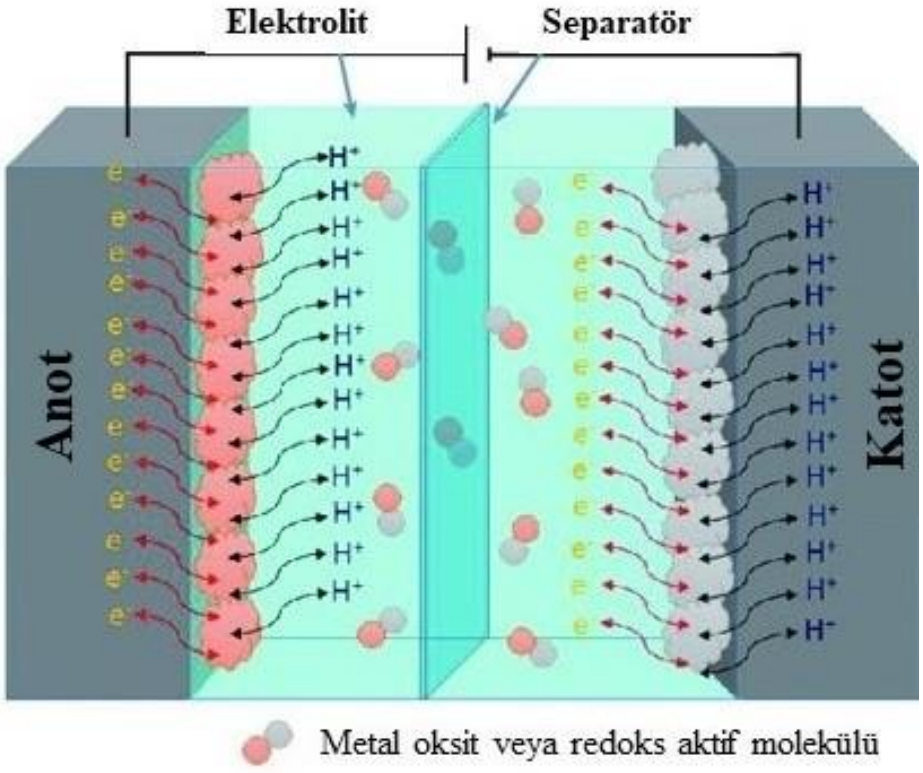
işlemle sınırlandırılarak, elektroanalitik deneyler yoluyla pil tipi malzemelerden ayırt edilebilir.

Psödokapasitif bir elektrotta farklı yük depolama mekanizmaları ayırt edilebilir: düşük potansiyel biriktirme, geçiş metali oksitlerin redoks reaksiyonları, iletken polimerlerde tersinir elektrokimyasal şarj ve deşarj gibi. Bu tür elektrotları oluşturmak için kullanılan malzemeler normalde karbonlar, metal oksitler ve iletken polimerlerdir (Miller ve Simon, 2008; Naoi ve Simon, 2008; Wang vd., 2012).

EDLC şarj depolaması ile meydana gelen faradaik süreçler, bir elektrotun özgül kapasitansını arttırır. Bir yalancı kapasitörün kapasitansı, bir EDLC'nin kapasitansından 10-100 kat daha yüksek olabilir. Yine de sözde kapasitörün güç performansı, söz konusu olan daha yavaş faradaik süreçler nedeniyle, genellikle EDLC'lerinkinden daha düşüktür (Chuang vd., 2010).

Psödokapasitans sergileyen elektrotlar, şarj/deşarj döngüsünde şişmeye ve büzülmeye daha yatkındır, bu da zayıf mekanik kararlılığa ve düşük döngü ömrüne yol açabilir (Zhu vd., 2011).

Şekil 4.1'de psödekapasitörün genel görünümü verilmiştir.



Şekil 4.1. Psödekapasitör genel görünümü (Chen vd., 2017).

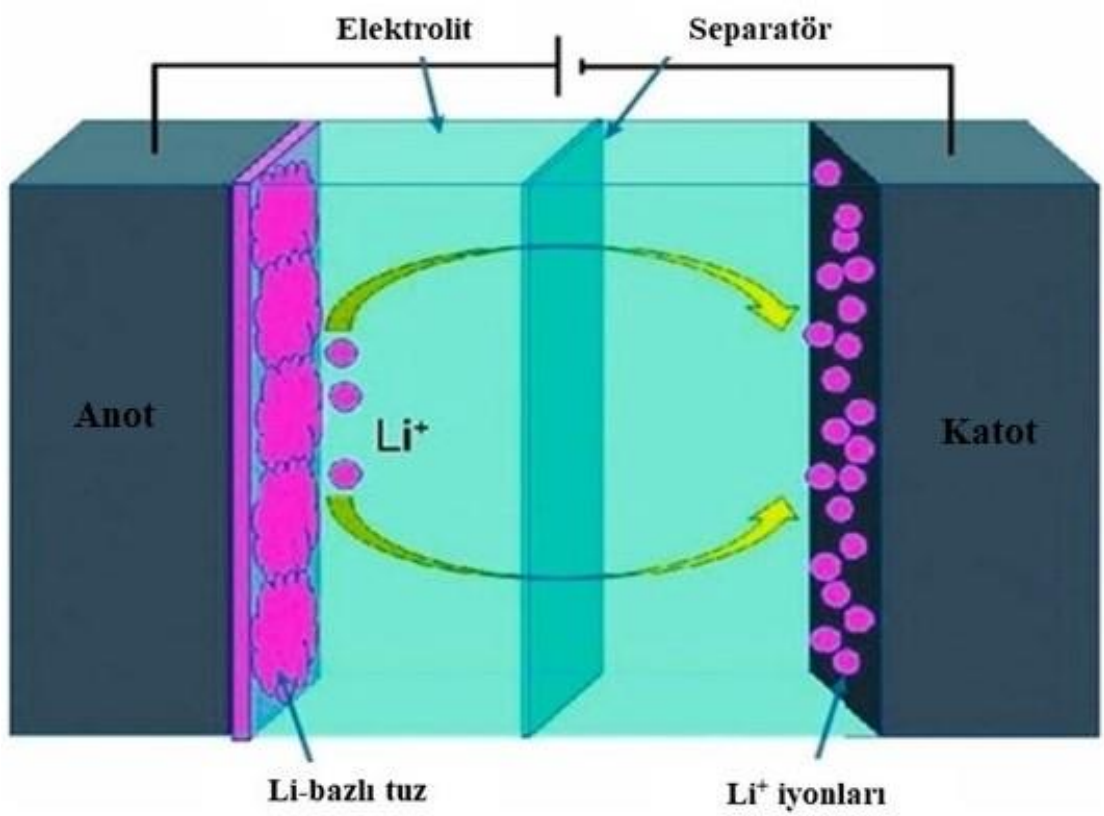
4.2. Hibrit Süperkapasitörler

Bu tip süperkapasitör, yükleri depolamak için polarize olabilen elektrotlardan (karbon) ve polarize olmayan elektrotlardan (metal veya iletken polimer) oluşmaktadır. Hem faradaik hem de faradaik olmayan süreçleri kullanır (Halper ve Ellenbogen, 2006). Yani hem pil tipi hem de kapasitör tipi elektrot yoluyla yüksek enerji depolaması elde etmek için bu özelliklerden yararlanarak EDLC'lerden daha iyi çevrim kararlılığı ve daha düşük maliyetler sağlar (Ho vd., 2014).

Hibrit süperkapasitör, mevcut elektrikli çift katmanlı kapasitör ve sözde kapasitörlere kıyasla daha yüksek özgül kapasitans sağlar. Hibrit süperkapasitörler, yüksek kapasitans ve yüksek enerji depolama kapasitesine sahip cihazlardır. Elektrikli çift katmanlı kapasitör ve psödokapasitör kombinasyonu olan hibrit süperkapasitör, birleştirici bileşenlerden daha gelişmiş özelliklere sahiptir.

Hibrit süperkapasitörler, şarj edilebilir pillere kıyasla yüksek güç oranlarında sağlanan çok büyük miktarda şarjı depolama yeteneğine sahiptir (Wang vd., 2011). Bu nedenle, hibrit süperkapasitörler, yüksek güç dağıtımı veya hızlı enerji verimi sağlayan şarj edilebilir pillere kıyasla karşılıklı bir seçim olmayı vaat etmektedir. Ancak yüzeyde depolanan şarj, pillerin aksine enerji yoğunluklarını veya kapasitelerini daha düşük bir değerle sınırlar. Hibrit süperkapasitörde, aktif materyallere özgü kapasitans ve net hücre voltajı nedeniyle enerji yoğunluğu hakimdir.

Hibrit süperkapasitörlerin depolama ilkesi, elektrikli çift katmanlı kapasitör ve sözde kapasitör depolama ilkelerinin bir kombinasyonu tarafından yönetilir. EDLC'nin sınırlayıcı özelliği psödokapasitörde mevcut değildir ve bunun tersi de geçerlidir, bunların birlikte kombinasyonu, daha yüksek kapasitans sağlama avantajı ile birleştirici bileşenlerin sınırlamalarının gölgelenmesine yol açar. Hibrit süper kapasitörler, düzeneğin konfigürasyonuna bağlı olarak simetrik veya asimetriktir. Li yerleştirme elektrotu ve karbon elektrottan oluşan bir hibrit süperkapasitörün şematik diyagramı Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Hibrit süperkapasitörler, farklı malzemelerden yapılmış iki farklı elektrottan oluştuğunda, tek tek olanlardan daha iyi elektrokimyasal davranış gösterir. Hibrit sistemler, psödokapasitör de başarının elde edilmesinde sınırlayıcı sonuçlar olan çevrim stabilitesini ve karşılanabilirlik kapsamını korur (Machida vd., 2008). Simetrik EDLC'nin aksine, hibrit tip, daha yüksek spesifik enerjiye benzer daha yüksek geriliminin yanı sıra genişletilmiş spesifik kapasitans değerlerine sahiptir. (Muzaffer vd., 2019).



Şekil 4.2. Hibrit süperkapasitör genel görünümü (Chen vd., 2017).

4.3. Elektrik Çift Tabaka Kapasitörleri

Elektrik çift katmanlı kapasitörler (EDLC), yüksek güç yoğunlukları ve çok uzun çevrim ömrü ile karakterize edilen enerji depolama cihazlarıdır (Weingarth vd. 2013).

Elektrokimyasal kapasitörler, ultra kapasitörler, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler veya süperkapasitörler gibi farklı isimlerle bilinir. Bu isimler, elektrokimyasal kapasitörlerin farklı üreticileri tarafından icat edilmiştir Alman fizikçi, Hermann von Helmholtz, çift katmanlı kapasitans kavramını ilk kez 1853'te tanımladı. Bu kapasitör, şarj için çift katmanlı kapasitans mekanizmasını kullanan gözenekli karbon elektrotlardan oluşuyordu (Sharma ve Bhatti, 2010). Koloidal parçacık ara yüzlerinde zıt yüklerin araştırılması sırasında şekillenmiştir. Önerilen modele göre, elektrot/elektrolit arayüzünde zıt yükler katmanlanır ve iki plakalı geleneksel kapasitörlere benzer şekilde atomik bir mesafeyle ayrılır (Raza vd., 2018). EDLC'nin çalışma prensibi, elektrostatik olarak depolanmış yüklere dayanmaktadır (Najib ve Erdem, 2019).

Elektrikli çift katmanlı kapasitör, dijital iletişim cihazları ve elektrikli araçlar için umut verici bir yüksek güçlü enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. EDLC'nin avantajlı özellikleri, modern ikincil pillere kıyasla daha iyi hız kapasitesi ve daha uzun döngü ömrüdür. EDLC, elektrot yüzeylerinde elektrik yüklerinin biriktiği elektrot/elektrolit arayüzünde oluşturulan çift katmanı kullanır ve zıt yüklü iyonlar elektrolit tarafında düzenlenir. EDLC elektrot malzemeleri bu nedenle yük birikimi için geniş bir yüzey alanına sahip olmalı ve elektrolit ıslanması ve hızlı iyonik hareket için uygun bir gözenek yapısına sahip olmalıdır. Şu anda EDLC elektrot malzemeleri olarak aktif karbonlar veya moleküler eleme karbonları kullanılmaktadır. Bu geleneksel karbonlar geniş bir yüzey alanına sahip olsalar bile, EDLC uygulamaları oldukça sınırlıdır çünkü mikro gözeneklerden (<2nm çap) makro gözeneklere kadar değişen gözenekler içerirler ve gözenekler rastgele bağlanır (Vol'fkovich ve Serdyuk, 2002). Mikro gözenekler elektrolitler tarafından kolayca ıslanmaz ve mikro gözeneklerdeki açıkta kalan yüzey yük depolama için kullanılmayabilir. Ayrıca mikro gözeneklerin elektrolit tarafından ıslandığı durumlarda bile bu tür küçük gözeneklerdeki iyonik hareket o kadar yavaş olabilir ki, EDLC'lerin avantajlarından biri olan yüksek hız yeteneği gerçekleştirilemeyebilir (Vol'fkovich ve Serdyuk, 2002). Gözenekler rastgele bağlanırsa hem şarj depolama hem de hız kapasitesi daha da sınırlıdır. Kör veya izole edilmiş gözenekler elektrolitler tarafından ıslanmayabilir ve düzensiz gözenek bağlantısı iyonik hareketi zorlaştırmaktadır (Byrne ve Marsh, 1995). Bu nedenle, düzenli olarak birbirine bağlı mezo gözenekler (50 nm>gözenek çapı (D_p)>2 nm) içeren yüksek yüzey alanlı karbon malzemeleri, EDLC elektrodu için oldukça istenmektedir (Yoon vd., 2000).

EDLC'lerin en büyük dezavantajı, elektrot malzemelerinin seçimindeki sınırlamadır, EDLC cihazlarında ise iletkenliği yüksek elektrotların kullanılması gerekmektedir. Böyle bir eksiklik, son zamanlarda iyonik iletken elektrolitlerin geliştirilmesiyle giderilebilir. Bu nedenle, iyonik elektrolitlerin, özellikle katı olanların araştırılması, günümüzde trend olan sıcak bir konudur (Anothumakkool vd., 2016; de Klerk vd., 2018).

Spesifik olarak, enerji depolama baskınlığının çift katmanlı kapasitans ile elde edildiği ticari EDLC'ler, enerji, iletken elektrotların yüzeyinde bir elektriksel çift elektrolit iyonları katmanı oluşturarak depolanır. EDLC'ler, pillerin elektrokimyasal yük transfer

kinetikleri ile sınırlı olmadığından, 1 milyon döngüden daha uzun kullanım ömürleri ile çok daha yüksek oranda şarj ve deşarj olabilir (Simon ve Gogotsi, 2009).

Hücre yapımı için çok çeşitli EDLC malzemeleri ve süreçleri mevcuttur. Her bir alternatifin cihaz performansı ve kapasitif davranışları üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu özelliklerden bazıları aşağıda verilmiştir.

- **Elektrot malzemeleri:**

Bir süperkapasitörün elektriksel özellikleri, elektrot malzemesinin seçimi ile belirlenir. Çift katmanlı yük depolama bir yüzey işlemidir ve elektrotun yüzey özellikleri hücrenin kapasitansını büyük ölçüde etkiler. Karbon, metal oksitler, hibrit ve iletken polimerler gibi çeşitli malzemeler kullanılmaktadır.

- **Elektrolitler:**

Bir EDLC'de elektrolit seçimi, elektrot malzemesi seçimi için çok önemlidir. Bir süper kapasitörün elde edilebilir hücre voltajı, elektrolitin arıza voltajına bağlıdır ve bu nedenle olası enerji yoğunluğu (voltaja bağlıdır) elektrolit tarafından sınırlandırılır. Güç yoğunluğu, elektrolit iletkenliğine güçlü bir şekilde bağlı olan hücrenin eşdeğer seri direncine (ESR) bağlıdır. Şu anda EDLC'lerde kullanımda olan iki tür elektrolit vardır: organik ve sulu. Ticari cihazlarda en çok kullanılan elektrolitler organik elektrolitlerdir.

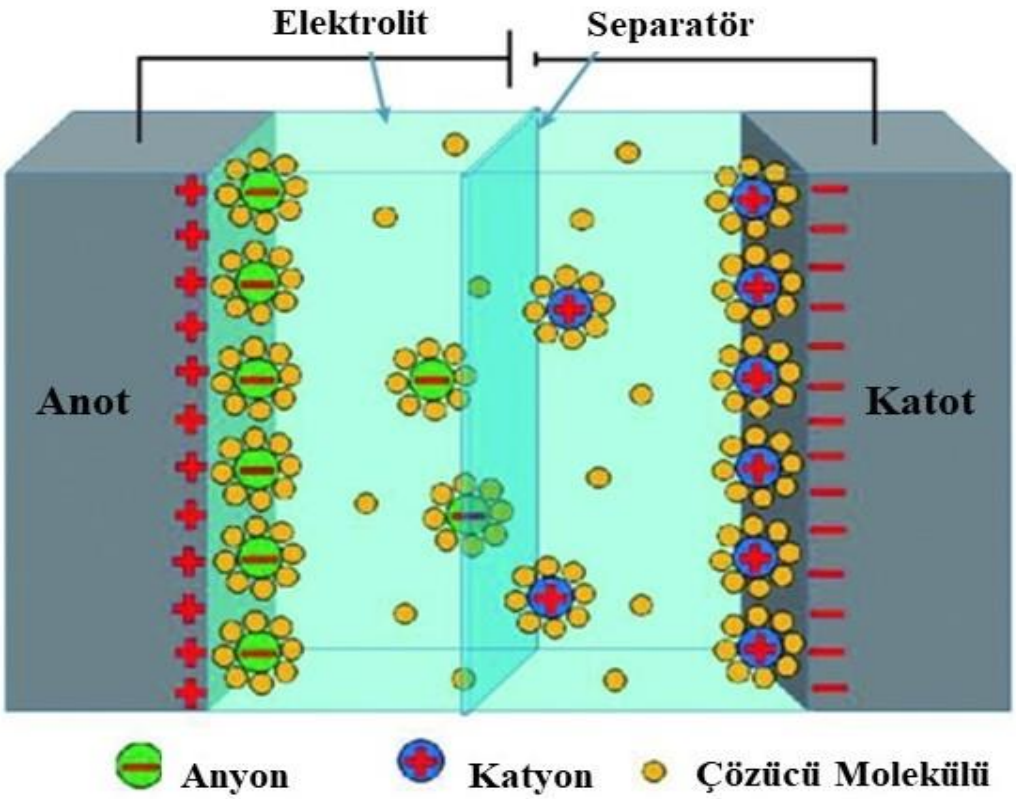
Bir EDLC'nin kapasitansı, elektrolit seçiminden büyük ölçüde etkilenir. Yük depolama yeteneği, iyonların gözenekli yüzey alanına erişilebilirliğine bağlıdır, bu nedenle iyon boyutu ve gözenek boyutunun optimal olması gerekir. Elektrottaki en iyi gözenek boyutu dağılımı, elektrolitteki iyonların boyutuna bağlıdır, bu nedenle hem elektrot hem de elektrolit birlikte seçilmelidir (Sharma ve Bhatti, 2010).

- **Ayırıcı:**

İki elektrot arasında elektriksel temas oluşmasını engeller, ancak iyon geçirgendir ve iyonik yük transferinin gerçekleşmesine izin verir. Polimer veya kağıt ayırıcılar organik

elektrolitlerle kullanılabilir ve seramik veya cam elyaf ayırıcılar genellikle sulu elektrolitlerle kullanılır. En iyi EDLC performansı için ayırıcının yüksek elektrik direncine, yüksek iyonik iletkenliğe ve düşük kalınlığa sahip olması gerekir (Schneuwly ve Gallay, 2000)

Şekil 4.3'te elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörün genel görünümü verilmiştir.



Şekil 4.3. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörün genel görünümü

4.4. Süperkapasitör Performansına Bağlı Olan Faktörler

Süperkapasitörlerin performans özellikleri aşağıda belirtilmiştir;

- Yüksek özgül kapasitanslar
- Yüksek güç yoğunlukları
- Şarj süresi
- Döngü sayısı
- Şarj/deşarj verimlikleri

- Kendi kendine deşarj

Süperkapasitörler bir pozitif elektrot, bir negatif elektrot ve bir ayırıcıdan oluşur ve her bileşenin özellikleri performansı büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Burada performansı etkileyen ana özellikler, belirli yüzey alanını, gözenek boyutu dağılımını, elektroaktif malzeme morfolojisini ve elektriksel iletkenliği ve ayrıca belirli yüzey alanının elektrot malzemelerinde hayati bir rol oynadığı elektrolit ve ayırıcının içsel özelliklerini içerir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Aktif kütleler ve elektrolitler için daha büyük aktif alanlar sağlayabilir ve kapasitansı artırabilir (Wang vd., 2012).

Süperkapasitörlerin ana özellikleri, düşük enerji ve yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj ve deşarj, tam şarj olduğunda enerji akışının kesilmesi, minimum iç direnç, uzun raf ömrü ve uzun kullanım ömrüdür. Süperkapasitörlerin avantajları, onları birçok yönden diğer geleneksel depolama cihazlarından üstün kılar. Farklılıkları ve dezavantajları karşılaştırıldığında, süperkapasitörlerin diğer depolama cihazlarıyla kullanılması uygun görünmektedir

Ayrıca aktif kütlelerin gözenekli yapısı yüzey alanlarını artırabilir, elektrolitlere kolay erişim sağlayabilir ve elektrokimyasal polarizasyonu azaltabilir. İyon tamponlama rezervuarları olarak işlev gören makro gözeneklerin (>50 nm) artan yüzey alanlarına pek katkıda bulunmadığı ve mikro gözeneklerin (>2 nm) iyon hareketini kısıtlayabildiği arzu edilen gözenek boyutları, kapasitansı artırmak için başka bir anahtar faktördür. Bu nedenle, iyonların boyutuna (mezo gözenekli yapı) eşdeğer veya buna yakın gözenek boyutları ile maksimum spesifik kapasitanslar elde edilebilir (Simon ve Gogotsi, 2010).

Optimum süperkapasitör hücre performanslarına ulaşmak için voltajın artırılması ve ESR'nin en aza indirilmesi gerekir. Hücre voltajındaki iyileştirmelerin süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını büyük ölçüde artırabileceği gözlemlenmiştir. Süperkapasitörlerin hücre voltajları, esas olarak spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu, elektriksel iletkenlik ve ek redoks kapasitansı gibi içsel özelliklerden ve ayrıca kullanılan elektrolitten (örneğin, sulu elektrolitler yerine organik veya iyonik elektrolitlerin kullanılması) etkilenir (Lokhande vd., 2020).

ESR'ye gelince, bu, malzemenin içsel direncinin, elektroaktif malzemeler ile akım toplayıcıları arasındaki temas direncinin, elektrot malzemelerindeki iyonların difüzyon direncinin ve elektrolitlerin iyonik direncinin bir kombinasyonundan üretilir (Shi vd., 2014). Burada araştırmacılar, elektroaktif malzemelerin nikel (Ni) köpük veya bakır (Cu) köpük gibi iletken yüzeyler üzerine doğrudan bırakılmasının ESR değerlerini en aza indirebileceğini ve daha yüksek güç yoğunluklarına yol açabileceğini bildirmektedir (Wang vd., 2012).

4.5. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Süperkapasitör performansı , hücre kapasitansı, seri direnç, enerji yoğunluğu, zaman ve çalışma voltajı gibi parametreler kullanılarak değerlendirilebilmektedir (Zhang ve Pan, 2015). Bu parametreleri değerlendirmek için birçok teknik kullanılmaktadır ve çeşitli değerlendirme yöntemleri ve uygulamalarındaki tutarsızlıklar, yeni süperkapasitör teknolojisinin ticari uygulamaya transferinde tutarsızlıklar ve engeller yaratmıştır. Genel olarak, süperkapasitör performansını değerlendirmek için üç teknik kullanılır. Bu üç tekniğin temel amacı, enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal özelliklerini farklı açılardan değerlendirmektir. Örneğin, döngüsel voltametride (CV), akım sabit tarama hızı ve potansiyel kullanılarak ölçülürken, galvanostatik şarj/deşarj (GCD) akım yoğunluğunu ve sabit potansiyeli kullanır ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) empedans veya kapasitans kullanır. Süperkapasitörlerde GCD, elektrokimyasal davranışı değerlendirmek için en güvenilir parametredir (Raza vd., 2018).

4.5.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, yalnızca elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzde meydana gelen redoks reaksiyonlarının kinetik mekanizmalarını araştırmak için değil, aynı zamanda iletkenlik, yük aktarma özellikleri gibi elektrot malzemelerinin performansını sınırlayan parametreleri belirlemek için de kullanılır (Baig vd., 2021; Chang ve Park,2010). Süperkapasitör davranışını faz açıları ve frekansları arasında doğrulamak ve süper kapasitör empedansının hayali ve gerçek kısımlarını tek bir karmaşık düzlemde göstermek için bir Nyquist grafiği kullanılır (Nechache vd., 2014; Huang vd., 2011; Ateş 2011). Bir Nyquist grafiği üç bölümden oluşur. Yüksek frekans

bölgesinde, genellikle arayüzün direncini, yani hem aktif malzemelerin hem de elektrolitin iletkenliğini ima eden empedansları temsil eden bir yarım daire gözlenir (10^4 Hz'den büyük). Yüksek ile orta frekans bölgesinde (10^4 Hz ile 1 Hz), yarım dairenin çapı sözde yük veya yük transfer direncini (elektrodun gözenekli doğasıyla ilgili) gösterir. Düşük frekanslı bölge kapasitif davranışı belirten hayali eksen boyunca neredeyse dikey bir çizginin göründüğü (1 Hz'den az) kısımdır (Azad vd., 2020; Baig vd., 2020).

Teorik olarak, saf kapasitörler, Nyquist grafiğinin hayali eksenine paralel bir çizgi göstermelidir. Bununla birlikte, normalde çizim, Warburg difüzyonu ve ideal kapasitif iyon difüzyonu (psödokapasitans) arasındaki iyon difüzyon mekanizmalarına karşılık gelen, gerçek eksene 45° ile 90° arasında bir açıya sahip bir çizgi gösterir (Sun vd., 2010; Cui vd., 2009). Paralel hattan sapmanın iki nedeni olabilir: birincisi, elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonu yalancı kapasitans davranışına yol açar ve ikincisi, elektrot malzemeleri ve gözenek boyutu dağılımları nedeniyle aktif karbon sinyallerinin farklı penetrasyon derinliğine sahiptir (Liu vd., 2006; Song vd., 2000).

Bode grafiği, frekanslardaki artışla kapasitansın azaldığını ve süper kapasitörün yüksek frekans bölgesinde saf bir direnç olarak hareket ettiğini göstermektedir. Bu, yüksek frekanslarda elektrolit iyonlarının elektrot malzemelerinin mikro gözeneklerine yayılamayacağını gösterir. Başka bir deyişle, süper kapasitörlerin empedans özellikleri saf direnç (faz açısı 0°) ile saf kapasitör (faz açısı 90°) arasındadır (Nechache vd., 2014; Brousse vd., 2020)

4.5.2. Dönüşümlü voltametri

Döngüsel voltametri (CV), moleküler türlerin indirgeme ve oksidasyon işlemlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal tekniktir. CV ayrıca, katalizi içeren elektron transferiyle başlatılan kimyasal reaksiyonları incelemek için önemlidir (Elgrishi vd., 2018).

CV testi, iki elektrotlu sistemler için pozitif ve negatif elektrotlar arasında veya üç elektrotlu konfigürasyonlar için referans ve çalışma elektrotları arasında doğrusal olarak değiştirilmiş bir elektrik potansiyeli uygular. Uygulanan potansiyel, önceden tanımlanmış

iki potansiyel arasında doğrusal olarak ileri ve geri gider. Katodik ve anodik taramalar sırasındaki anlık akım, ilgili elektrokimyasal reaksiyonları karakterize etmek için kaydedilir. Veriler, akım (A) - potansiyel (V) veya bazen akım (A) veya potansiyel (V) - zaman (s) olarak çizilir (Bard vd., 2022).

Elektrot malzemelerinin kapasitif davranışını ve kararlılığını niteliksel olarak araştırmak için kullanılır. Süperkapasitör elektrokimyasal ölçümlerindeki CV testinin genel amacı, çok çeşitli tarama hızları ve döngü sayılarındaki değişikliklerle çalışma voltajı penceresini, tekrar üretilebilirliği ve kapasitans tutma analizlerini sözde niceliksel olarak belirlemektir. Elektrot malzemelerinin potansiyel penceresinin belirlenmesinde, CV genellikle, çift katmanlı tepkiler dışındaki reaksiyonların oluşumunu gösteren bir seviyeye akım artışını gözlemlemek için üst veya alt potansiyel limitlerinde sürekli değişim ile gerçekleştirilir. Ardından, CV döngü testleri için pozitif ve negatif elektrotların üst ve alt potansiyel limitleri, potansiyel pencerenin ortaya çıkan süperkapasitörlerin performansı ve kararlılığı üzerindeki etkilerini gözlemlemek için ayarlanabilir (Liu vd., 2019).

CV analizi, bir malzemenin kapasitans yapısını belirlemek için temel oluşturur. CV çiziminden, düşük tarama hızlarında iki ayrı tepe noktası gözlenirken, daha yüksek tarama hızlarında yalnızca bir tepe noktası görülebilir. Pik akım yoğunluğu ve tarama hızları, elektrot redoks kinetiklerinin belirlenmesinde önemlidir (Muzaffar vd., 2019)

CV analizi sonuçlarına göre kapasitans hesaplamasında kullanılan eşitlik aşağıda belirtilmiştir.

$$C_T = \frac{\text{CV eğrisi altında kalan mutlak alan}}{2 \times \text{Tarama hızı} \times \text{Çalışma potansiyel aralığı}}$$

$$C_T = \frac{\int I(V)dV}{2 \times r \times V_0}$$

C_T = Spesifik kapasitans (F g^{-1})

r = Tarama hızı (mV s^{-1})

V_0 = Çalışma potansiyel aralığı (V)

4.5.3. Galvanostatik şarj – deşarj

Süperkapasitörleri doğru akımda karakterize etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Süperkapasitör hücresi veya çalışan elektrot için bekleme süresi olan veya olmayan sabit bir akımda tekrar tekrar şarj ve deşarj döngüleri ile gerçekleştirilir. Bir galvanostatik şarj – deşarj (GCD) testinden güvenilir ve benzer bilgiler elde etmek için uygun bir sabit akım değeri seçmek çok önemlidir. GCD testleri, süperkapasitör hücreyi karakterize etmek için en uyarlanabilir ve kesin yöntem olarak kabul edilir. Bu yöntem aynı zamanda süper kapasitörlerin döngüsel kararlılıklarını araştırmak için uygun bir şekilde kullanılabilir. Ayrıca, üç elektrotlu bir sistem kullanılarak, aktif maddenin tersine çevrilebilirliği, kapasitansı ve potansiyel penceresi de GCD ile elde edilebilir (Safari ve Delacourt, 2010; Bala vd., 2012).

Genel olarak, çalışan elektrotlar önceden belirlenmiş potansiyellere kadar şarj edilir ve ardından performansı değerlendirmek için deşarj işlemi gözlenir. Şarj döngüleri sırasında, elektronlar elektrolit yoluyla pozitif elektrottan negatif elektrota akarken, deşarj reaksiyonu sırasında yön tersine çevrilir ve elektronlar anottan katoda doğru akar.

Tarama hızının bağımlılığına benzer şekilde, akım yoğunlukları da kapasitansları etkiler. Büyük akım yoğunlukları, malzemenin aktif bölgesinin kullanımının belirsiz olduğu ve elektrokimyasal kinetiğin sınırlı olduğu hızlı bir deşarja yol açar. Bunun yerine, son derece düşük akım yoğunlukları kaçak akımlara ve kendi kendine deşarja neden olur (Faraji ve Ani, 2015; Xiong vd., 2014; Guo ve Liu, 2019)

Malzeme/elektrolit stabilitesini binlerce döngü boyunca değerlendirmek için yaygın bir yöntemdir çünkü bu değerlendirme tekniği laboratuvar ölçeğinden endüstriyel uygulamaya genişletilebilir. Ayrıca çevrim verimliliği, verilen enerjinin belirli bir çevrim sırasında süperkapasitöre sağlanan enerjiye oranı olarak tanımlanır (Liu vd., 2019).

GCD analizi sonuçlarına göre kapasitans hesaplamasında kullanılan eşitlik aşağıda belirtilmiştir.

$$C_s = \frac{I\Delta t}{\mathrm{m}\Delta V}$$

C_s = Spesifik kapasitans (F g^{-1})

I = Deşarj akım (A)

Δt = Deşarj süresi (s)

m = Elektrottaki aktif madde kütlesi (g)

ΔV = Çalışma potansiyel aralığı (V)

4.6. Aktif Karbonların Süperkapasitör Elektrotlarındaki Görevi

Süper kapasitörlerdeki elektrot malzemeleri, kapasitans performansında hayati bir rol oynar (Vangari vd., 2013). Aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen dahil olmak üzere bu karbon bazlı malzemeler, yüksek yüzey alanları, yüksek gözeneklilik, düşük maliyetler ve çeşitli formlar (ör. tozlar, nanotüpler, aerojeller) gibi arzu edilen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Her biri cihazın performansını önemli ölçüde etkileyen benzersiz özelliklerini gösteren çok çeşitli EDLC malzemeleri bulunmaktadır. Elektrot malzemesinin seçimi, elektriksel özelliklerin belirlenmesinde esastır. Çift tabaka mekanizması nedeniyle yük depolama bir yüzey işlemidir ve bu nedenle elektrot malzemesinin yüzey özellikleri kapasitans üzerinde önemli bir etki yaratır. EDLC davranışı gösteren çeşitli malzemeler arasında karbon, yüksek yüzey alanı nedeniyle süper kapasitörlerin geliştirilmesinden bu yana kullanılmaktadır. Karbon, düşük maliyeti, bulunabilirliği ve nanotüpler gibi farklı üretim formlarında bulunabilmesi nedeniyle günümüzde bile en çok keşfedilen EDLC elektrot malzemesi olmaya devam ediyor. Karbonun aktifleştirilmiş karbon gibi aktif bir forma dönüştürülmesi gözenekliliği ve gözeneklerin elektrolite erişilebilirliğini etkiler. Gözenekler içindeki iyon hareketliliğinin, elektrolitik çözelti kütlesindeki iyon hareketliliğinden tamamen farklı olduğunu belirtmek önemlidir. Ancak gözenek boyutu, bir hücredeki genel iyon hareketliliği üzerinde önemli bir etki yaratır (Muzaffar vd., 2019).

Aktif karbon, mükemmel şarj – deşarj davranışı, yüksek yüzey alanı, nispeten düşük maliyeti, mükemmel kimyasal ve termal kararlılığı nedeniyle elektrokimyasal süperkapasitör elektrotlarında en yaygın kullanılan aktif malzemedir. Aktif karbonlar

genellikle yüzey alanını ve gözenek hacmini artırmak için fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon ile inert bir atmosferde karbonizasyon yoluyla çeşitli doğal veya sentetik karbon bakımından zengin organik ham maddelerden üretilir.

Aktif karbonların gözenek boyutu ve boyut dağılımı da yüksek voltajlı süperkapasitörlerin çalıştırılması için önemli bir faktördür. Gözeneklerin erişilebilirliği, iyon-çözücü etkileşimlerinin yanı sıra katyonların ve anyonların boyutu gibi organik elektrolitlerin özellikleriyle yakından ilgilidir (Liu vd., 2019).

Gözenekli karbonların gözenek boyutu dağılımı, büyük ölçüde karbon bazlı süper kapasitörlerin temel performans kriterlerini, yani güç ve enerji yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ve performansın frekansa bağımlılığını etkiler. Bu nedenle, şaşırtıcı olmayan bir şekilde, şu anda yüksek kapasitans ve düşük dirençli elektrotlar elde etmek için uygun gözenek boyutu dağılımına sahip karbon malzemelerin geliştirilmesine yönelik önemli araştırmalar devam etmektedir.

Karbonlar üzerinde yüzey gruplarının varlığı, karbon yüzeyinin elektrokimyasal ara yüzey durumunu ve bunun çift-katman özelliklerini değiştirir, örneğin ıslanabilirlik, sıfır yük noktası, iyonların adsorpsiyonu (kapasitans) ve kendi kendine deşarj özellikleri. Gözenekli karbonların yüzeyinde oksijenli türlerin varlığı genellikle kapasitanstaki (psödokapasitans) artışlarla bağlantılı olsa da bu artış genellikle geri dönüşü olmayan değişikliklere yol açar ve uzun süreli döngüden sonra, kapasitansta ilerleyici bir bozulma ve eşdeğer serilerde artışa neden olabilir(Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

4.7. Süperkapasitör Uygulama Alanları

Süperkapasitörün yüksek güç yoğunluğuna sahip uygulamalarda birçok avantajı vardır. Süperkapasitörler rüzgar türbinlerinde, mobil baz istasyonlarında, elektronik cihazlarda ve farklı endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Libich vd., 2018; Kuperman vd., 2012). Ayrıca kurşun-asit akülere üstünlükleri sayesinde elektrikli araçlar ve çeşitli güç elektroniği uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır (Schneuwly, 2009; Rawat ve Vadhera, 2019). Son yıllarda süperkapasitörler, kaynağı ve şebekeyi düzenlemek için yenilenebilir ve hibrit enerji depolama sistemlerinde voltaj kararlılığı için bir enerji

depolama cihazı olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2020). Süperkapasitörler, dalgalanan yüklere sahip uygulamalarda güç kaynağını stabilize edebilir (Joshi ve Sutrave, 2019). Enerji tüketimini ve CO_2 emisyonlarını azaltmak, tüm ulaşım sistemlerinin birincil zorluğudur ve frenleme enerjisi geri kazanımı her ikisini de azaltabilir. Her tür araçtaki birçok uygulama, enerjiyi hızlı bir şekilde depolayabilen ve iletebilen elemanlar gerektirir ve süperkapasitörler bu gereksinimleri karşılar. Bazı süperkapasitör uygulamaları arasında güç kaynağı, voltaj stabilizasyonu, mikro şebeke, yenilenebilir enerji depolama, enerji hasadı, sokak lambaları, tıbbi uygulamalar, askeri ve otomotiv uygulamaları ve enerji geri kazanımı vardır.

Hibrit elektrikli araçlar, elektrikli araç şarj istasyonları, elektrikli makineler ve diğer güç sistemleri gibi çok değişkenli yükler, şebekede akım dalgalanmalarına ve güç salınımlarına neden olur (Farhadi ve Mohammed, 2014 b; Mangaraj vd., 2016). Süperkapasitörler, bu problemlerin üstesinden gelmek için yük ve şebeke arasında bir arayüz olarak kullanılabilir (Farhadi ve Mohammed, 2014 a). Rüzgar enerjisi sistemleri, hava koşullarının neden olduğu dalgalı bir tedarik görevi görür. Süperkapasitörler, talep arttığında ve üretim geçici olarak azaldığında gücü enjekte etme talebini anında karşılayamayan, genellikle yenilenebilir enerjiyle çalışan mikro şebeke depolaması için kullanılabilir (Ghazanfari vd., 2012). Süperkapasitörler, geçici enerji depolama cihazları için uygun enerji toplama sistemleridir.

Hibrit süperkapasitörler, pillere dayalı navigasyon cihazlarında, sensörlerde ve iletişim cihazlarında da uygulanmaktadır. Radar sistemi, elektromanyetik darbe silahları, torpidolar vb. de uygun bir hibrit süperkapasitörler kurulumu kullanılarak çalıştırılabilir.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Guo vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada aktive edici ajan olarak alkali hidroksit kullanılarak pirinç kabuğundan hazırlanan gözenekli karbonların gözenekli yapısı ve elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı araştırılmıştır. NaOH aktivasyonu ile hazırlanan üç karbon numunesi, KOH aktivasyonu ile hazırlanan üç numune ve iki ticari karbon numunesi incelenmiştir. Karbonların gözenekliliği, 77 K'de azot adsorpsiyon izotermleri ile karakterize edilmiş ve çift katmanlı kapasitansı ölçmek için elektrokimyasal sabit akım döngüsü yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada karbonların özgül kapasitansının yüzey alanıyla doğrusal olarak değişmediği sonucuna varılmıştır. Ek olarak, çift katmanlı kapasitansın büyük ölçüde gözenekli yapıya ve fonksiyonel gruplara bağlı olduğu vurgulanmıştır. 750 °C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresinde NaOH ile hazırlanan gözenekli karbon kullanılarak 200 F g^{-1}'den büyük bir spesifik kapasitans elde edilmiştir. Bu çalışmada pirinç kabuğu ile hazırlanan tüm karbonlar, ticari sınıf karbonlardan (78 – 100 F g^{-1}) daha büyük çift tabaka kapasitansına (125 – 210 F g^{-1}) sahip olduğu bulunmuştur.

Wu vd. (2005) çalışmalarında, köknar odunu ve antep fıstığından buhar aktivasyonu ve KOH ile kimyasal aktivasyon yoluyla yaklaşık 1050 m^2 g^{-1} özgül yüzey alanına sahip dört çeşit aktif karbon üretilmiştir. KOH ile aktive olan karbonlar içindeki mezo gözeneklerin miktarı %9,2 ile %15,3 arasında değişirken, buharla aktive olan karbonlar için mezo gözeneklerin %33,3 – 49,5'i elde edilmiştir. Aktif karbonların gözenek yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ve hammaddelerinin yanı sıra pH ve destekleyici elektrolit de aktif karbonların kapasitif özelliklerini belirleyen önemli faktörler olarak bulunmuştur. Hem asidik hem de nötr ortamdaki mükemmel kapasite özellikleri ve buhar aktivasyonlu antep fıstığı kabuğundan türetilen aktif karbonlar için spesifik kapasitansın döngüsel voltametri (CV) tarama hızına zayıf bağımlılığı, süper kapasitörlerin uygulamasında umut verici potansiyellerini ortaya çıkardı. Öte yandan, KOH aktivasyonlu köknar ağacından türetilen aktif karbonlar, mükemmel tersinirlik ve yüksek özgül kapasitans (10 mV s^{-1}'de 180 F g^{-1}) nedeniyle H_2SO_4'te en iyi kapasitif performansı göstermiştir, ki bu açıkça spesifik yüzey alanları 1000 m^2 g^{-1}'e eşit/üzerinde olan aktif karbonların tipik değeri olan 100 F g^{-1}'den daha büyüktür.

Subramanian vd. (2007), karbon malzemeleri muz liflerinden, yüzey alanını ve bunların elektriksel çift katmanlı kapasitör elektrotları olarak elektrokimyasal performanslarını iyileştirmek amacıyla $ZnCl_2$ ve KOH gibi gözenek oluşturan maddelerle işlemden geçirilerek sentezlemiştir. Bu malzemelerin performansı ilk kez nötr bir elektrolit içinde incelenmiştir. Etkili gözenek oluşumlarından dolayı işlenmiş karbon malzemenin spesifik yüzey alanında önemli bir artış olmuştur. Hazırlanan karbon malzemelerin yapısal ve yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu ve N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları kullanılarak incelenmiştir. %10 $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş numunenin yüzey alanı 1097 m^2 g^{-1} olarak bulunmuştur. İşlem görmemiş ve pirojen ile muamele edilmiş karbonların elektrokimyasal özellikleri, döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj – deşarj çalışmaları kullanılarak değerlendirilmiş ve 1 M Na_2SO_4 nötr elektrolit içinde 74 F g^{-1}'e kadar yüksek özgül kapasitans, sabit akımla belirlenen %10 $ZnCl_2$ işlem görmüş karbon için elde edilmiştir. Sistem, 500 döngü için 500 mA g^{-1} yüksek akım yoğunluğunda ~%88 verimlilik ile mükemmel döngüsellik göstermiştir. Bu çalışmada, nötr elektrolit ortamdaki yüksek yüzey alanlı karbonun elektrokimyasal performansı önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir.

Elmouwahidi vd. (2012), argan tohumu kabuklarının KOH aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbonlar hazırlamıştır. En geniş yüzey alanına ve en gelişmiş gözenekliliğe sahip aktif karbon, oksijen ve azot işlevselliklerini sağlamak için yüzeysel olarak işlenmiştir. Yaklaşık 2100 m^2 g^{-1} yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılarak üç elektrotlu bir hücre ile gerçekleştirilmiştir. Oksijence zengin aktif karbon, yüzey karboksil gruplarının gözeneklere elektrolit difüzyonunu engellemesi nedeniyle en düşük kapasitansı (125 mA g^{-1}'de 259 F g^{-1}) ve en düşük kapasite tutmayı (1 A g^{-1}'de %52) göstermiştir. Tersine, N bakımından zengin aktif karbon, iyi geliştirilmiş mikro – mezo gözenekliliği ve N işlevselliklerinin sözde kapasite etkileri nedeniyle en yüksek tutmaya (1 A g^{-1}'de %93) sahip en yüksek kapasitansı (125 mA g^{-1}'de 355 F g^{-1}) göstermiştir. Bu kapasitans performansının, çok çeşitli aktif karbon öncüleri arasında olan diğer biyokütlelerden en yüksek değerlere sahip olduğu rapor edilmiştir.

Peng vd. (2013) çalışmalarında, Çin'deki en tipik beş çaydan gelen beş tür atık çay yaprağını aktif karbon hazırlamak için KOH aktivasyonu tercih etmiştir ve yüksek sıcaklıkta

karbonizasyon işlemi uygulamıştır. Elde edilen aktif karbonlar tipik amorf karakter göstermiş ve 2245 $m^2 g^{-1}$ ile 2841 $m^2 g^{-1}$ arasında değişen yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip gözenekli yapılar sergilemiştir. Elektro-aktif elektrot malzemeleri olarak, beş aktif karbon, sulu KOH elektrolitinde ideal kapasitif davranışlar sergilemiş ve maksimum özgül kapasitans 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 330 F g^{-1} olarak ölçülmüştür. Ayrıca, 2000 döngüden sonra %92'lik kapasitans korunarak mükemmel elektrokimyasal döngü kararlılığı sergilenmiştir.

Li vd. (2011), ayçiçeği tohum kabuğundan (SSS) iki farklı yöntem ile nano gözenekli karbonlar hazırlamış ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC) için elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır. Nano gözenekli karbonların yüzey alanı ve gözenek yapısı, N_2 adsorpsiyon tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, karbonların gözenek yapısının aktivasyon sıcaklığı ve KOH dozajı ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler, emdirme-aktivasyon işlemi ile yapılan karbonların, karbonizasyon-aktivasyon işlemi ile yapılan karbonlara göre daha iyi kapasitif davranışa ve yüksek drenaj akımında daha yüksek kapasitans tutma oranına sahip olduğunu göstermiştir. Daha da önemlisi, bu karbonların kapasite performansları, ticari mezo gözenekli karbonlardan ve ticari ahşap bazlı aktif karbondan çok daha iyidir, dolayısıyla ayçiçeği tohum kabuğundan EDLC için yüksek performanslı elektrot malzemesi hazırlamanın başarısını vurgulamıştır.

Kumangi vd. (2013), elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin elektrot malzemeleri olarak uygulama amacıyla pirinç kabuğu (RH) ve pancar şekeri (BS) karışımı kullanarak mikro ve mezo gözenekli aktif karbonlar elde etmişlerdir. RH ve BS karışımı, silika süzdürme işlemine ve ardından CO_2 aktivasyonuna tabi tutulan bir öncü oluşturmak için karbonize edilmiştir. Doğal bağıl nemde doğal olarak bulunan silika, mezo gözenekler için bir şablon olarak kullanıldı ve BS, mikro gözeneklerin ek gelişimi için kullanıldı. RH'den türetilen aktif karbonlar, elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin elektrot malzemeleri olarak uygulanmak amacıyla hazırlandı. 1357 $m^2 g^{-1}$ BET spesifik yüzey alanı, toplam 0,99 mL g^{-1} gözenek hacmi sergileyen ve %44,4'lük mezo gözenek hacim fraksiyonu, RH'den türetilen AC, hem sulu (1 M H_2SO_4) hem de organik (1 M TEMA·BF4/PC) elektrolitlerinde ölçümler tamamlanmıştır. 5 mV s^{-1}'lik bir tarama hızında üç elektrotlu bir hücre sistemi kullanılarak döngüsel voltametri aracılığıyla değerlendirilen spesifik kapasitans, sulu elektrolit için 106

F g^{-1} ve organik elektrolit için 114 F g^{-1} olarak kaydedilmiştir. Organik elektrolitte daha yüksek özgül kapasitans, RH'den türetilen aktif karbonlardan elde edilmiştir ve bu değer ticari aktif karbonlarda çok daha yüksektir. Hem sulu hem de organik elektrolitlerle iyi uyumluluk, iyi dengelenmiş mikro ve mezo gözenekliliğe atfedilmiştir. Mikro gözeneklilik ve mezo gözenekliliğin her iki elektrolitte aktif karbonların kapasitif performansı üzerindeki rolü de tartışılmıştır.

Hou vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, Leucaena leucocephala (Lam.) De Wit odunundan kombine kimyasal (KOH) ve fiziksel (CO_2) aktivasyon ile oldukça gözenekli aktif karbonlar elde etmiştir ve bu aktif karbonları kapasitif deiyonizasyon (CDI) için yüksek kaliteli karbonlu elektrotların üretilmesinde öncü olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon ve aktivasyon koşulları, karakterlerin ve aktif karbonların yapısını güçlü bir şekilde etkilemiştir. Aktif karbonların toplam yüzey alanı ve gözenek hacmi, artan KOH/kömür oranı ve aktivasyon süresi ile artmıştır. Aşırı gazlaşma, aktif karbonlarda önemli miktarda mezo gözenek oluşturmuştur. Ek olarak, aktif karbonların elektrokimyasal özellikleri ve CDI elektro-emici performansı değerlendirilmiş; döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri, tipik bir kapasitif davranış ve elektriksel çift tabaka oluşumu ortaya çıkararak gözenekli yapıdaki iyon elektrosorpsiyonunu doğrulamıştır. Yüksek yüzey alanına ve hem mezo gözeneklere hem de mikro gözeneklere sahip olan aktif karbon elektrot, gelişmiş kapasitör özellikleri ve yüksek elektrosorptif performans sergilemiştir. Atık L. Leucocephala'dan türetilen yüksek derecede gözenekli aktif karbonların uygun CDI elektrot malzemeleri olduğu kanıtlanmıştır.

Li vd. (2016), lignoselülozik biyokütle kaynaklarından tam olarak yararlanmak için, Amygdalus pedunculata kabuğunu, etanol üretimi ve aktif karbon hazırlanmasında kullanılmıştır. Maksimum etanol verimi 0,0158 g^{-1} ve maksimum BET yüzeyi 2059 m^2 g^{-1} olan aktif karbon elde edilmiştir. Ek olarak, gözenekli karbon sistematik olarak karakterize edilmiş ve 0,5 A g^{-1} akım yoğunluğunda 358,4 F g^{-1} yüksek özgül kapasitans sergileyen süper kapasitör için elektrot malzemesi olarak uygulanmıştır. 1000 döngüden sonra, kapasitör, 5 A g^{-1} akım yoğunluğunda %86,3 kapasitans tutma ile kararlı bir performans sergilemeye devam etmiştir. Amygdalus pedunculata kabuğunun biyoetanol ve yüksek performanslı süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak uygulanan aktif karbona

dönüştürülmesi, lignoselülozik biyokütlenin kapsamlı kullanımı için önemli potansiyeller sunmuştur.

Fu vd. (2019) çalışmalarında, yaygın bir deniz ürünü atığı olarak yengeci, gözenekli karbon materyalleri sentezlemek için biyokütle karbon kaynağı olarak değerlendirmiş ve süperkapasitör elektrot materyalleri olarak kullanmıştır. Çok hiyerarşik gözenekli yapı, yeni bir üç aşamalı yöntemle elde edilmiştir. Yengeçten türetilen karbon, 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 320,4 F g^{-1} özgül kapasite sergilemiş ve 1 A g^{-1}'de %91,3 tutma ile 20000 döngü üzerinde etkileyici döngü stabilitesi göstermiştir. Ek olarak, yengeçten türetilen karbon, gelişmiş bir hibrit süper kapasitör geliştirmek için tipik bir sözde kapasitif aktif malzeme olan $CoFe_2O_4$ ile birleştirilmiştir. Sonuçlar, $CoFe_2O_4$'ün yengeçten türetilmiş karbona oranının kompozitlerin kapasite performanslarını etkilediğini göstermiştir. Optimal örnek 1 A g^{-1}'de 701,8 F g^{-1} gibi yüksek bir özgül kapasitans vermiştir. Dahası, %90,9 kapasite koruma ile 10000 döngü üzerinde mükemmel döngü performansı sergilemiştir. Bu tür yeşil ve yüksek performanslı hibrit elektrotlar, enerji depolama uygulamalarında büyük potansiyel gösteren "atıktan hazineye" ilkesine uygun görülmüştür.

Zhang vd. (2019) yaptıkları çalışmada gözenekli karbonlar hazırlamak için Xanthoceras sorbifolium kabuklarını seçmiştir. Biyokömür, önce tohum katlarının kuru damıtılmasıyla hazırlanmış ve daha sonra KOH aktivasyonu ile gözenekli karbona dönüştürülmüştür. Aktivasyon için optimize edilmiş koşul, 750 °C'lik aktivasyon sıcaklığı ve biyokömürün aktivatöre oranı 1:3'tür. Örnekleri karakterize etmek için HRTEM, X-ışını kırınımı ve Brunauer – Emmett – Teller yöntemleri kullanılmıştır. Optimum koşul altında hazırlanan gözenekli karbon, 2148 m^2 g^{-1} özgül yüzey alanına sahiptir ve büyük miktarda mikro gözenekleri yaklaşık 0,5 nm – 2 nm arasında kapalı ve düzenli olarak dağıtılmış ve belirli sayıda gözeneklidir (toplam özgül yüzey alanının ~ %12'si). Gözenekli karbonun özgül kapasitansı, orta hız kapasitesi (10 A g^{-1}'de 259 F g^{-1}) ve iyi döngü kararlılığı (%90,7 kapasitans tutma) ile 0,5 A g^{-1} akım yoğunluğunda 421 F g^{-1} kadar yüksektir. 10 A g^{-1}'de 5000 döngüden sonra), süper kapasitörlerin geliştirilmesi için ideal malzemelerden biri olduğunu göstermiştir. Bu malzemeye dayalı simetrik süper kapasitör de gerçek kapasitans özelliklerini doğrulamak için monte edilmiş ve test edilmiştir. Simetrik süper kapasitörün özgül kapasitansı 0,5 A g^{-1}'de 276 F g^{-1}'dir ve akım yoğunluğu 10 A g^{-1}'ye yükseltildiğinde 50 F g^{-1} elde edilmiştir. 10 A g^{-1} akım yoğunluğu altında, kapasitans sadece 5000 döngü

sirkülasyondan sonra biraz azalmış ve tutma oranı %86'ya ulaşmıştır, bu malzemenin pratik uygulama potansiyelini gösterilmiştir.

Vinayagam vd. (2020) yaptıkları çalışmada, simetrik süper kapasitörlerin üretimi için iki farklı biyokütle kaynağı Syzygium cumini meyve kabukları (SCFS) ve Chrysopogon zizanioides kökleri (CZR) kullanarak fiziksel aktivasyon yöntemiyle ilk kez gözenekli aktif karbon üretmenin kolay ve uygun maliyetli bir yöntemini rapor etmişlerdir. Ortaya çıkan biyokütle aktif karbon bazlı elektrot malzemeleri, yüksek spesifik kapasitanslar ve dikkate değer tersinirlik dahil olmak üzere 6 M KOH elektrolitinde mükemmel EDLC davranışı göstermiştir. Biyokütleden türetilmiş aktif karbon malzemeleri iki aşamalı bir sentez yoluyla elde edilmiştir: (i) N_2 atmosferinde 700 °C'de karbonizasyon (ii) N_2 atmosferinde 700 °C'de CO_2 aktivasyonu. CO_2 aktivasyonu ile karbon üzerinde yüksek yüzey alanı ve düzensiz mikro gözeneklerin oluşumu, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve FE-SEM teknikleri ile belirlenmiştir. SCFS-AC ve CZR-AC, üç elektrotlu konfigürasyonda gelişmiş elektrokimyasal performanslar sergilemiştir ve iyi kapasitans tutma ile yüksek spesifik kapasitanslarını göstermiştir. Bu biyokütleden temelli aktif karbon bazlı simetrik süper kapasitörler, 5000 döngü üzerinde olağanüstü bir döngü kararlılığı ile 200 W kg^{-1} güç yoğunluğunda maksimum 27,22 W sa kg^{-1} ve 16,72 W sa kg^{-1} enerji yoğunluğu sağlamıştır. Bu çalışma, enerji depolama uygulamaları için biyokütle bazlı aktif karbon gözenekliliği kontrol etmek için çevre açısından güvenli ve yenilikçi bir yaklaşım sunmuştur.

Cheng vd. (2021) çalışmalarında pamuk sapı (CS) kullanarak, süper kapasitörlerdeki elektrot maddeleri için kullanılan aktifleştirilmiş karbonları sentezlemek için tek adımlı ve iki adımlı aktivasyon işlemini arka arkaya uygulamıştır. Sonuçlar, 600 °C'de tek aşamalı aktivasyon işlemiyle üretilen aktif karbonun, iki aşamalı aktivasyon sürecinden yüksek oranda mezo gözenek hacmi (%97) ile mükemmel spesifik yüzey alanı (1342,93 m^2 g^{-1}) gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, tek adımlı etkinleştirme işlemi yoluyla 600 °C'lik sıcaklıkta üretilen aktif karbonda 338 F g^{-1}'lık büyük bir spesifik kapasitans gözlenmiştir. Biyokütleden türetilen aktif karbonlar, biyokütle türevi aktif karbonlardan elde edilenlerden genel olarak daha iyi bir elektrokimya karakteristiği sunmuş ve biyokütleden türetilen aktif karbonun elektrokimyasal performanslarının biyokömürden elde edilenlerden daha iyi olduğunu düşündürmüştür. Veriler, bu şekilde hazırlanan aktif karbonların gelişmiş enerji depolaması için gelecek vaat eden malzemeler olduğunu kanıtlamıştır.

Borghei vd. (2021), yaptıkları çalışmada, atık su ve enerji depolama ekipmanından metilen mavisi adsorpsiyonunda uygulanabilen nano gözenekli bir aktif karbon üretmek için pahalı olmayan, yenilenebilir ve biyokütle kaynağı olarak meşe ağacı kullanmışlardır. KOH ile infüzyondan sonra aktif karbon sentezi için 450, 550, 650 ve 750 °C sıcaklık aralığında fırın aktivasyonu kullanılmıştır. Sentezlenen aktif karbon, azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve fourier-transform kızılötesi spektroskopisi gibi farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, sıcaklığın aktif karbon verimliliği üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Spesifik yüzey ve gözenek hacimleri sıcaklığın yükselmesiyle 650 °C'ye kadar artmış, ancak daha sonra azalmıştır. Gözenek hacminin mezo gözenekli ve mikro gözenekli yapıdan oluştuğu görülmüştür. En yüksek yüzey alanı (2896 m^2 g^{-1}) ve gözenek hacmi (1.554 cm^3 g^{-1}) 650 °C'de hazırlanan numuneden elde edilmiştir. Freundlich izoterm modeli, sentezlenmiş aktif karbon tarafından metilen mavisi adsorpsiyon izotermi için uygundur. Metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24 mg g^{-1} olarak elde edilmiştir. Sentezlenen aktif karbon, 1 M H_2SO_4 elektrolitinde elektrot (1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 551 F g^{-1}) olarak kullanıldığında en yüksek özgül kapasitansı sergilemiştir.

Su vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, hiyerarşik gözenekli yapılara sahip sünger türevli aktif karbon (SAC-x) KOH kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış ve süper kapasitörler için elektrot malzemeleri olarak kullanılmıştır. Gözenek boyutunun KOH miktarının değiştirilmesi ile kolayca kontrol edilebilir olduğu belirlenmiştir. Optimize edilmiş malzeme (SAC-4), 6 M KOH elektrolit kullanan üç elektrotlu sistemde 1 A g^{-1}'de 309,6 F g^{-1}'lik yüksek bir özgül kapasitans sergilemiştir. Daha da önemlisi, SAC-4'e dayalı monte edilmiş simetrik süper kapasitör, 16,1 Wh kg^{-1}'lik yüksek bir enerji yoğunluğu sergiler. 1 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak ölçüm alındığında 160 W kg^{-1} güç yoğunluğundadır. Bu dikkate değer sonuçlar, SAC-x'in yüksek spesifik yüzey alanları, uygun gözenekli yapıları nedeniyle yüksek performanslı süper kapasitör uygulamaları için heyecan verici ticari potansiyelini göstermektedir.

Dhakal vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada, üç boyutlu (3D) gözenekli karbon, doğal nilüfer (Nelumbo nucifera) kaliksinin tek adımlı hazırlanmıştır. 798 m^2 g^{-1}'lik bir spesifik yüzey alanına sahip, hazırlandığı gibi 3D-lotus kaliksinden türetilmiş aktif karbon

(3D-LCAC) elektrotu, 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 223 F g^{-1} değerinde bir özgül kapasitans sonucu sağlamıştır. KOH elektrolitinde 50000 şarj – deşarj döngüsünden sonra bile ilk kapasitansının %97'sini koruyan olağanüstü yüksek döngü kararlılığı ile aynı zamanda, ticari aktif karbondan yaklaşık 3 kat daha yüksek üstün hız yeteneği göstermiştir. 3D-LCAC elektrodunun simetrik bir süper kapasitör cihazındaki elektrokimyasal performansı, sulu (6 M KOH, 1 M Na_2SO_4) ve iyonik sıvı elektrolitlerinde ölçülmüştür. İyonik sıvı elektrolit destekli 3D-LCAC simetrik süper kapasitör cihazı, benzer elektrokimyasal koşullar altında sulu elektrolitlerden on kat daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamıştır. Genel olarak, yenilenebilir ve sürdürülebilir biyoatıktan elde edilen 3D-LCAC, pratik süper kapasitör uygulamalarında yüksek performanslı elektrot malzemeleri için iyi bir aday seçilmiştir.

Selvaraj vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada, yenilenebilir enerji depolama sistemleri için yenilenebilir atık çubukları/odunları çevre dostu gözenekli aktif karbona dönüştürülmüştür. Kimyasal aktivasyon yöntemleriyle sentezlenen gözenekli aktif karbonun elektrokimyasal davranışları, süper kapasitör uygulaması için 6 M KOH elektrolitinde incelenmiştir. Aktivasyon ve piroliz işlemleri, sadece aktif karbonun mikro yapısını kontrol etmede değil, aynı zamanda grafitleşme ve gözeneklilik derecesini iyileştirmede de hayati bir rol oynamıştır. 800 °C (AC-800) piroliz sıcaklığında işlenen aktif karbon, en büyük gözenek hacmi 0,75 cm^3 g^{-1} ve en yüksek spesifik yüzey alanı 973 m^2 g^{-1} ile hiyerarşik gözenekli bir yapı göstermiştir. AC-800 elektrodu, 0,5 A g^{-1} akım yoğunluğunda 408 F g^1'lik iyi bir kapasitif performansa sahiptir ve mükemmel elektrokimyasal kararlılığın yanı sıra üstün hız karakteristiğine sahiptir. İki elektrotlu simetrik cihaz nötr sulu elektrolitte 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 133 F g^{-1} özgül kapasitans ve genişletilmiş bir potansiyel penceresi nedeniyle 20,6 Wh kg^{-1} yüksek enerji yoğunluğu ile mükemmelleşmiştir. Atık huş ağacı (dondurma çubukları), süper kapasitörlerin imalatı için umut verici düşük maliyetli bir öncü olarak kullanılabilmiştir.

Jain vd. (2021), aktif karbonlar, ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılan elektrot malzemelerinden biridir. Burada, süperkapasitörler de elektrot malzemesi olarak kullanılan yerli Avrupa yaprak döken ağaçlar, Birch, Fagaceae ve Carpinus betulus'un (yaygın olarak Avrupa gürgeni olarak bilinir) karışımından bir aktif karbon üretimi olmuştur. Morfolojik ve yapısal karakterizasyondan, hazırlanan numunenin iyi gözenekliliğe ve yaklaşık 614 m^2 g^{-1}'lik yüksek spesifik yüzey alanına sahip arzu edilen bir

karbon olduğunu gözlemlenmiştir. Sentezlenen malzemenin elektrokimyasal özellikleri, 1 M H_2SO_4'te üç elektrot konfigürasyonu ile değerlendirilmiştir. Karbon malzemenin 0,25 A g^{-1} akım yoğunluğunda 24 F g^{-1}'lik bir özgül kapasitans sağladığı ve 10000'den fazla ardışık şarj/deşarj döngüsünün mükemmel döngü kararlılığın da bulunmuştur. Bu nedenle, çalışmalarında biyokütleden türetilen karbonun kolay sentezini ve bunun süperkapasitör uygulamaları için çok yönlü bir elektrot malzemesi olarak uygulanmasını göstermiştir.

Ahmed vd. (2019), çalışmada yüksek yüzey alanlı aktif karbonları sentezlemek için Butnea monsperma çiçek polenleri (BMP'ler) kullanılmıştır. Aktif karbonlar, $ZnCl_2$ emdirme oranı değiştirilerek tek adımlı termal aktivasyon işlemi kullanılarak hazırlanmıştır. Uygun gözeneklilik parametrelerini ve daha iyi elektrokimyasal performansı sağlamak için optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyon, toplam gözenek hacmi (~0,77 $cm^3\,g^{-1}$) ve spesifik yüzey alanı (~1422 $m^2\,g^{-1}$) gibi büyük değerler elde etmeyi başarmıştır. Optimize edilmiş aktif karbonların elektrokimyasal özellikleri, sulu ve iyonik sıvı bazlı elektrolitte karşılaştırılmıştır. Sulu elektrolit içinde aktif karbon elektrot kapasitans değerinin büyük olduğu gözlemlenmiştir (~130 F g^{-1}). İyonik sıvı bazlı elektrolitte büyük miktarlarda özgül enerji (~42 Wh kg^{-1}) ve özgül güç (~19 kW kg^{-1}) gözlemlenmiştir. Ayrıca, aktif karbonun ~%99'dan fazla (10000'den fazla döngü için) kapasitans tutma sağladığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, sentezlenen aktif karbonun enerji depolama cihazları için karlı olduğunu kanıtlamışlardır.

Adinaveen vd. (2015) tarafından yürütülen çalışmada, yüksek performanslı süper kapasitör elektrotlarının hazırlanması için atık biyokütle pirinç samanını termokimyasal olarak gözenekli karbona (PC) dönüştürmek için iki aşamalı bir işlem ve fosforik asit kullanılmıştır. PC'nin morfolojik ve kimyasal özellikleri, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, yüzey alanı ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) nitrojen adsorpsiyon yöntemi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile gözeneklilik analizleri incelenmiştir. Modifikasyon işlemi, PC'nin spesifik yüzey alanında ve gözenek boyutunda artışa yol açmaktadır. Oda sıcaklığında belirlenen numunelerin doğru akım iletkenliğinin $16{,}1\times10^{-5}$'ten $10{,}16\times10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$'e yükseldiği bulunmuştur. Numuneler, 56 – 112 F g^{-1} aralığında spesifik kapasitans ile iyi elektrokimyasal özellik göstermiştir. Karbonizasyon sıcaklığının, gözenekli karbonların yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin evriminde çok önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Belirli bir büyük tersine çevrilebilir kapasite

gösteren bu gözenekli karbonların, yüksek oranlı ve yüksek performanslı süper kapasitörler için umut verici elektrot malzemeleri olduğu kanıtlanmıştır.

Zhang vd. (2018), bambudan karbonizasyon ve aktivasyonla üretilen aktif biyokütle karbonları (ABC), yüksek spesifik yüzey alanlarına ve gözenekli yapılara sahiptir. Aktif karbonunun spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu, aktivasyon sıcaklığının 700 ila 1000 °C arasında ayarlanmasıyla kontrol edilmiştir. 900 °C'de aktifleştirilen karbon malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanı (2221,1 $m^2 g^{-1}$), en yüksek kapasitans (3 M KOH sulu elektrolitte 0,5 A g^{-1}'de 293 F g^{-1}) ile optimal bir gözenekli yapıya ve mükemmel hız kabiliyeti (20 A g^{-1}'de 193,8 F g^{-1}) sahip olduğu belirlenmiştir. Simetrik süper kapasitörler optimum elektrotlardan yapılmış, 63 W kg^{-1} (105 W L^{-1}) güç yoğunluğunda 10,9 Wh kg^{-1} (18,2 Wh L^{-1}) değerinde yüksek bir enerji yoğunluğu ve 10000 döngüde %91,8'lik olağanüstü kapasitans tutma sergilemiştir. Mezo gözenekli ABC'lerin yüksek elektrokimyasal performansı, daha fazla optimizasyon ile enerji depolama uygulamaları için oldukça umut verici olduklarını göstermektedir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu yüksek lisans çalışması boyunca gerçekleştirilen analizler iki ana grupta toplanabilir. Bunlardan ilk grup elektrot malzemesi yapımında kullanılacak aktif karbon ve manyetik aktif karbonların üretilmesidir. Burada biyokütle olarak limon kabukları seçilmiştir. Limon kabuklarından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon ve manyetik aktif karbon üretilmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon ve manyetik aktif karbonlar elektrot malzemesinin hazırlanmasında kullanılmıştır. İkinci grup ise hazırlanan aktif karbonların yüzeylerinde çeşitli kimyasal karakterizasyonları ile hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizler ile karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesidir.

6.1. Analizlerde Kullanılan Malzemeler

Aktif karbon ve manyetik aktif karbon üretiminde $ZnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$ ve C_2H_5OH Sigma Aldrich'den, H_3PO_4 Isolab Chemicals'dan temin edilmiştir.

Elektrot malzemesi hazırlamasında kullanılan kimyasallar polivinilidin florür (PVDF), politetrafloroetilen (PTFE), asetilen siyahı, karbon siyahı Nanografi Nano Technology'den alınmıştır. Çözücü olarak kullanılan NMP (N-Metil-2-Pirolidon) ise Fisher'den temin edilmiştir.

6.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Aktif karbonun üretimi için kullanılacak olan limon kabukları ilk olarak etüv yardımıyla kurutulmuştur. Daha sonra Retsch marka SM 100 değirmeni yardımıyla ile öğütülmüştür. Biyokütlenin elek analizi için Retsch marka Woven Wire Mesh Sieves test elekleri kullanılmıştır. Aktif karbon ve manyetik aktif karbonun üretim proseslerinin ilk aşaması olan karbonizasyon işlemi için Carbolite marka TZF 12/75/700 tüp fırın kullanımı uygun görülmüştür. Aktif karbon üretim aşamalardan aktivasyon sonrasında ürün kurutma için Binder marka etüv tercih edilmiştir. Elektrot üretimi için vakumlu desikatör ve Nuve marka Ev 018 vakumlu etüv kullanılması tercih edilmiştir. Limon kabuğundan kimyasal

aktivasyonla üretilen aktif karbon ve manyetik aktif karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımları ve ortalama gözenek çapı Autosorb 1C ile adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri elde edilerek belirlenmiştir. Aynı zamanda fonksiyonel grup karakterizasyonu için Bruker Tenor 27 FT-IR cihazı tercih edilmiştir. Hammadde ve aktif karbonların yüzey morfolojileri hakkında bilgi almak adına yapılan analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde mevcut cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm elektrokimyasal ölçümlerde Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır.

6.3. Limon Kabuğunun Hazırlanması

Aktif karbon ve manyetik aktif karbon üretimi için limon kabuğu tercih edilmiştir. Limon kabukları, Eskişehir'de bulunan Yardımcı Tarım Ürünleri fabrikasından temin edilmiştir. Retsch marka değirmende 1 mm'den daha küçük boyutta toz halinde öğütülmüştür. Öğütülen limon kabuklarının yine Retsch marka eleklerde elek analizi yapılmıştır ve aktif karbon üretimi için 0,4 < Dp < 0,6 mm gözenek boyutu kullanılması tercih edilmiştir.



Şekil 6.1. Limon kabuğunun elek analizi a) Retsch marka Woven Wire Mesh Sieves test elekleri b) elek analizi sonucunda oluşan limon kabukları c) çalışılan tanecik boyutu.

6.4. Limon Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi

Bu çalışmada, aktif karbon üretimi için kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılması tercih edilmiştir. Limon kabuklarından aktif karbon üretimi için aktivasyon ajanı olarak $H_3PO_4/ZnCl_2$ kullanılması tercih edilmiştir. 1:1, 2:1, 3:1 emdirme oranlarında (aktivasyon ajanı/limon kabuğu) kimyasal aktivasyon yapılmıştır. Bir miktar tartılan limon kabuğunun 1, 2 ve 3 katı olacak şekilde $H_3PO_4/ZnCl_2$ distile suda çözdürülmüştür ve limon kabuğu ve kimyasal madde geri soğutucu altında 70 °C – 80 °C'de manyetik karıştırıcıda 5 saat karıştırılmıştır. Emdirme işlemi bittikten sonra numuneler 24 saat boyunca süzülmeye bırakılmıştır. Numunelerin süzülmesinin ardından numuneler 60 °C – 70 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Böylelikle etüvde kurutulan numuneler karbonizasyon için hazır hale getirilmiştir. Şekil 6.2'de emdirme ve süzdürme işlemlerinin görselleri gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Aktif karbonun aktivasyon işlemi a) kimyasal ajan ile emdirme işlemi yapılan limon kabukları b)emdirme işlemi sonrasında yapılan süzdürme işlemi yapılan limon kabukları.

Kimyasal aktivasyon ile oluşan hammaddeler dikey tüp fırında karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Reaktör 10 °C/dk ısıtma hızında 400 – 600 mL/dk azot akış hızında istenilen sıcaklığa kadar (400 – 500 – 600 °C) ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Bir saat sonunda azot gazı altında soğutulmaya bırakılmıştır. Şekil 6.3'te kullanılan karbonizasyon cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 6.3. Carbolite TZF 12/75/700 tüp fırın.

Karbonizasyon işlemi sonrasında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile üretilen aktif karbonların oda sıcaklığına (25°C) gelmesi beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen numuneler pH değeri nötral olana kadar sıcak distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan numuneler kuruması için etüve konmuş, yaklaşık 12 saat kadar etüvde tutulmuştur. Kurutulmuş numuneler nem kapmaması için kapalı numune kaplarına konmuştur. $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yapılan numuneler karbonizasyon işlemi sonrasında 1 – 1,5 saat kadar 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra pH değeri nötral olana kadar sıcak distile su ile yıkanmıştır ve kuruması için etüve konulmuştur. Şekil 6.4'te aktif karbon üretim şeması gösterilmiştir. Çizelge 6.1'de kimyasal karbonizasyon sonrası ve yıkama yapıldıktan sonraki aktif karbon miktarları verilmiştir.



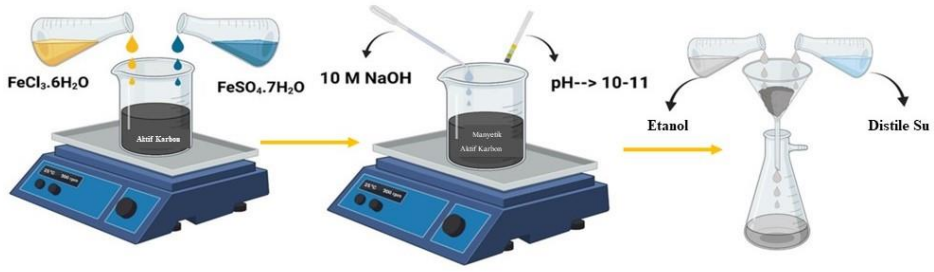
Şekil 6.4. Aktif karbon üretim şeması.

Çizelge 6.1. Karbonizasyon sonrası ve yıkama yapıldıktan sonraki aktif karbon miktarları.

Kimyasal Aktivasyon Ajanı	Emdirme Oranı	Emdirme Sonrası Ağırlık (g)	Karbonizasyon Sonrası Ağırlık (g)			Yıkama+Etüv Sonrası Ağırlık (g)		
			400°C	500°C	600°C	400°C	500°C	600°C
$ZnCl_2$	1:1	44,14	6,36	5,19	2,84	1,93	1,74	1,63
	2:1	79,37	7,38	6,02	2,90	1,26	1,09	1,01
	3:1	87,20	7,98	6,50	3,17	0,89	0,83	0,79
H_3PO_4	1:1	28,99	5,83	5,13	4,83	2,68	2,37	2,69
	2:1	43,72	7,36	5,00	4,50	1,67	1,43	1,67
	3:1	53,01	7,64	6,15	4,14	1,30	1,18	1,07

6.5. Manyetik Aktif Karbon Üretimi

Manyetik aktif karbon üretimi için 10 gram aktif karbon örneği 100 mL distile su içerisine konulup karıştırılmıştır. İki ayrı Fe çözeltileri hazırlanmıştır, 260 mL'sinde 3,6 gram $Fe_3SO_4.7H_2O$ içeren Fe (III) çözeltisi ile 30 mL'sinde 4 gram $FeSO_4.7H_2O$ içeren Fe (II) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu iki çözeltinin karıştırılmasıyla Fe (II) ve Fe(III) içerikli bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu çözelti hazırlanan aktif karbon karışımının içerisine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 10 M NaOH çözeltisi karışımın pH'ı 10 – 11 arasında olacak şekilde damla damla ilave edilmiştir. İstenilen pH değerine ulaşıldığında, karışım oda sıcaklığında 60 dakika daha karıştırılarak 24 saat süre yaşlandırılmıştır. 24 saatlik sürenin sonunda karışım süzülerek, distile su ile defalarca yıkanmıştır. Daha sonra etanol ile yıkanıp etüvde 24 saat boyunca 50 °C – 55 °C'de kurutulmuştur. Şekil 6.5'te manyetik aktif karbon üretim şeması gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Manyetik aktif karbon üretim şeması.

6.6. Limon Kabuğunun Karakterizasyonu

Aktif karbon ve manyetik aktif karbon üretimi için biyokütle olarak limon kabuğunun fiziksel özellikleri, yapısal özellikleri, nem tayini, kül tayini, uçucu madde tayini, yağ analizi, SEM analizi, FTIR analizi, XRD analizi yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

6.6.1. Nem tayini

Nem tayini için kullanılan saat camları sabit tartıma getirilmiştir. Analiz için kullanılacak limon kabukları 5 gram tartılarak sabit tartıma getirilen saat camlarına alınmıştır. 105 °C'ye getirilen etüvde iki tartım arasındaki fark eşit oluncaya kadar 2 saat ara ile desikatörde soğutularak tartımları alınmıştır. Örneklerin % nem içeriği eşitlik 6.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Nem } (\%) = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1}\right] \times 100 \qquad (6.1)$$

Bu denklemdeki g_1 ve g_2 değerleri;

g_1: Numunenin ilk ağırlığı (gram)

g_2: Numunenin etüvde kaldıktan sonraki ağırlığı (gram), şeklindedir.

6.6.2. Kül tayini

İlk adım olarak kullanacağımız kroze 600 °C sıcaklıkta kül fırınında sabit tartıma getirilmiştir. Parçacık boyutu 0,2 mm'den büyük olan numune seçilmiştir ve 2 gram tartılmıştır. Tartılan numune sabit tartıma getirilen krozeye alınmıştır. Hata payı olmaması için numene ile kroze birlikte tekrar tartılmıştır. Numune konulan kroze 103±2 °C'ye getirilen etüvde 1 saat kurutulmuştur. 1 saat sonunda krozenin kapağı kapatılarak desikatörde soğutulmuştur. İki tartım arasında fark 0,1 mg olana kadar tartım işlemi devam etmiştir. Tartım işlemi tekrarlanırken numunenin nem kapmaması için özen gösterilmiştir. Kuru örneğin ağırlığı hesaplandıktan sonra krozenin kapağı açık halde kül fırınında 600 °C'de tamamen yakılmıştır. Hammaddenin alev almaması için fırının sıcaklığı yavaş yavaş 600 °C'ye getirilmiştir. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınmıştır. Desikatörde soğutulduktan sonra belli aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg olana kadar tartım işlemi tekrarlanmıştır. Kütlece % kül miktarı eşitlik 6.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = \left[\frac{g_1}{g_2}\right] \times 100 \quad (6.2)$$

Bu denklemdeki g_1 ve g_2 değerleri;

g_1: Kül kütlesi (gram)

g_2: Fırındaki kuru numunenin kütlesi (gram), şeklindedir.

6.6.3. Uçucu madde tayini

Kurutulmuş hammaddeden 1 gram tartılır, sabit tartıma getirilen krozenin içine konulmuştur. Kroze kapağı kapalı halde 950±10 °C'deki kül fırınına konulmuştur. Burada hammaddenin yanmamasına dikkat edilmiş ve kül fırınında 7 dakika kadar bekletilmiştir. Kül fırınından alınan kroze nem kapmamasına dikkat edilerek desikatör içerisinde soğutulmuştur. Uçucu madde miktarı (%) olarak eşitlik 6.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu Madde (\%)} = \frac{[g_1 - g_2]}{g_1} \times 100 - \text{M} \quad (6.3)$$

Bu denklemdeki g_1, g_2 ve M değerleri;

g_1: Hammaddenin ağırlığı (gram)

g_2: Hammaddenin kül fırınından sonraki ağırlığı (gram)

M: Hammaddenin % nem içeriği, şeklindedir.

6.6.4. Sabit karbon tayini

Nem tayini, kül tayini ve uçucu madde miktarı tayini sonuçlarının toplamı 100'den çıkarılarak sabit karbon miktarı hesaplanmıştır. Sabit karbon miktarı eşitlik 6.4'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit Karbon} = 100 - [\text{N} + \text{K} + \text{U}] \quad (6.4)$$

Bu denklemdeki N, M ve U değerleri;

N: Kullanılan hammaddenin nem yüzdesi

K: Kullanılan hammaddenin kül yüzdesi

U: Kullanılan hammaddenin uçucu madde yüzdesi, şeklindedir.

6.6.5. Yağ analizi

Yağ miktarı tayini yapılırken Soxhlet özütleme cihazı kullanılmıştır. Soxhlet özütleme cihazı üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar; çözücü haznesi görevi yapan balon, özütleme işleminin gerçekleştiği özütleme haznesi ve geri soğutucudur. Yağ miktarı tayini öğütülmüş hammaddenin organik çözücülerde özütlenmesi esasına dayanan bir analizdir. Analizden önce hammaddenin nem tayini yapılmalıdır. Yüzde olarak nem miktarı bilinen hammaddeden 20 gram tartılarak kartuşa konur. Kartuşun üst kısmı pamuk yardımıyla kapatılır. Kartuş 250 mL'lik Soxhlet cihazının haznesine yerleştirilir. Cam balonun içerisine 10 adet kaynama taşı konur ve tartımı alınır. Cam balonun içerisine kullanılacak olan organik çözücüden (petrol eteri) 250 mL kadar konur. Soxhlet cihazı, geri soğutucuya takılıp su akışı sağlanmıştır. Sıcaklık 40 °C – 60 °C'ye ayarlanıp özütleme işlemine başlanmıştır. Bu işlem yaklaşık 4 saat sürmektedir. İşlem sonunda haznedeki kartuş çıkartılır ve kartuş içerisindeki hammadde bir kağıt üzerine dökülür. Bünyesinde bulunan çözücünün uzaklaşması için bir süre beklenir ve tartımı alınır. Balon içerisinde yağ kalmıştır ve yağ miktarını hesaplamak için çözücü geri kazanılarak ayrılır. Cam balonda ise sadece yağ kalmıştır. Cam balonun da tartımı alınmıştır. Yağ miktarı eşitlik 6.5'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Yağ (\%)} = \frac{(B + Y) - B}{W} \times 100 \qquad (6.5)$$

Bu denklemdeki W, B, Y ve Z değerleri;

W: Hammaddenin ağırlığı (gram)

B: Balonun ağırlığı (gram)

Y: Balonda kalan yağın ağırlığı (gram), şeklindedir.

6.6.6. Ham selüloz tayini

Öğütülmüş hammaddeden 3 gram tartılmıştır. Tartılan numune 200 mL'lik 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi bittikten sonra süzülmüştür ve distile su yardımıyla yıkanmıştır. Yıkanmış hammadde, 200 mL'lik 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi bittikten sonra tekrar süzülmüştür ve distile su yardımıyla yıkanmıştır. Daha sonra 25 mL'lik 0,255 N H_2SO_4 çözeltisiyle yıkanmış ardından 50 mL etanol ile yıkamaya devam edilmiştir. Kalan hammadde sabit tartıma getirilmiş kroze içerisine konularak 105 °C'de etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Sabit tartıma geldikten sonra 550 °C'de kül fırınında yakılmıştır. İki tartım arasında fark 0,001 gram olana kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı eşitlik 6.6'ya göre hesaplanmıştır.

$$\text{Ham Selüloz Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_0}\right] \times 100 \tag{6.6}$$

Bu denklemdeki g_1, g_1 ve g_2 değerleri;

g_0: Hammaddenin ağırlığı (gram)

g_1: Kurutma işleminden sonra kroze + numunenin ağırlığı (gram)

g_2: Yakma işleminden sonra kroze + külün ağırlığı (gram), şeklindedir.

6.6.7. Ekstraktif madde miktarı tayini

Öğütülmüş hammaddeden 2 gram tartılarak Soxhlet cihazına yerleştirilmiştir. Hammadde, 500 mL olarak hazırlanan etanol – toluen karışımı (2 hacim toluen, 1 hacim %95'lik etanol olacak şekilde hazırlanmıştır) ile 4 saat kadar özütleme işlemi yapılmıştır. Özütleme işlemi bittikten sonra bileşim süzülmüştür ve 50 mL etanol ile yıkanmıştır. Buradaki amaç toluenin uzaklaştırılmasıdır. Yıkanmış hammaddeye 300 mL etanol ile 4 saat daha özütleme işlemi yapılmıştır. Özütleme işlemi sonrasında hammadde havada kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin amacı alkolün uzaklaştırılmasıdır. Kurutulan hammadde 100 °C distile su ile 1 saat süre ile yıkanmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Yıkama işlemi sonunda hammadde süzülmüştür. Süzülen hammadde 500 mL sıcak distile su

yardımıyla tekrar yıkanmıştır ve havada kurutmaya bırakılmıştır. Ham selüloz miktarı eşitlik 6.7'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Ektstraktif madde miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1}\right] \times 100 \qquad (6.7)$$

Bu denklemdeki g_1 ve g_2 değerleri;

g_1: Kuru hammadde ağırlığı (gram)

g_2: Özütleme işlemi sonrasında kalan hammadde ağırlığı (gram), şeklindedir.

6.6.8. Lignin tayini

Analizden önce hammaddenin nem tayini yapılmalıdır. Yüzde olarak nem miktarı bilinen hammaddeden 1 gram tartılarak kartuşa konur ve Soxhlet düzeneğine yerleştirilir. Hammadde, 500 mL etanol (%95'lik) ile 4 saat kadar özütleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra hammadde, 300 mL olacak şekilde hazırlanan etanol – toluen karışımı (2 hacim toluen, 1 hacim %95'lik etanol olacak şekilde hazırlanmıştır) ile 6 – 8 saat kadar özütleme işlemi yapılmıştır. Özütleme işlemi bittikten sonra bileşim süzdürülmüştür ve 50 mL etanol ile yıkanmıştır. Buradaki amaç toluenin uzaklaştırılmasıdır. Daha sonra alkolü uzaklaştırmak için 400 mL sıcak distile su ile 3 saat boyunca su banyosunda 100 °C'de bozundurularak süzülmüştür. Süzülen hammadde 100 mL sıcak distile su ve 50 mL etanol ile sırasıyla yıkanmıştır ve havada kuruması için bırakılmıştır. Kurutulan hammadde, 15 mL %72'lik H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 18 – 20 °C'de kapalı bir şekilde yaklaşık 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra 500 mL distile su yardımıyla asit derişimi %3'e düşürülmüştür ve yaklaşık 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi sonunda hammadde süzülmüştür. Süzülen hammadde 105 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Etüvden kurutulan hammadde daha sonra tartılmıştır. Lignin miktarı eşitlik 6.8'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \left[\frac{g_2}{g_1}\right] \times 100 \qquad (6.8)$$

Bu denklemdeki g_1 ve g_2 değerleri;

g_1: Hammaddenin kuru ağırlığı (gram)

g_2: Özütleme işlemi sonrasında kalan hammadde ağırlığı (gram), şeklindedir.

6.6.9. Hemiselüloz tayini

Ham selüloz tayini, ekstraktif madde miktarı tayini ve lignin tayini sonuçlarının toplamı 100'den çıkarılarak hemiselüloz miktarı hesaplanmıştır. Hemiselüloz miktarı eşitlik 6.9'a göre hesaplanmıştır

$$\text{Hemiselüloz} = 100 - (\text{H} + \text{E} + \text{L}) \tag{6.9}$$

Bu denklemdeki H, E ve L değerleri;

H: Kullanılan hammaddenin ham selüloz yüzdesi

E: Kullanılan hammaddenin ekstraktif madde yüzdesi

L: Kullanılan hammaddenin lignin yüzdesi, şeklindedir.

6.7. Karbon Elektrotların Hazırlanması

Karbon elektrotlar, aktif karbon ve manyetik aktif karbondan belli koşullarda kapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmasına ilişkin hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanmasında limon kabuğunun $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonundan elde edilen yüksek yüzey alanına sahip 1:1 ve 3:1 oranlarındaki aktif karbonlar kullanılmıştır.

6.7.1. Elektrot çözeltilerinin hazırlanması

Karbon elektrot malzemesi olarak hazırlanması için elektrot çözeltisinde kullanılan malzemeler; aktif karbon, manyetik aktif karbon, iletken ajan ve bağlayıcı olarak dört malzemeden oluşmaktadır. Elektrot çözeltisi içerisinde en çok bulunan malzeme yüzde olarak aktif karbon ve manyetik aktif karbondur. Bunun en büyük nedeni ise aktif

karbonların yüzey özelliklerinin kapasitif davranışlara olan etkisidir. İletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı tercih edilmiştir. İletken ajan olarak kullanılmalarının sebebi ise iyonlar arasındaki yük transferinin hızlı olması ve iyonlar arasındaki iletkenliği arttırmasıdır. Bağlayıcı olarak PVDF (Poliviniliden florür) ve PTFE (Politetrafloro etilen) kullanılması tercih edilmiştir. Bu bağlayıcıların çözücüleri ise; PTFE için etanol, PVDF için NMP (N-metil pirolidon) kullanılmıştır. Bağlayıcılar, elektrot çözeltisinde az miktarda kullanılmıştır. Bağlayıcıların az miktarda kullanılmasının nedeni ise aktif karbonların yüzey gözeneklerinin tıkanmasından kaynaklıdır.

Literatürlere bakıldığında karşımıza çok fazla elektrolit çözeltisinin kütlece yüzde oranı çıkmaktadır. Bu çalışmada iki farklı oran tercih edilmiştir. Bunlar sırasıyla ağırlıkça yüzde oranları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Elektrolit çözeltisi içeriği.

Aktif Karbon	İletken Ajan (Asetilen Siyahı/Karbon Siyahı)	Bağlayıcı (PVDF/PTFE)
%80	%10	%10
%80	%15	%5

Bu çalışma da ilk olarak aktif karbon ağırlıkça %80, bağlayıcı ağırlıkça %10 ve iletken ajan ağırlıkça %10 oranında çözelti hazırlanmıştır. İlk olarak bağlayıcı (PTFE) tartıma alınmıştır, solventi olarak kullanılacak etanolden 4 mL alınarak bir beher içerisine konulmuştur. Manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 – 45 dakika arası homojen bir şekilde çözülmesi için karıştırılmıştır. Daha sonra başka bir behere aktif karbon ve karbon siyahı tartılmıştır. Burada katı bir karışım elde edilmiştir, bu karışımında homojen olması önceliklidir. PTFE'nin tamamen çözülmesinden sonra kuru katı karışımı yavaş yavaş PTFE çözeltisi içine eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Bu işleme 30 – 45 dakika kadar devam edilmiştir. Bu işlemlerinin sonunda elektrot çözeltisi kaplama yapmak için hazır hale gelmiştir. Karbon siyahı iletken ajanı ile hazırlanan çözelti ile asetilen siyahı ile hazırlanan çözelti aynı oranda ve aynı şekilde hazırlanıp kaplama yapmak için hazır hale getirilmiştir.

İkinci kaplama için hazırlanan çözeltide aktif karbon ağırlıkça %80, bağlayıcı ağırlıkça %10 ve iletken ajan ağırlıkça %10 oranında kullanılmıştır. İlk işlem olarak bağlayıcı (PVDF) tartıma alınmıştır, daha sonra solventi olarak kullanılacak NMP'den 3 mL alınarak bir beher içerisine konulmuştur ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 dakika kadar homojen bir şekilde çözülmesi için karıştırılmıştır. İkinci işlem olarak aktif karbon ve karbon siyahı tartılmıştır. Bu karışımın homojen bir karışım olması gerekmektedir. PVDF'nin tamamen çözülmesinden sonra kuru katı karışımı yavaş yavaş PVDF çözeltisinin içine eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Bu işleme 45 – 60 dakika kadar devam edilmiştir. Bu işlemlerinin sonunda elektrot çözeltisi kaplama yapmak için hazır hale gelmiştir. Karbon siyahı iletken ajanı ile hazırlanan çözelti ile asetilen siyahı ile hazırlanan çözelti aynı oranda ve aynı şekilde hazırlanıp kaplama yapmak için hazır hale getirilmiştir.

Üçüncü kaplama için hazırlanan çözeltide aktif karbon ağırlıkça %80, bağlayıcı ağırlıkça %5 ve iletken ajan ağırlıkça %15 oranında kullanılmıştır. İlk işlem olarak bağlayıcı (PTFE) tartıma alınmıştır, daha sonra solventi olarak kullanılacak etanolden 4 mL alınarak bir beher içerisine konmuştur ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 – 45 dakika kadar homojen bir şekilde çözülmesi için karıştırılmıştır. İkinci işlem olarak aktif karbon ve karbon siyahı tartılmıştır. Bu karışımın homojen bir karışım olması gerekmektedir. PTFE'nin tamamen çözülmesinden sonra kuru katı karışımı yavaş yavaş PTFE çözeltisi içine eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Bu işleme 30 – 45 dakika kadar devam edilmiştir. Bu işlemlerin sonunda elektrot çözeltisi kaplama yapmak için hazır hale gelmiştir. Karbon siyahı iletken ajanı ile hazırlanan çözelti ile asetilen siyahı ile hazırlanan çözelti aynı oranda ve aynı şekilde hazırlanıp kaplama yapmak için hazır hale getirilmiştir.

Dördüncü kaplama için hazırlanan çözeltide aktif karbon ağırlıkça %80, bağlayıcı ağırlıkça %5 ve iletken ajan ağırlıkça %15 oranında kullanılmıştır. İlk işlem olarak bağlayıcı (PVDF) tartıma alınmıştır, daha sonra solventi olarak kullanılacak NMP'den 3 mL alınarak bir beher içerisine konmuştur ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 dakika kadar homojen bir şekilde çözülmesi için karıştırılmıştır. İkinci işlem olarak aktif karbon ve karbon siyahı tartılmıştır. Bu karışımın homojen bir karışım olması gerekmektedir. PVDF'nin tamamen çözülmesinden sonra kuru katı karışımı yavaş yavaş PVDF çözeltisinin içine eklenmiştir.

Homojen bir karışım elde edinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Bu işleme 45 – 60 dakika kadar devam edilmiştir. Bu işlemlerin sonunda elektrot çözeltisi kaplama yapmak için hazır hale gelmiştir. Karbon siyahı iletken ajanı ile hazırlanan çözelti ile asetilen siyahı ile hazırlanan çözelti aynı oranda ve aynı şekilde hazırlanıp kaplama yapmak için hazır hale getirilmiştir.

Bir aktif karbon örneğinden 8:1:1 oranından 4 farklı kaplama çözeltisi, 8:1,5:0,5 oranında 4 farklı kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Çizelge 6.3'te kaplama çözeltisi içerikleri verilmiştir.

Çizelge 6.3: Kaplama çözeltisini içerikleri

Aktif Karbon	Bağlayıcı	İletken Ajan
$ZnCl_2$	PTFE	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
	PVDF	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
H_3PO_4	PTFE	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
	PVDF	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
Manyetik $ZnCl_2$	PTFE	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
	PVDF	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
Manyetik H_3PO_4	PTFE	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı
	PVDF	Karbon Siyahı
		Asetilen Siyahı

6.7.2. Karbon elektrotların kaplanması ve elektrokimyasal analizler için hazırlanması

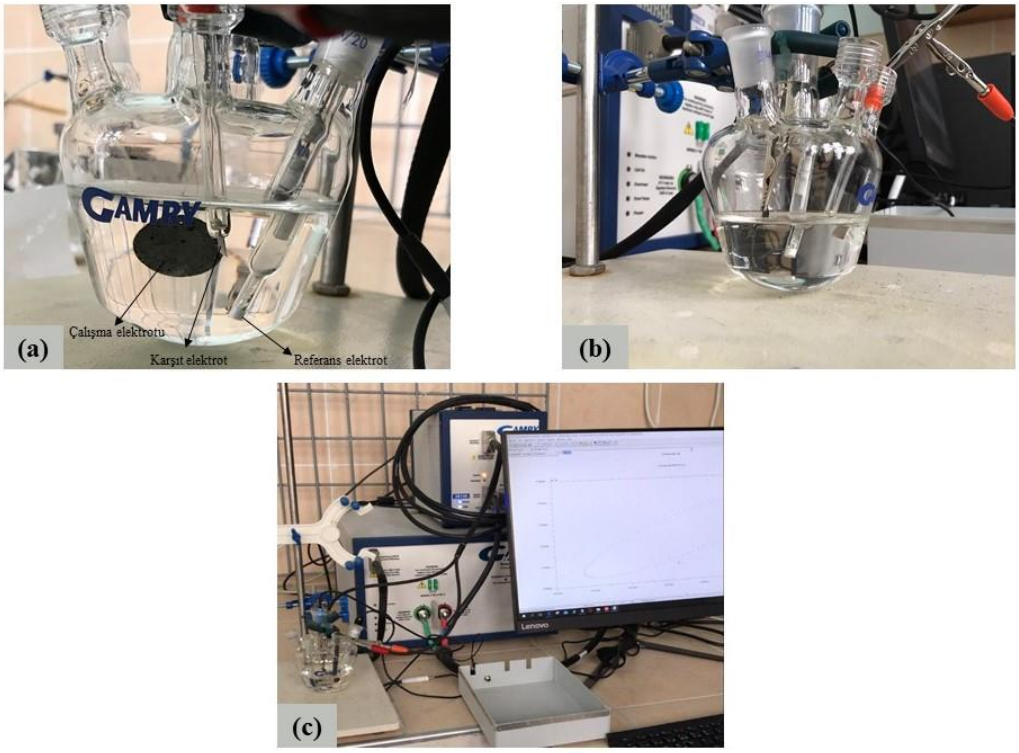
Elektrot kaplama işlemine başlamadan önce kullanılacak olan nikel köpükleri kaplama yapılacak olan Dr. Blade cihazında 0,05 mm kalınlığında ayarlanmıştır. Daha sonra nikel köpük etanol ile temizlenir ve vakumlu etüve konularak kurutulmuştur. Temizlenen nikel köpükler yapılacak olan film kaplama için hazır hale getirilmiştir. Etüvden alındıktan sonra Dr. Blade'de nikel köpüğün kalınlığı kontrol edilmiştir. Hazırlanılan elektrot karışımı nikel köpük üzerine dökülür. Dr. Blade yardımıyla ince bir film halinde çekilmiştir. Böylelikle karbon elektrotların kaplaması yapılmıştır. Kaplaması yapılan elektrotlar vakumlu desikatör veya vakumlu etüv yardımıyla 60 °C – 65 °C'de 24 saat kuruması için bırakılmıştır. Etüvden alınan nikel köpük 1×1 cm^2 alana sahip olacak şekilde kesilmiştir. Kesilen nikel köpüklere 10 MPa basınç altında pres işlemi yapılmıştır. Preslenen nikel köpükler şekilli delgeç yardımıyla kesilmiştir. Yük aktarımın daha kolay olması için ve elektrotun her bir gözeneğinin ıslanabilmesi için önceden hazırlanan 6 N KOH (potasyum hidroksit) çözeltisi içerisinde bir gece boyunca bekletilmiştir. KOH çözeltisinde bekletilen elektrotlar elektrokimyasal ölçümler için hazır hale gelmiştir. Şekil 6.6'da karbon elektrotların hazırlanmasının aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 6.6. Karbon elektrotların hazırlanmasının aşamaları.

6.8. Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Ölçümleri

Bu çalışma boyunca elektrokimyasal analizler Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Analizlerde, üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Aktif karbondan hazırlanan elektrot çalışma elektrotu, Pt (platin) karşıt elektrot ve SCE (doymuş kalomel elektrot) referans elektrot kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Analizler 6 N KOH çözeltisinde tamamlanmıştır. Şekil 6.7'de analizleri yapılan üçlü elektrot sisteminin resmi verilmiştir.



Şekil 6.7. Üçlü elektrot sistemi a) Elektrokimyasal hücrenin bileşenleri b) Elektrokimyasal hücrenin genel görünümü c) Üçlü elektrot sisteminin elektrokimyasal analizinin genel görünümü.

Bu yüksek lisans çalışması boyunca gerçekleştirilen elektrokimyasal analizler ve kullanılan koşullar aşağıdaki gibidir;

- **Elektrokimyasal empedans spektroskopisi:**

Kurulan elektrokimyasal sisteme herhangi bir zarar vermeden, gerçekleşen difüzyon ve redoks tepkimeleri hakkında bilgi alınır. EIS analizini 1 mV genliğinde ve 100 kHz – 10 mHz aralığında ölçümler tamamlanmıştır.

- **Döngüsel voltametri:**

Potansiyel, seçilen iki değer arasında üçgen şeklinde dalga verirken defalarca tekrarlanır. İlk olarak lineer olarak artar ve maksimum noktaya gider ve mutlak eğimle başladığı noktaya gelir, bu da zamanın fonksiyonudur. Bu işlemin tekrarlanması yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri hakkında bilgi verir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sayesinde anodik ve katodik akımlar elde edilir. Bu çalışmada her elektrot için farklı çalışma potansiyel aralıkları belirlenmiştir fakat her elektrot için aynı tarama hızlarında (5 mV s^{-1}, 25 mV s^{-1}, 50 mV s^{-1}, 75 mV s^{-1}, 100 mV s^{-1}) ölçümler alınmıştır.

- **Galvanostatik şarj – deşarj:**

Galvanostatik şarj – deşarj analizlerinde elektrota sabit bir akım verilir ve elektrokimyasal kapasitörlerin kapasitif özelliklerinin yorumlanmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Bu çalışmada her elektrot için farklı potansiyel aralıklarında her bir elektrot için aynı akım yoğunluklarında (1 A g^{-1}, 2 A g^{-1}, 3 A g^{-1}, 4 A g^{-1}, 5 A g^{-1}) ölçümler tamamlanmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Biyokütlenin Karakterizasyonu

Bu çalışmada aktif karbon ve manyetik aktif karbon üretimi için hammadde limon kabuğu kullanılmıştır. Limon kabuğunun yapısal ve kaba analizler için nem tayini, kül tayini, uçucu madde tayini, yağ miktarı tayini, lignin miktarı, ham selüloz miktarı gibi analizler yapılmıştır ve yorumlanmıştır. Yüzey morfolojisi için EDS analizi, XRD analizi, FTIR analizi gibi analizler yapılmıştır ve yorumlanmıştır.

7.1.1. Biyokütlenin yapısal ve kaba analiz sonuçları:

Küçük tanecik boyutlarına getirilen limon kabuklarının fiziksel özelliklerinin net bir şekilde anlaşılması için yapılan analizler Çizelge 7.1'de ve bu analiz sonuçları Çizelge 7.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Limon kabuğunun fiziksel özellikleri için uygulanan analizler

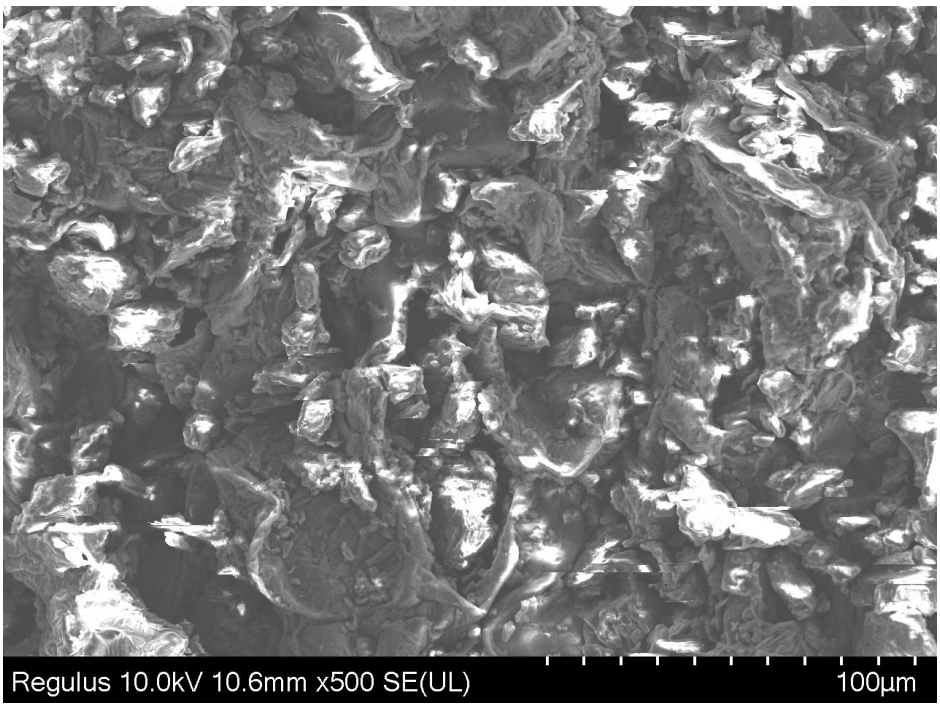
Kaba Analiz	**Yapısal Analiz**
Nem Tayini	Yağ Tayini
Kül Miktarı Tayini	Ham Selüloz Miktarı Tayini
Uçucu Madde Miktarı Tayini	Ekstraktif Madde Miktarı Tayini
Sabit Karbon Miktarı Tayini	Lignin Tayini
	Hemiselüloz Tayini

Çizelge 7.2. Limon kabuklarının analiz sonuçları

Nem Tayini (%)	7,00
Kül Miktarı Tayini (%)	16,50
Uçucu Madde Miktarı Tayini (%)	67,00
Sabit Karbon Miktarı Tayini (%)	9,50
Yağ Miktarı Tayini (%)	9,87
Ham Selüloz Miktarı Tayini (%)	10,03
Ekstraktif Madde Miktarı Tayini (%)	78,80
Lignin Tayini (%)	5,39
Hemiselüloz Tayini (%)	5,78

7.1.2. Limon kabuğunun SEM analizi sonuçları

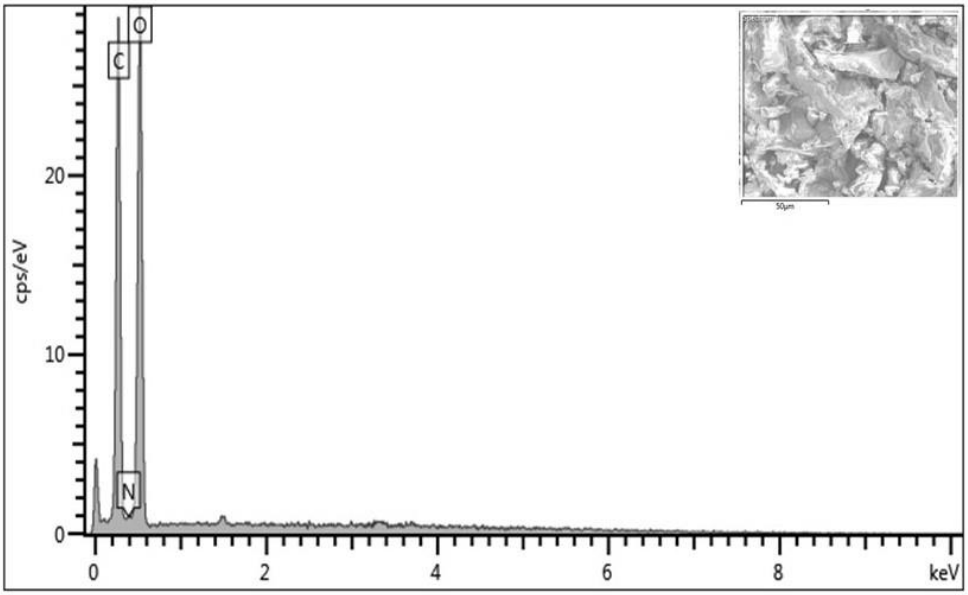
Limon kabuğunun yüzey morfolojisindeki değişimleri görüntülemek için SEM analizi yapılmıştır. Limon kabuğunun analiz görüntüsü Şekil 7.1'de verilmiştir. Limon kabuğunun yüzeyinde girinti ve çıkıntılar mevcuttur. Daha az gözenekli bir yapı olduğu SEM görüntüsünden gözlenmektedir.



Şekil 7.1. Limon kabuğunun SEM görüntüsü.

7.1.3. Limon kabuğunun EDS analizi sonuçları

Limon kabuğunun, EDS analizi sonuçları Şekil 7. 2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi spektrumlar C, O ve N elementlerinin varlığını göstermiştir. SEM görüntüsüne bakıldığı zaman homojen bir yapıya sahip olmadığı gözükmektedir. Çizelge 7.3'te EDS analizi ile element içeriği yüzdeleri verilmiştir. Limon kabuğunun karbon içeriği bakımından zengin olmasından dolayı aktif karbon üretimi için cazip bir tercihtir.



Şekil 7.2. Limon kabuğunun EDS sonucu.

Çizelge 7.3. Limon kabuğunun EDS sonucu.

Element	Ağırlıkça yüzde (% Wt)
C	51,62
O	47,20
N	1,18

7.2. Aktif Karbon ve Manyetik Aktif Karbon Karakterizasyonu

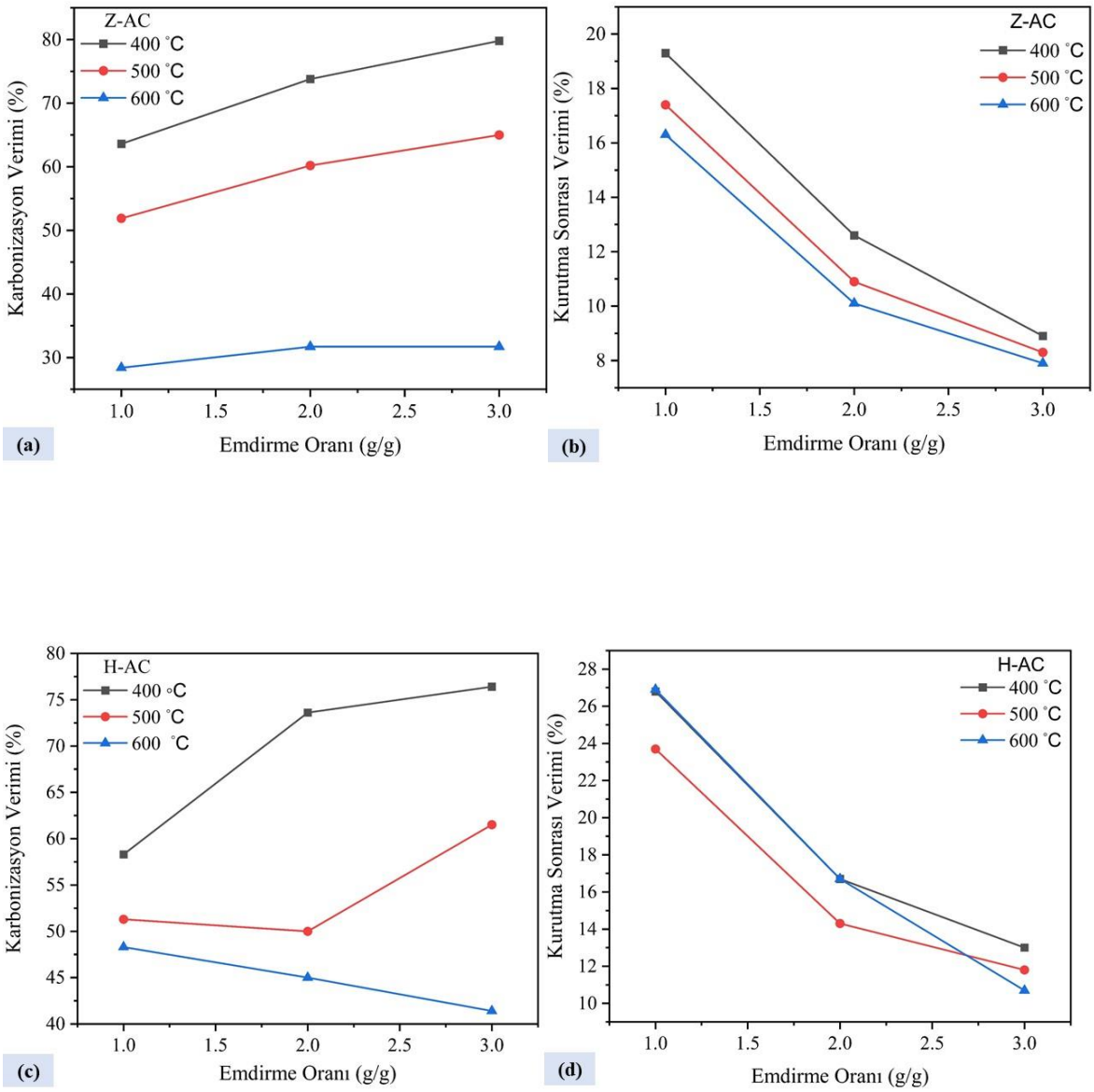
Limon kabuğundan $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar seçilerek manyetik aktif karbon üretimi yapılmıştır. Aktif karbonların karakterizasyonu N_2 gaz adsorpsiyonu, FTIR, SEM ve EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

7.2.1. Aktif karbon verimleri

Limon kabuklarının karbonizasyon işlemi sonrasında yüzde olarak hesaplanan aktif karbon verimleri Çizelge 7.4'te ve Şekil 7.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.4. Aktif karbon verimleri.

Numune	Emdirme Oranı	Karbonizasyon Sıcaklığı	Karbonizasyon Verimi (%)	Kurutma Sonrası Verimi (%)
Z-AC	1:1	400 °C	63,60	19,30
		500 °C	51,90	17,40
		600 °C	28,40	16,30
	2:1	400 °C	73,80	12,60
		500 °C	60,20	10,90
		600 °C	31,70	10,10
	3:1	400 °C	79,80	8,90
		500 °C	65,00	8,30
		600 °C	31,70	7,90
H-AC	1:1	400 °C	58,30	26,80
		500 °C	51,30	23,70
		600 °C	48,30	26,90
	2:1	400 °C	73,60	16,70
		500 °C	50,00	14,30
		600 °C	45,00	16,70
	3:1	400 °C	76,40	13,00
		500 °C	61,50	11,80
		600 °C	41,40	10,70

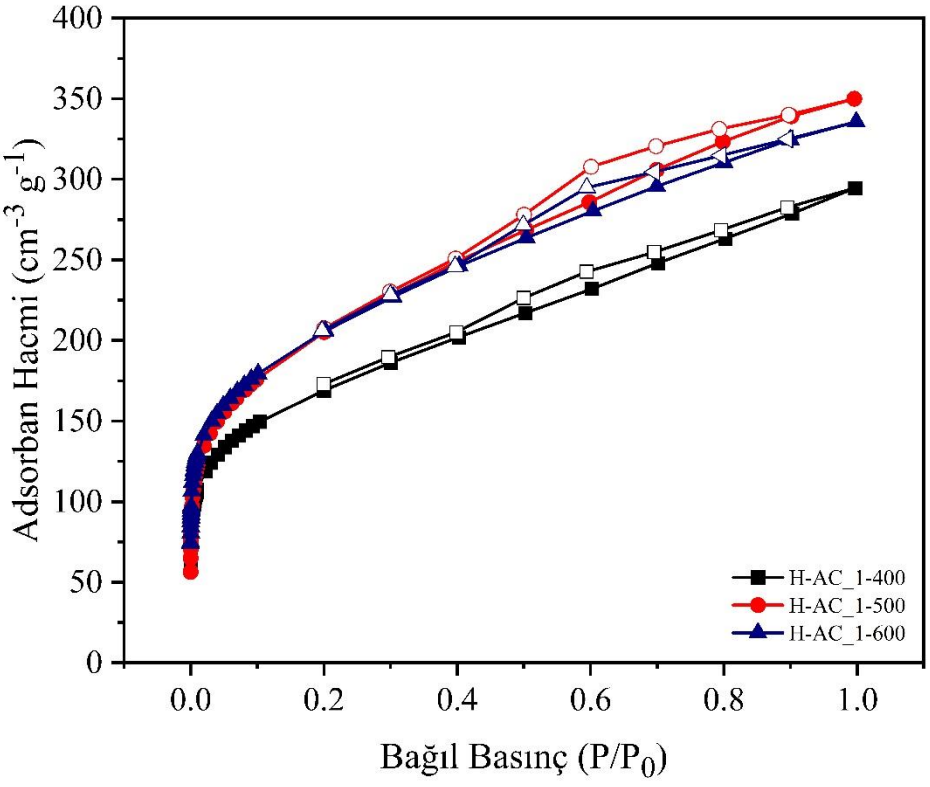


Şekil 7.3. Farklı emdirme oranlarında karbonizasyon verimi ve kurutma sonrası verim a) $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin karbonizasyon verim grafiği b) $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin kurutma verim grafiği c) H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin karbonizasyon verim grafiği d) H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen hammaddelerin kurutma verim grafiği.

Şekil 7.3'te görüldüğü gibi yüksek emdirme oranlarında ve yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında verimin azaldığı gözlemlenmiştir. Aktivasyon ajanı olarak kullanılan kimyasalların miktarı arttıkça karbonizasyon yapılacak olan ürünün kütlesinden kayıp daha fazla olmaktadır.

7.2.2. Aktif karbonların N_2 adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

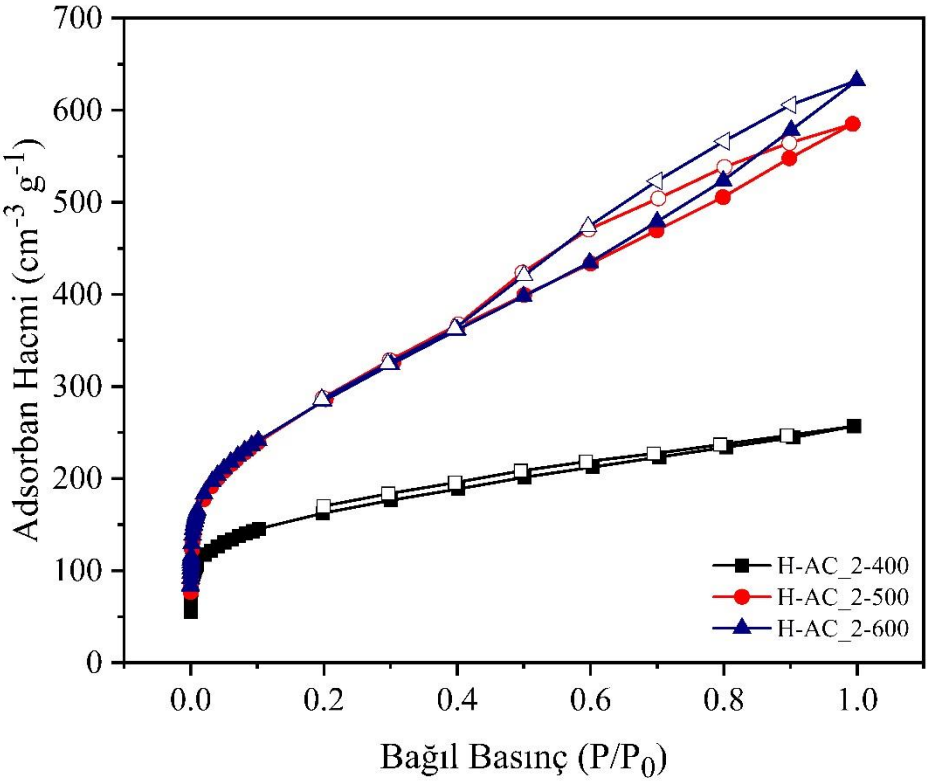
Fosforik asit (H_3PO_4) ile aktivasyonu yapılan limon kabuklarının farklı emdirme oranları ve farklı sıcaklıklardaki üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri Şekil 7.4, 7.5, 7.6 ve 7.7'de gösterilmiştir. H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbonların yüzey özellikleri Çizelge 7.5, 7.6, 7.7 ve 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.4. 1:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.5. 1:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

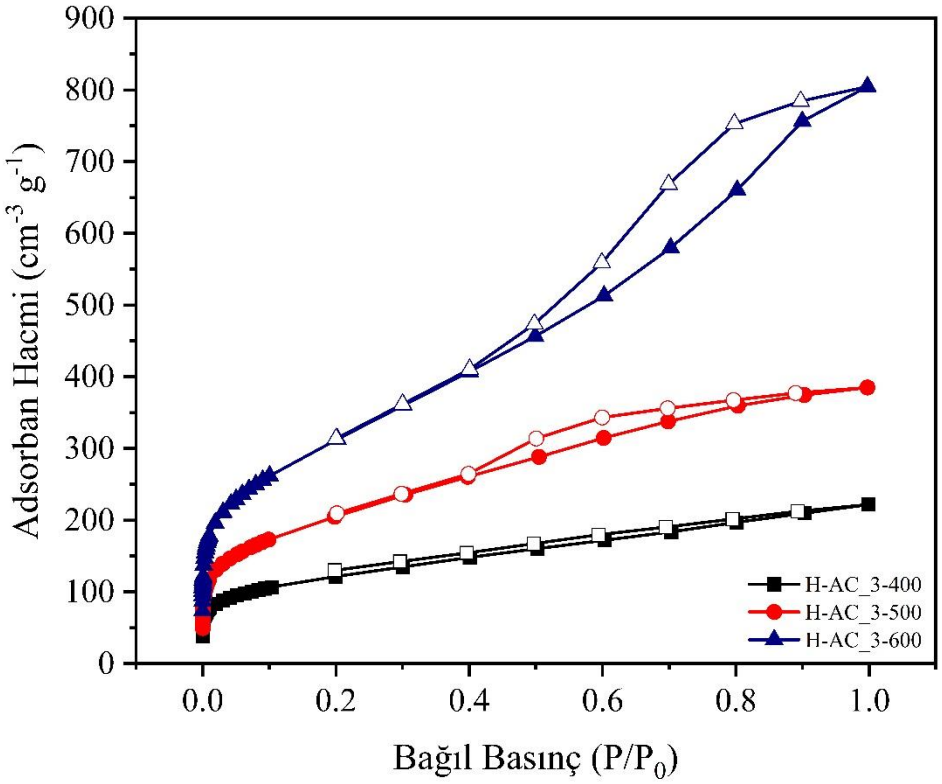
Aktif Karbon	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)	D_p (Å)
H-AC_1-400	601,910	0,206	0,250	0,456	30,360
H-AC_1-500	715,640	0,238	0,304	0,542	30,340
H-AC_1-600	723,170	0,247	0,273	0,520	28,790



Şekil 7.5. 2:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.6. 2:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

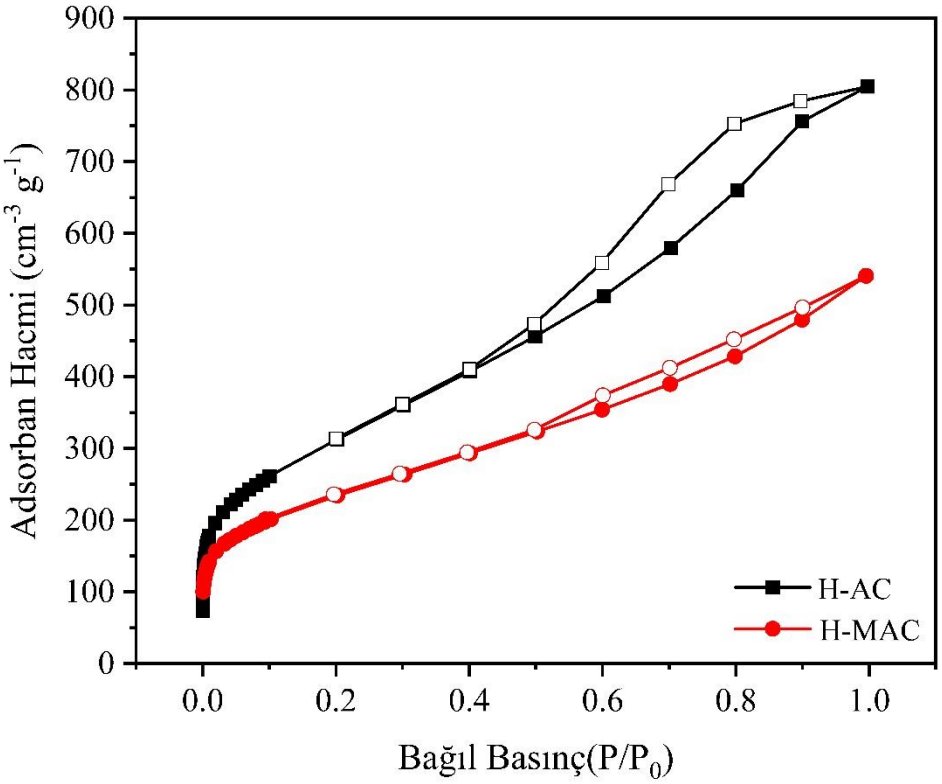
Aktif Karbon	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)	D_p (Å)
H-AC_2-400	583,520	0,203	0,195	0,398	27,310
H-AC_2-500	975,390	0,324	0,583	0,907	37,210
H-AC_2-600	978,910	0,332	0,648	0,980	40,060



Şekil 7.6. 3:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.7. 3:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

Aktif Karbon	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**D_p (Å)**
H-AC_3-400	428,680	0,150	0,194	0,344	32,100
H-AC_3-500	706,250	0,235	0,362	0,597	33,810
H-AC_3-600	1064,750	0,361	0,879	1,240	46,880



Şekil 7.7. H_3PO_4 aktivasyonu ve manyetik H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.8. H_3PO_4 ile aktive edilmiş aktif karbon ve manyetik aktif karbon yüzey özellikleri.

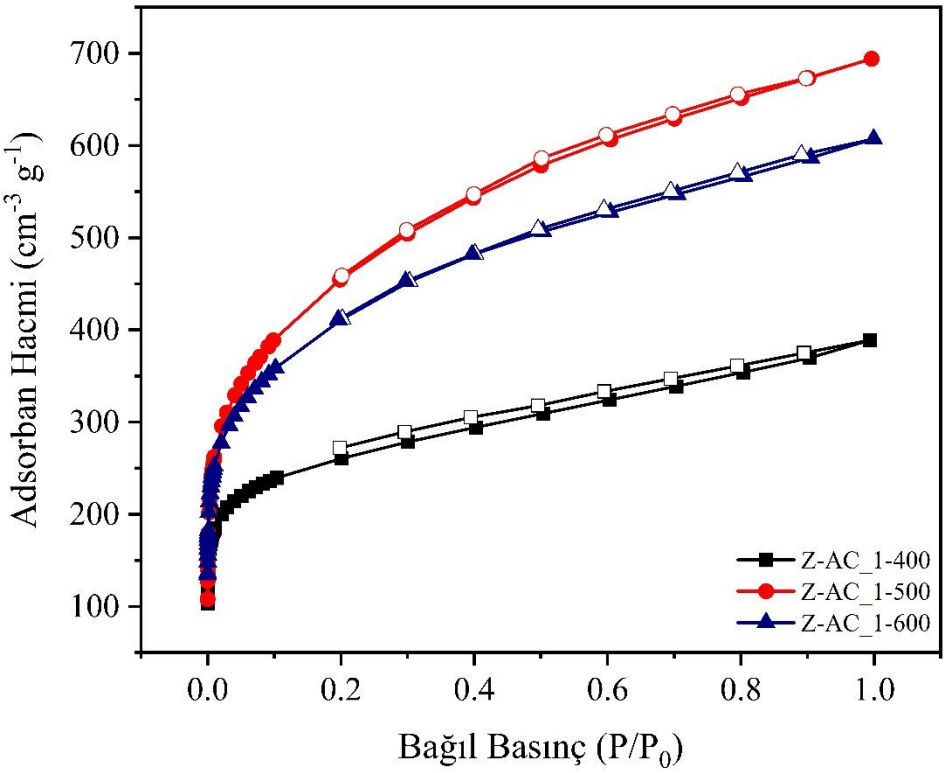
Aktif Karbon	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**D_p (Å)**
H-AC	1064,750	0,361	0,879	1,240	46,880
H-MAC	813,000	0,290	0,548	0,838	41,200

Fosforik asit ile aktivasyonu yapılan limon kabuklarının farklı emdirme oranları ve farklı sıcaklıklardaki üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermlerine bakıldığı zaman sıcaklık ve emdirme oranı arttıkça aktif karbonların yüzey alanlarında artış bulunduğu gözlemlenmiştir. Mikro gözenek hacmine bakıldığında sıcaklık ve emdirme oranı arttıkça mikro gözenek hacminin arttığı gözlemlenmiştir. Fosforik asit aktivasyonunda en yüksek yüzey alanı 3:1 oranında 600 °C'de olduğu için optimum değer kabul edilmiştir ve manyetik aktif karbon üretilmiştir. Manyetik aktif karbonun yüzey alanı optimum aktif

karbonun yüzey alanından küçük olduğu gözlemlenmiştir. Manyetik aktif karbona üretim gerçekleştiğinde, mikro ve mezo gözenek hacminde azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey alanının, mikro ve mezo gözenek hacminin azalmasının nedeni ise demir oksitlerin gözeneklerin tıkaması olarak literatürlerde açıklanmıştır. Gözenek çapının 46,88 Å'dan 41,20 Å'ya azaldığı da gözükmektedir. Gözenek çapı manyetik aktif karbon için daha küçüktür. Bu da demir oksitlerin gözenekleri tıkayarak gözenek çapını küçülttüğünü göstermektedir. Demir oksitler ile aktif karbon arasında ek gözenekler oluşmasına rağmen, bunların çoğunun mezo gözenekler olduğunu ve demir oksitlerin yüklenmesinin aktif karbonun daha fazla mikro gözeneğini bloke ederek mikro gözenek oranının düşmesine neden olduğunu kanıtlayabilir (Feng vd., 2020)

Şekil 7.4, 7.5, 7.6 ve 7.7'de verilen N_2 adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırmasına göre genel olarak Tip IV izotermi ile uyum göstermektedir. Düşük bağıl basınçta (P/P_0<0,1) hızlı artışlar olduğu gözükmektedir. Düşük bağıl basıncın olduğu bölgelerde gözeneklerin dolduğu anlaşılmaktadır. Yüksek bağıl basıncın olduğu bölgelerde histerzis olduğu gözlemlenmektedir. Mikro ve mezo gözenek hacimlerinin yapıyı doğruladığı söylenebilir.

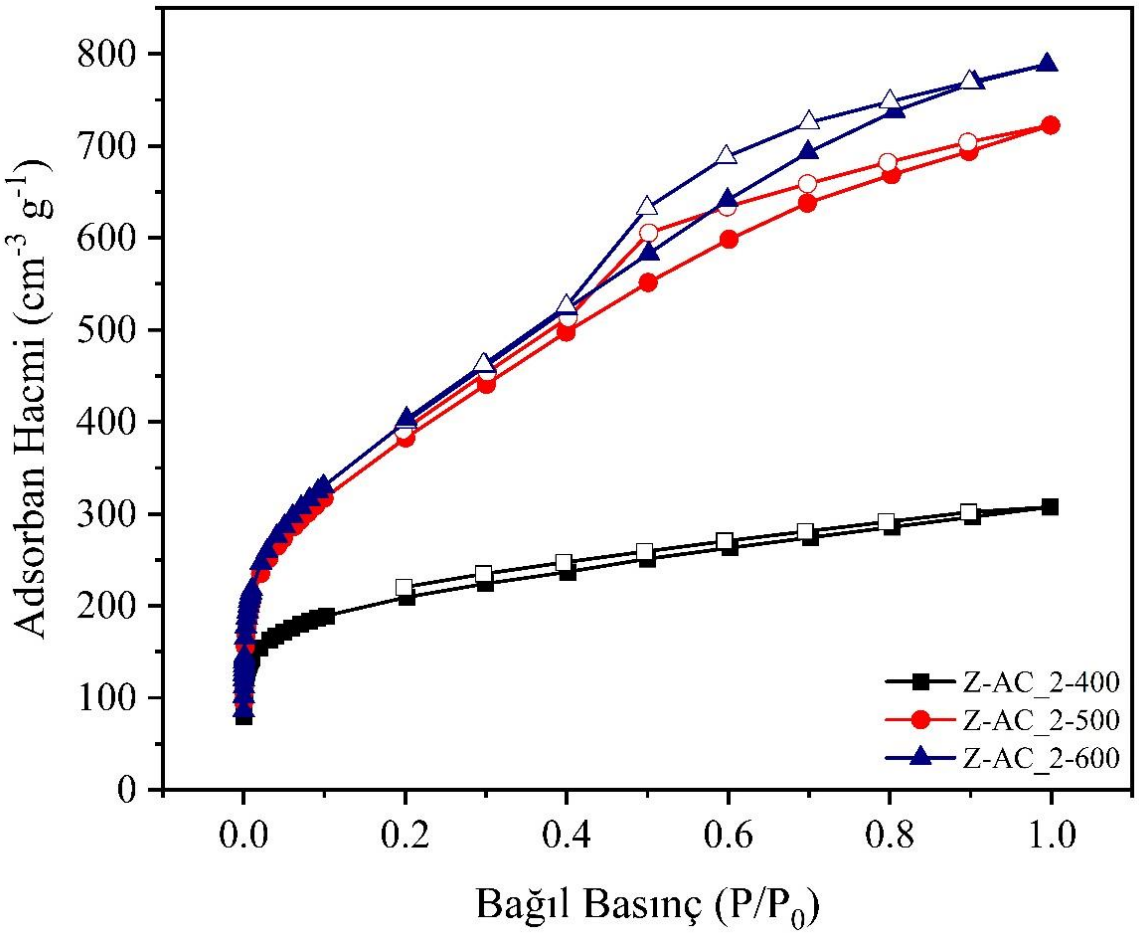
Çinko klorür ($ZnCl_2$) ile aktivasyonu yapılan limon kabuklarının farklı emdirme oranları ve farklı sıcaklıklardaki üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri Şekil 7.8, 7.9, 7.10 ve 7.11'de gösterilmiştir. $ZnCl_2$ ile aktive edilen aktif karbonların yüzey özellikleri Çizelge 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.8. 1:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.9. 1:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

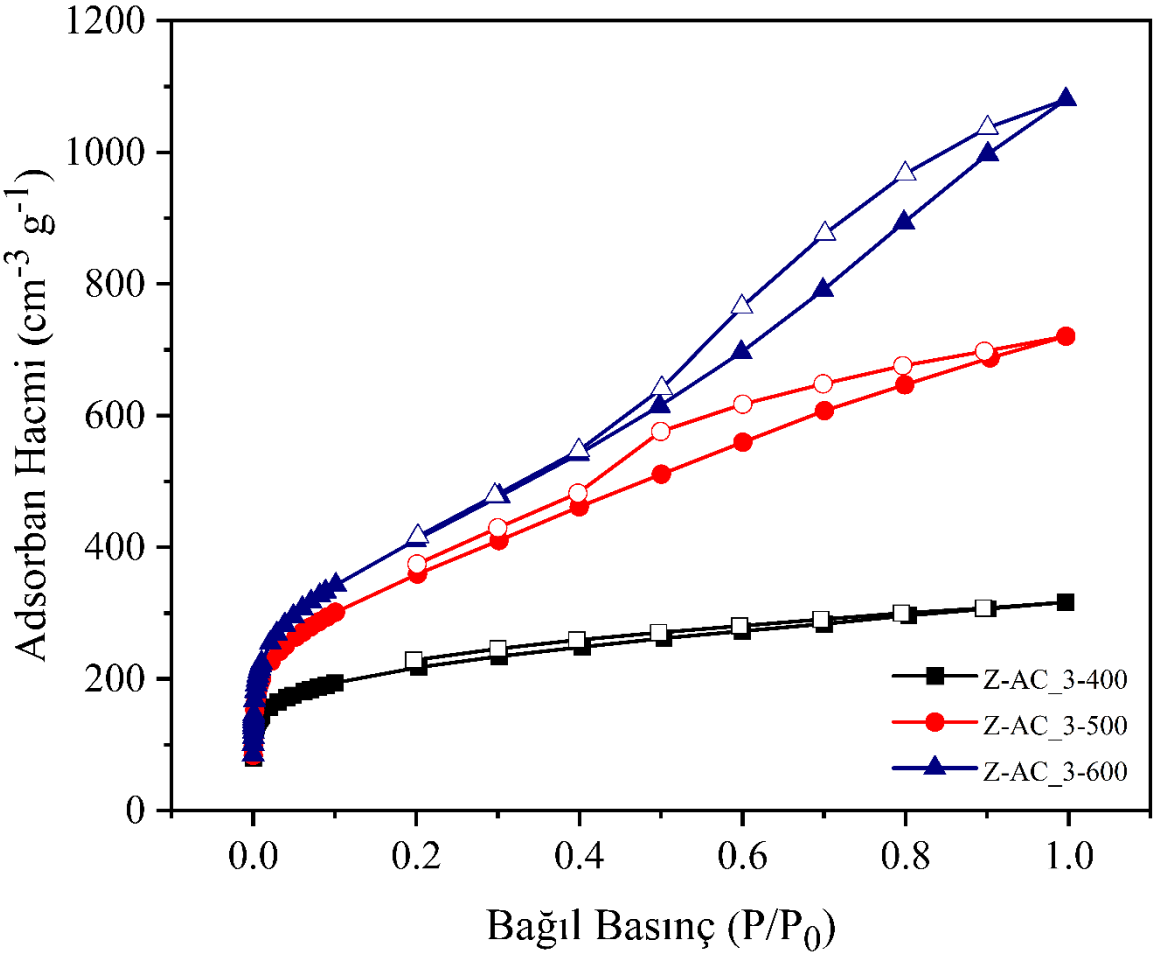
Aktif Karbon	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**D_p (Å)**
Z-AC_1-400	954,450	0,341	0,262	0,603	25,200
Z-AC_1-500	1590,000	0,529	0,547	1,076	27,080
Z-AC_1-600	1451,040	0,492	0,449	0,941	25,960



Şekil 7.9. 2:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.10. 2:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

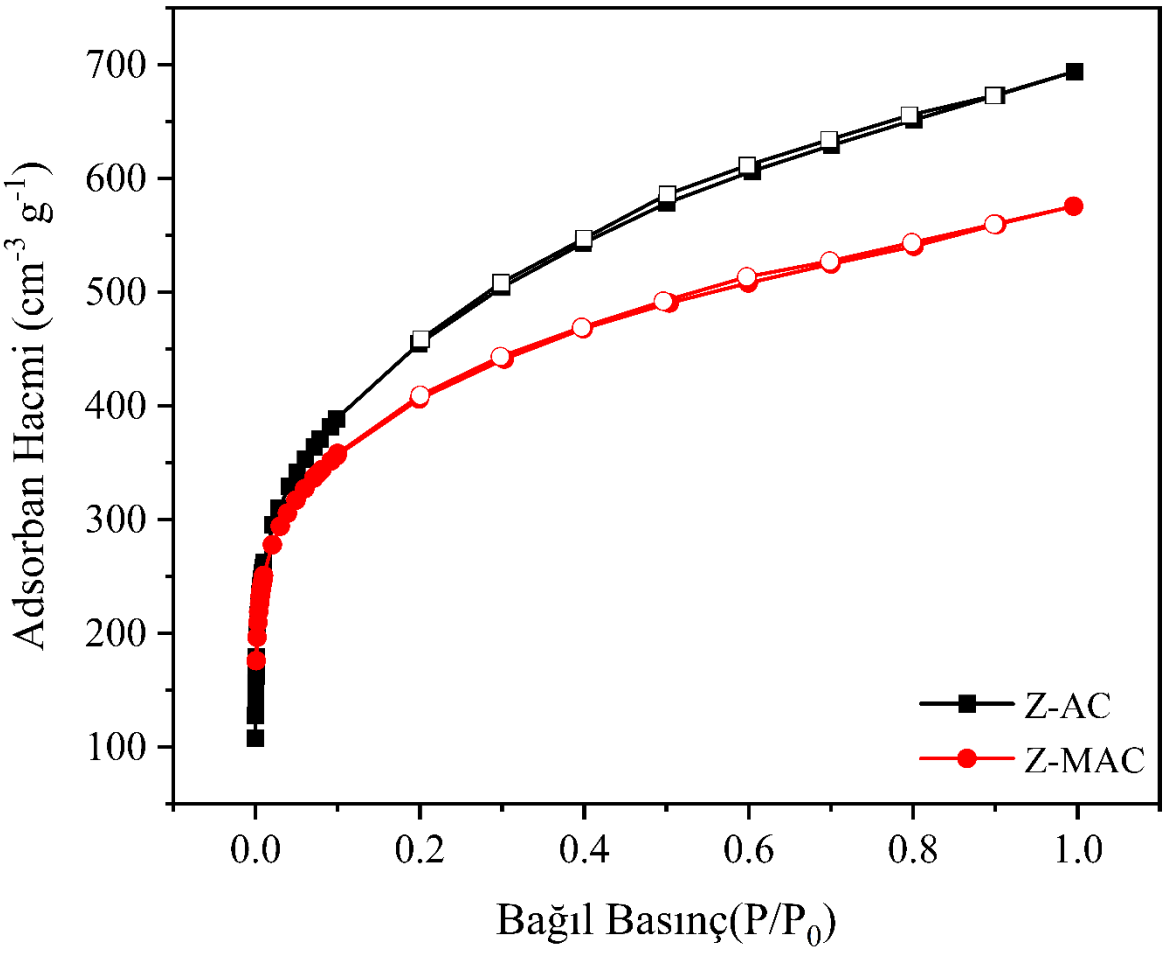
Aktif Karbon	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**D_p (Å)**
Z-AC_2-400	758,270	0,263	0,213	0,476	25,140
Z-AC_2-500	1300,400	0,427	0,693	1,120	34,460
Z-AC_2-600	1345,000	0,445	0,775	1,220	36,370



Şekil 7.10. 3:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.11. 3:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

Aktif Karbon	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**D_p (Å)**
Z-AC_3-400	779,250	0,267	0,223	0,490	25,200
Z-AC_3-500	1230,000	0,399	0,711	1,110	36,330
Z-AC_3-600	1401,000	0,466	1,204	1,670	47,790



Şekil 7.11. $ZnCl_2$ aktivasyonu ve manyetik $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.12. $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbon ve manyetik aktif karbon yüzey özellikleri.

Aktif Karbon	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{mezo} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{toplam} ($cm^3\ g^{-1}$)	D_p (Å)
Z-AC	1590,000	0,529	0,547	1,076	27,080
Z-MAC	1449,000	0,511	0,381	0,892	24,600

Çinko klorür ile aktivasyonu yapılan limon kabuklarının farklı emdirme oranları ve farklı sıcaklıklardaki üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermlerine bakıldığı zaman emdirme oranının artmasıyla yüzey alanında azalış olduğu ama sıcaklık arttıkça aktif karbonun yüzey alanında artış olduğu gözlemlenmiştir. 1:1 oranında sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artmasıyla birlikte yüzey alanı azalmıştır. Bu şekilde sıcaklık artışı ile yüzey alanındaki azalış sadece 1:1 oranında bu sıcaklıklar için geçerlidir. Mikro gözenek hacmine bakıldığında sıcaklık arttıkça mikro gözenek hacminin arttığı gözlemlenmiştir. 1:1

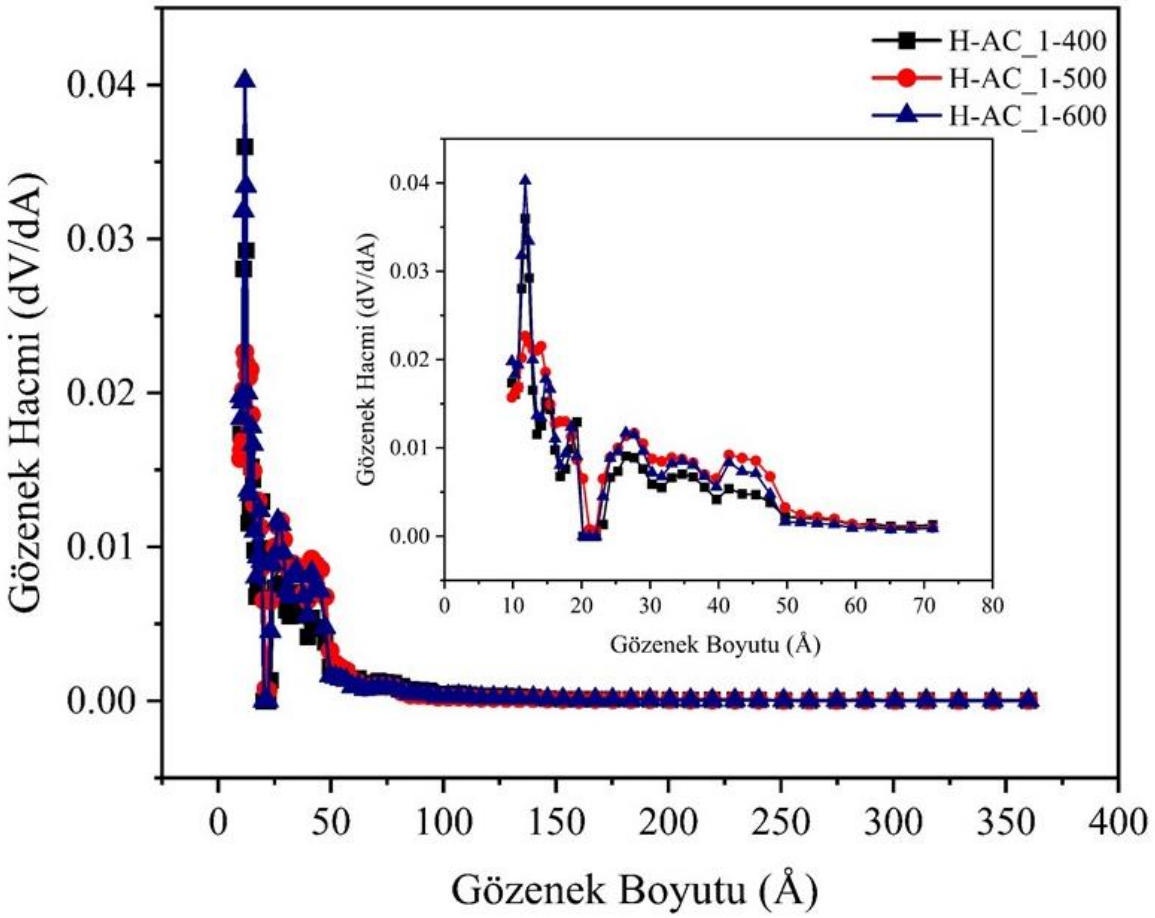
oranında yüzey alanında olduğu gibi mikro gözenek hacminde de aynı durum söz konusudur. Fosforik asit aktivasyonundan farklı olarak 1:1 oranındaki aktivasyonda 500 °C'de mikro gözenek hacminde ve yüzey alanında artış olmuştur.

Çinko klorür aktivasyonunda en yüksek yüzey alanı 1:1 oranında 500 °C'de olduğu için optimum değer kabul edilmiştir ve manyetik aktif karbon üretilmiştir. Manyetik aktif karbonun yüzey alanı optimum aktif karbonun yüzey alanından küçük olduğu gözlemlenmiştir. Manyetik aktif karbon üretimi gerçekleştiğinde, mikro ve mezo gözenek hacminde azalmalar olduğu gözükmektedir. Toplam hacimde de azalmanın olduğu gözükmektedir.

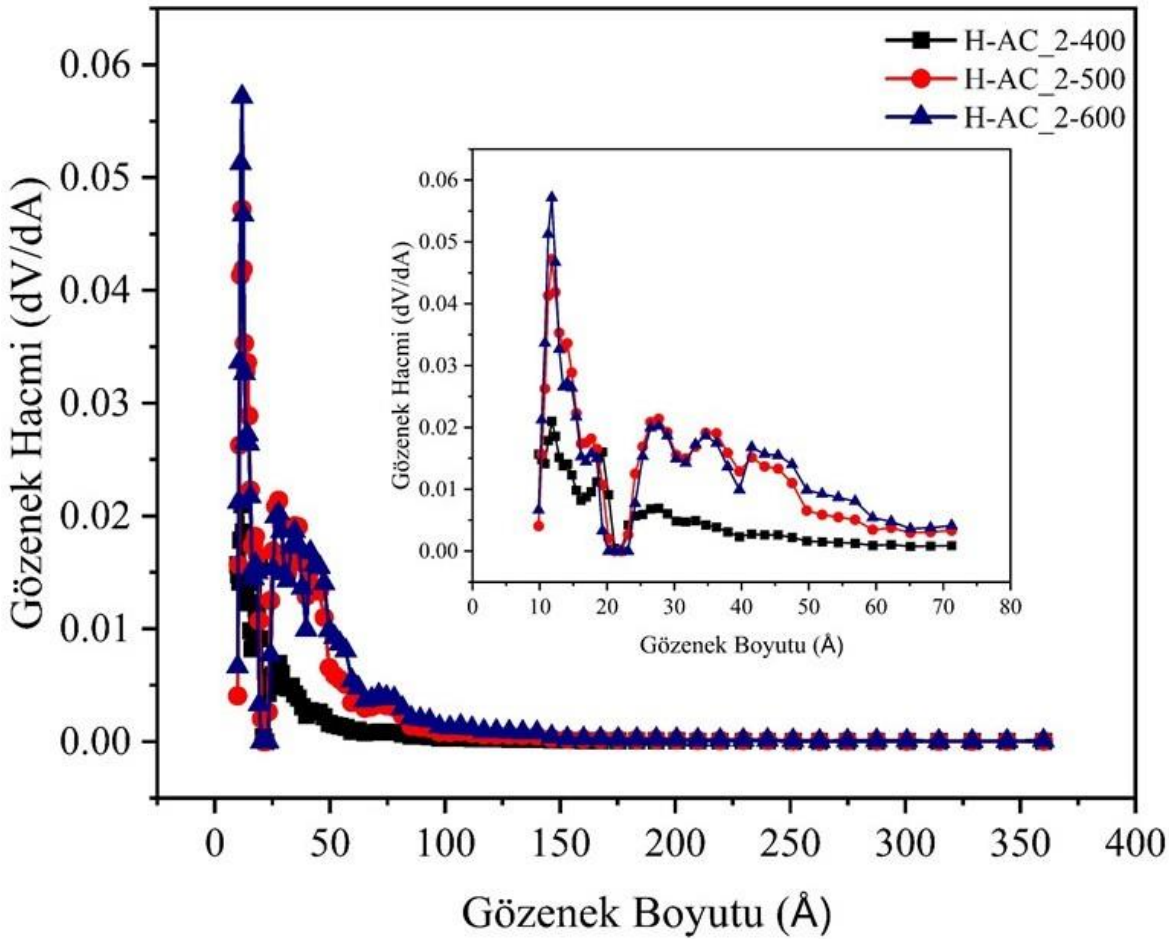
Şekil 7.8, 7.9, 7.10 ve 7.11'de verilen N_2 adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri fosforik asit aktivasyonun adsorpsiyon izotermlerinde olduğu gibi IUPAC sınıflandırmasına göre genel olarak Tip IV izotermi ile uyum göstermektedir. Düşük bağıl basınçta ($P/P_0 <$ 0,1) hızlı artışlar olduğu gözükmektedir. Düşük bağıl basıncın olduğu bölgelerde gözeneklerin dolduğu anlaşılmaktadır. Yüksek bağıl basıncın olduğu bölgelerde histerzis olduğu gözlemlenmektedir. Mikro ve mezo gözenek hacimlerinin yapıyı doğruladığı söylenebilir. En yüksek yüzey alanına sahip Z-AC ürününde mezo ve mikro gözenek hacimlerinin sonuçları neredeyse eşittir. 500 ºC sıcaklıkta üretilen aktif karbon örneğinde, gelişmiş mikro gözenekli ve daha az gelişmiş mezo gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.

7.2.3. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları

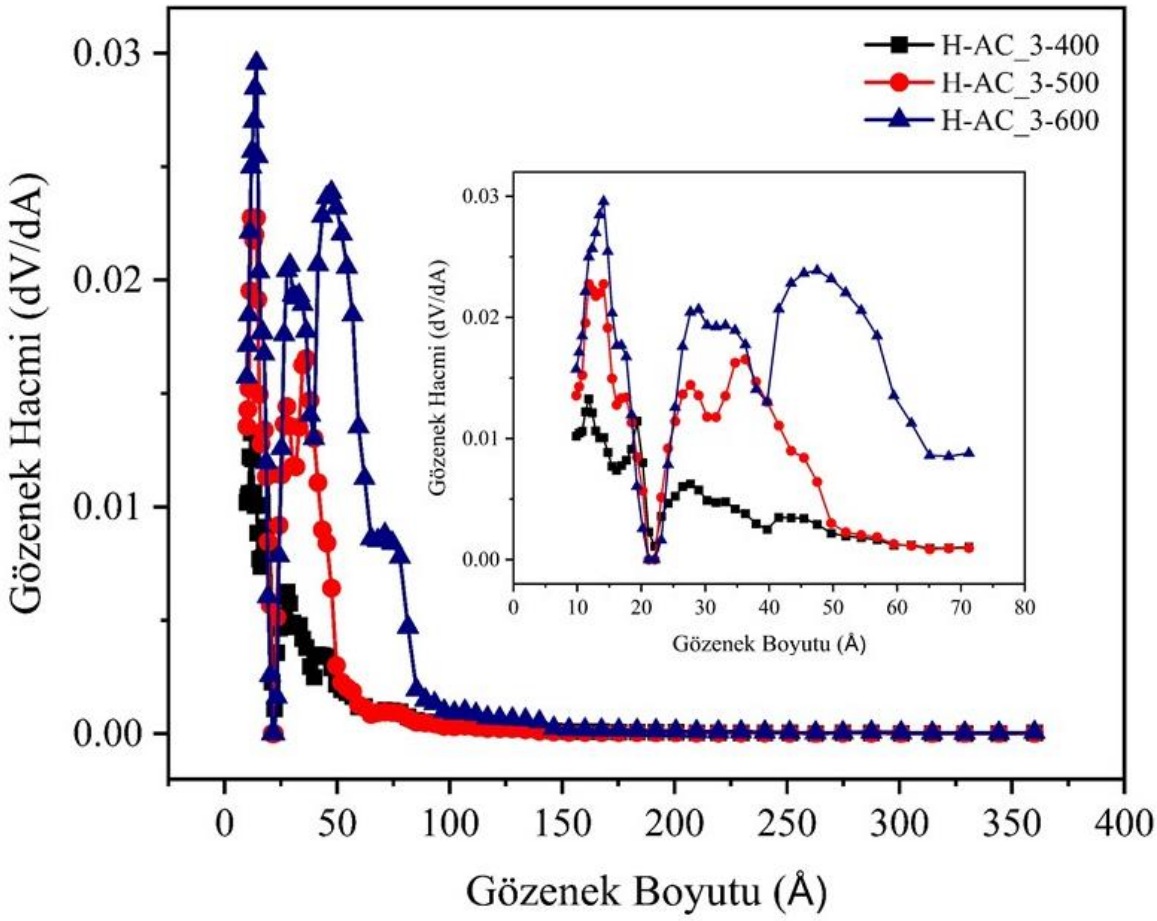
Fosforik asit (H_3PO_4) ile aktivasyonu yapılan limon kabuklarının farklı emdirme oranları ve farklı sıcaklıklardaki üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 7.12, 7.13, 7.14 ve 7.15'te gösterilmiştir.



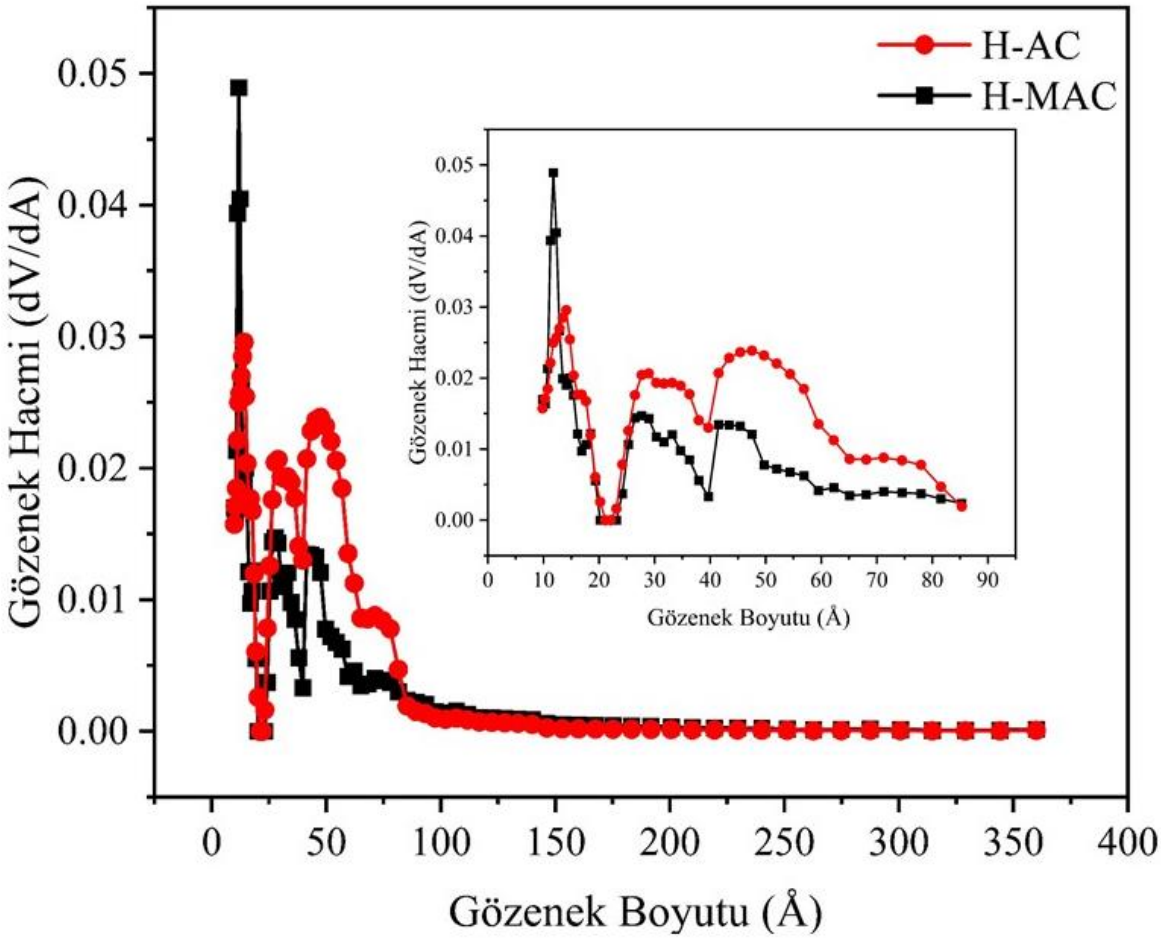
Şekil 7.12. 1:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.13. 2:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.14. 3:1 oranında H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.

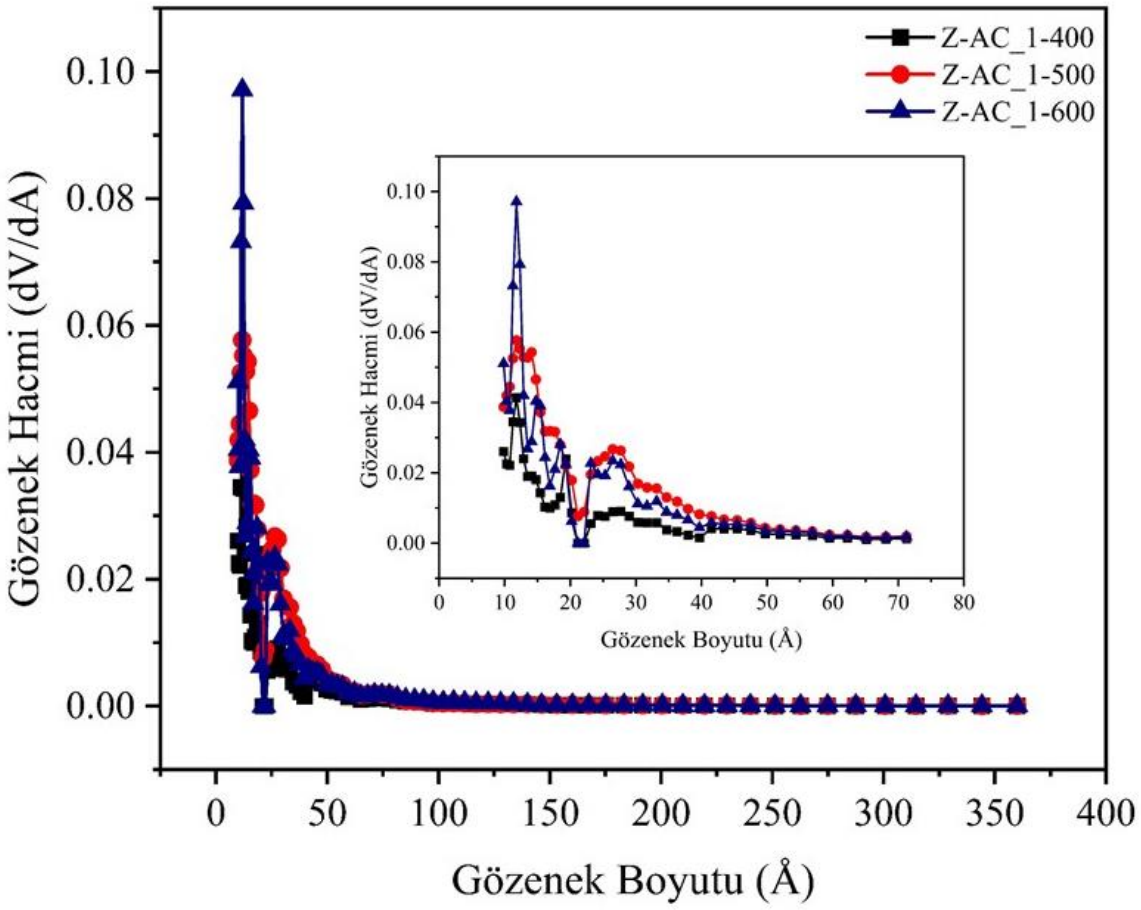


Şekil 7.15. H_3PO_4 aktivasyonu ve manyetik H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.

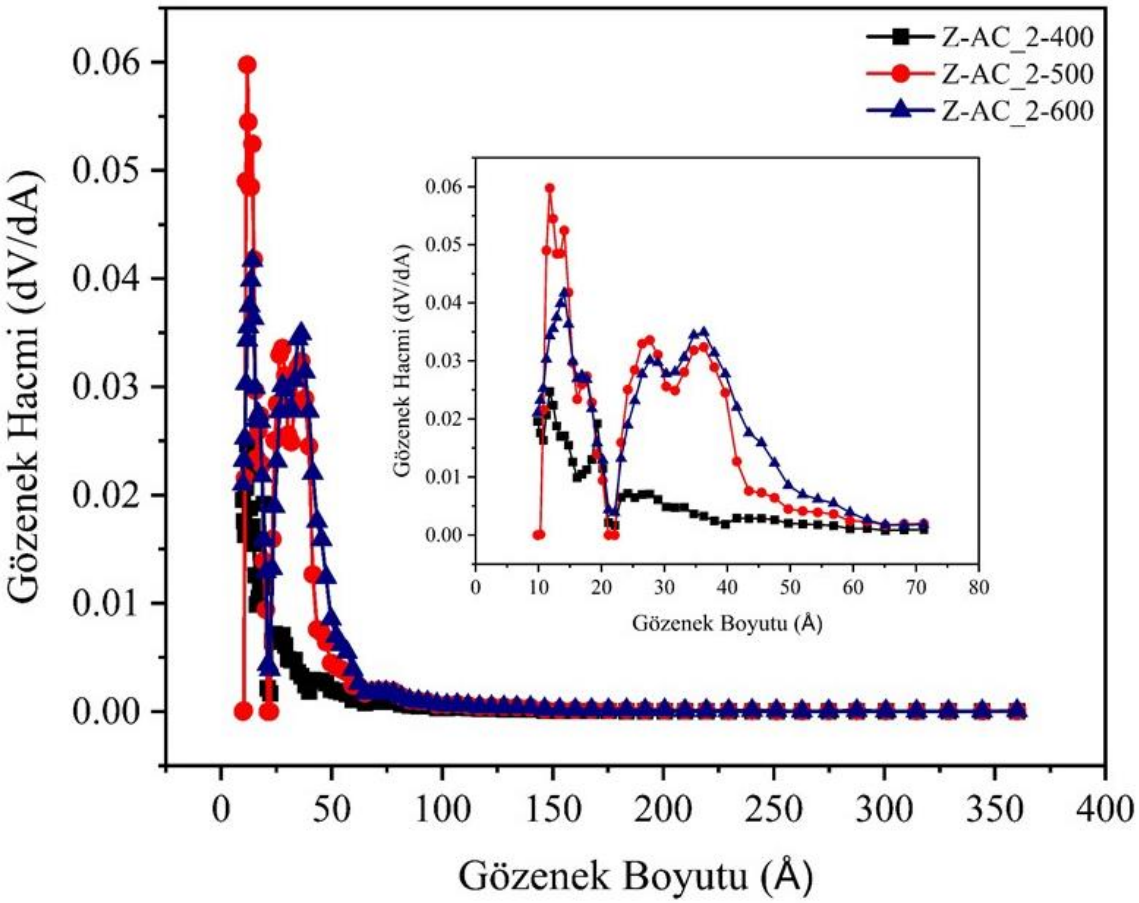
IUPAC sınıflandırmasına göre gözenekler 3 gruba ayrılmaktadır. Bunlar; mikro gözenekli (< 20 Å), mezo gözenekli (20 – 500 Å) ve makro gözenekli (> 500 Å). Şekil 7.12'ye bakıldığında gözenek boyutlarının 12 Å – 20 Å arasında yoğun olduğu görülmüştür. Şekil 7.13'te verilen grafikte gözenek boyutu değerleri 20 Å – 50 Å arasında oluştuğu görülmüştür. Şekil 7.14'te verilen grafikte gözenek boyutu değerleri 12 Å – 20 Å arasında daha düzgün yapı da oluştuğu gözlemlenmiştir. 20 Å sonrasında mezo gözenek yapısı oluşmaktadır. 3:1 oranında aktive edilmiş aktif karbonların gözeneklerinin daha iyi oluşmasından ve en iyi gözenekler 3:1 oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonda oluşmasından dolayı tercih edilmiştir. Grafiklere genel olarak bakıldığında, tüm sıcaklıklarda mikro ve mezo gözenekli yapının gelişmiş olduğu görülmüştür.

Şekil 7.15'te 3:1 oranında 600°C'de üretilen aktif karbon ve manyetik aktif karbonun gözenek boyut dağılım grafiklerinin birbirine benzer olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 7.8'de verilen değerlerle Şekil 7.15'in birbirlerini doğruladığı saptanmıştır. Şekil 7.15'te verilen değerlere göre H-AC ve H-MAC aktif karbonların ikisinde de mikro gözeneklerin mezo gözeneklere göre daha az olduğu, mezo gözenek hacminin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

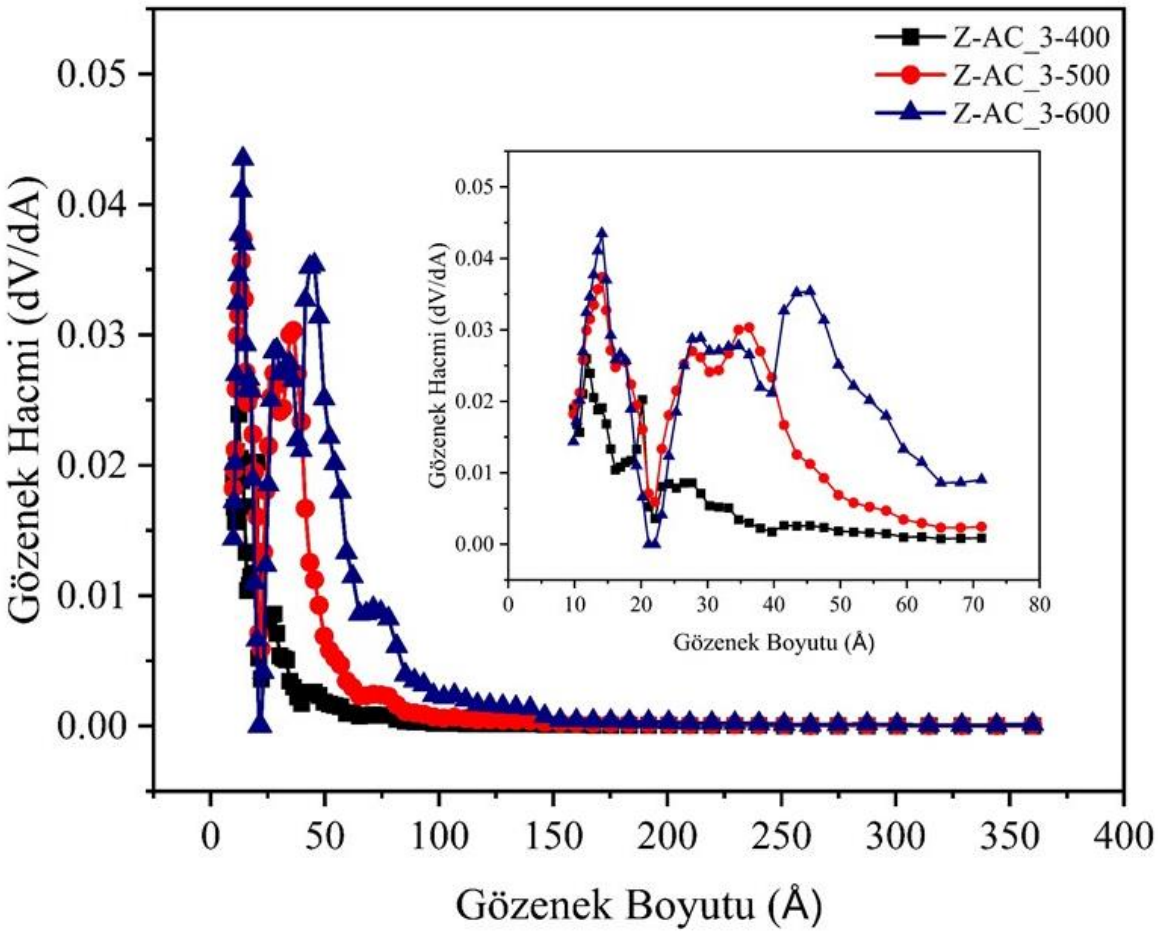
Çinko klorür ($ZnCl_2$) ile aktivasyonu yapılan limon kabuklarının farklı emdirme oranları ve farklı sıcaklıklardaki üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 7.16, 7.18, 7.18 ve 7.19'da gösterilmiştir.



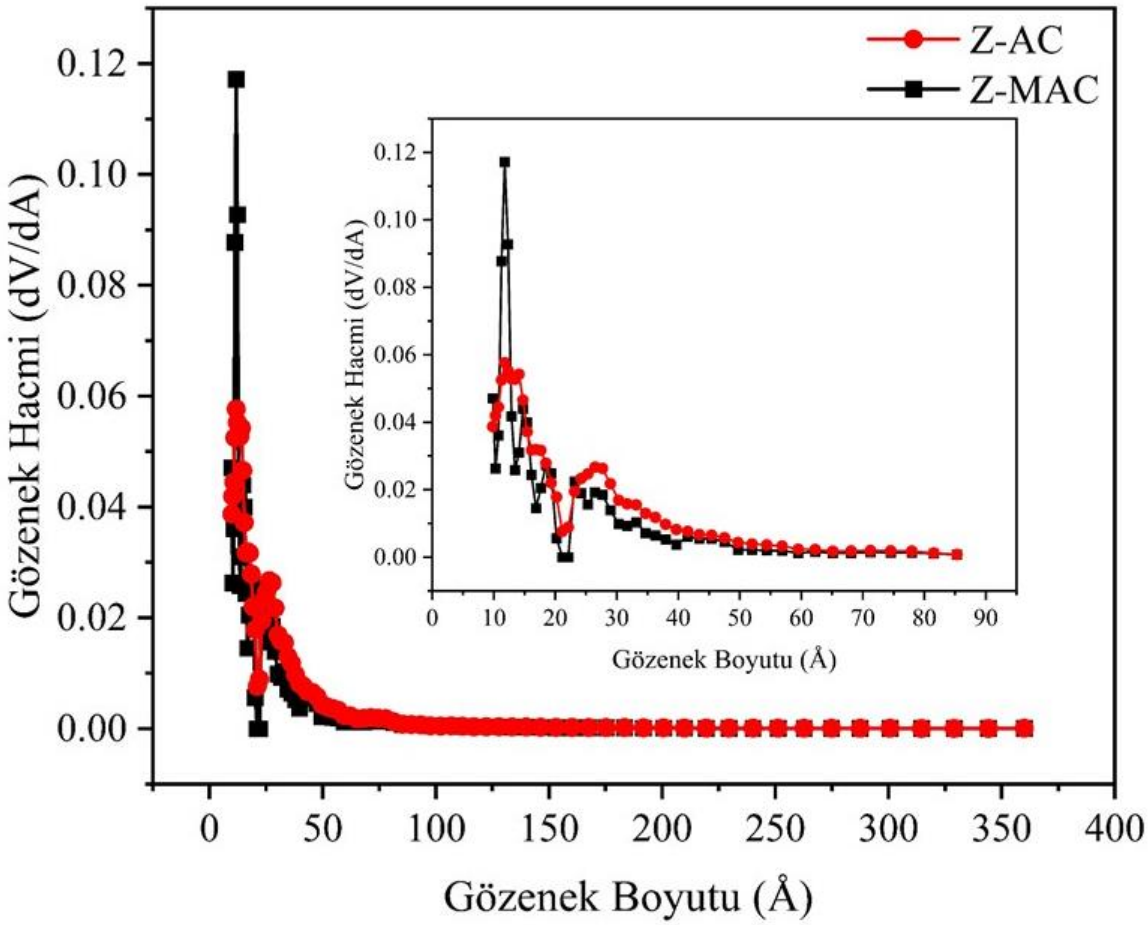
Şekil 7.16. 1:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.17. 2:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.18. 3:1 oranında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.19. $ZnCl_2$ aktivasyonu ve manyetik $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.

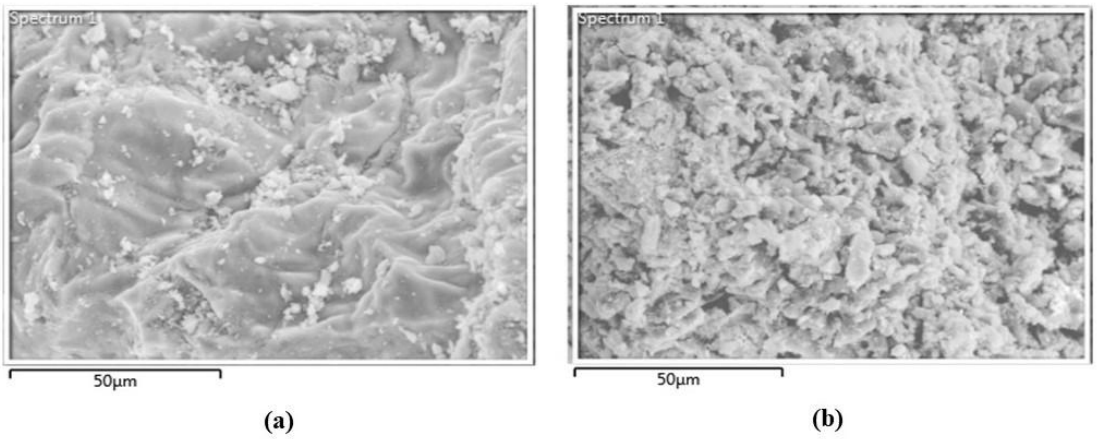
Grafiklere genel olarak bakıldığında, tüm sıcaklıklarda ve emdirme oranlarında mikro ve mezo gözenekli yapının gelişmiş olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, aktif karbonların 10 Å ile 30 Å gözenek çapı aralığında mikro gözenekli yapının yoğun olduğu Şekil 7.16'da görülmüştür ve 500 ºC sıcaklığındaki aktif karbonun gözenek boyut dağılımında mikro ve mezo gözenek yapısının 10 Å – 30 Å arasında daha iyi geliştiği görülmüştür. Şekil 7.17'de verilen grafikte gözenek boyutu değerleri 10 Å – 50 Å arasında olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 7.18'de verilen grafikte gözenek boyutu değerleri 10 Å – 50 Å arasında olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 7.19'da optimum olarak kabul edilen 1:1 oranında 500°C'de üretilen aktif karbon ve manyetik aktif karbonun gözenek boyut dağılım grafiklerinin birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. Çizelge 7.12'de verilen değerlerle Şekil 7.19'u doğruladığı

gözlemlenmiştir. Şekil 7.19'da verilen değerlere göre Z-AC'nin mikro ve mezo gözeneklerinin neredeyse eşit olduğu; Z-MAC için ise mikro gözeneklerin mezo gözeneklere göre daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Z-AC ve Z-MAC'ta mikro gözenek boyutunun birbirine çok yakın olduğu ama mezo gözenek boyutunun ise Z-AC'de daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Gözenek çapları ise Z-AC ve Z-MAC için neredeyse eşittir.

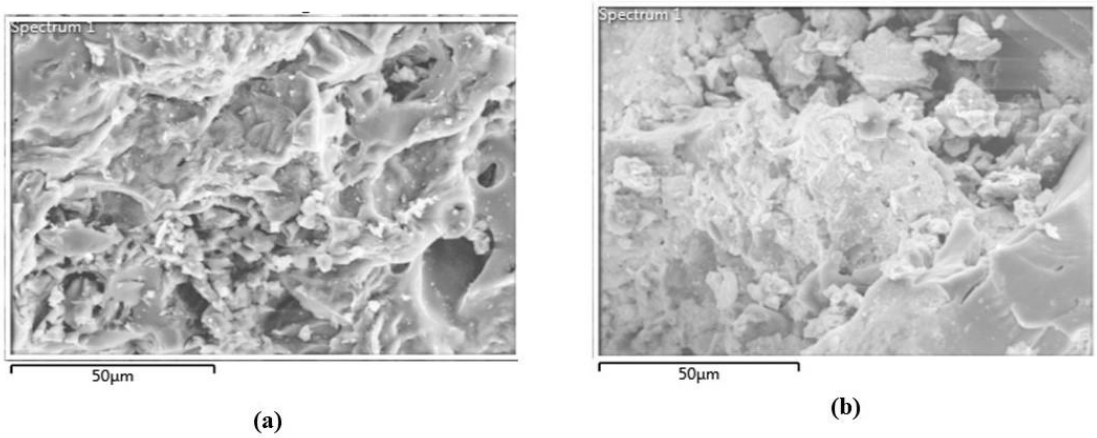
7.2.4. Aktif karbonların SEM – EDS analizleri

Şekil 7.20 ve Şekil 7.21'de fosforik asit ile aktive edilmiş aktif karbonun ve manyetik aktif karbonun SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.20. SEM görüntüleri a) H-AC b) H-MAC

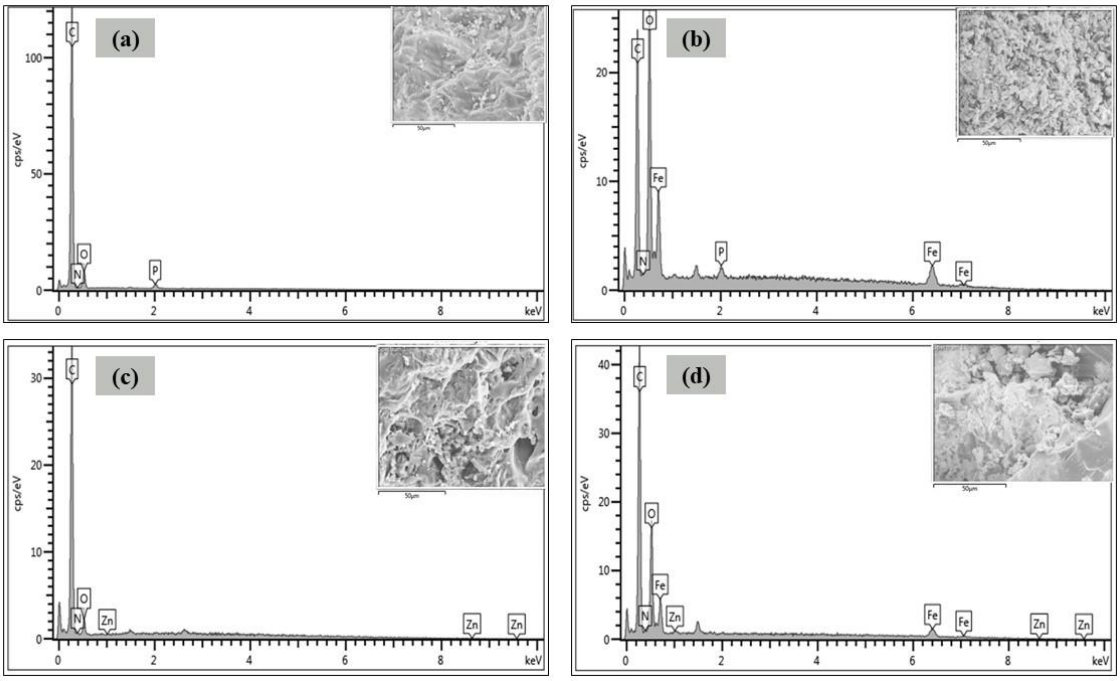
Şekil 7.20'ye bakıldığında H_3PO_4 ile aktive edilmiş limon kabuklarının sıcaklık ve emdirme oranının etkisiyle girinti ve çıktıların oluştuğu ve fosforik asit yüklemesinden kaynaklı gözeneklerin bozulduğu gözlemlenmektedir. SEM analizi sonuçlarına göre H-AC'nin yüzeyinin girinti ve çıkıntılardan oluştuğu gözlemlenmektedir. H-MAC yüzeyinin ise manyetikleştirme sonrasında daha homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. Buradan manyetikleştirme işleminin H-AC'nin gözenekleri üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Demir katkılı olan aktif karbonda oluşan gözeneklerin tıkandığı ve süngerimsi gözenekler oluştuğu görüntülerden belirlenmiştir.



Şekil 7.21.SEM görüntüleri a) Z-AC b) Z-MAC.

Şekil 7.21'e bakıldığında $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş limon kabuklarının sıcaklığın etkisiyle oluşmuş mikro gözeneklerin yapısı net bir şekilde görülmektedir. Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonda, yüksek yüzey alanı ve daha gözenekli aktif karbonlar üretilir ve böylece yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlanmaktadır. $ZnCl_2$, piroliz işlemi sırasında karbonlu materyalin ayrışmasını teşvik eden bir dehidratasyon ajanı olarak hareket eder, katran oluşumunu kısıtlar ve karbon verimini arttırır, bu da gelişmiş gözeneklere sahip olduğunu gösterir (Khalili vd., 2000). Demir oksit modifiyesi Şekil 7.21 b'de açık bir şekilde gözükmektedir. Çinko klorür aktivasyonunda oluşan gözeneklerin demir oksit nedeniyle tıkandığı ve süngerimsi gözeneklerin oluştuğu gözlemlenmektedir.

Şekil 7.22'de ise aktif karbonların EDS grafikleri ve Çizelge 7.13'te ise SEM görüntüleri çekilmiş aktif karbonların EDS analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.22. Aktif karbonların EDS sonuçları a) H-AC b) H-MAC c) Z-AC d) Z-MAC.

Çizelge 7.13. SEM görüntüleri çekilmiş aktif karbonların EDS analiz sonuçları

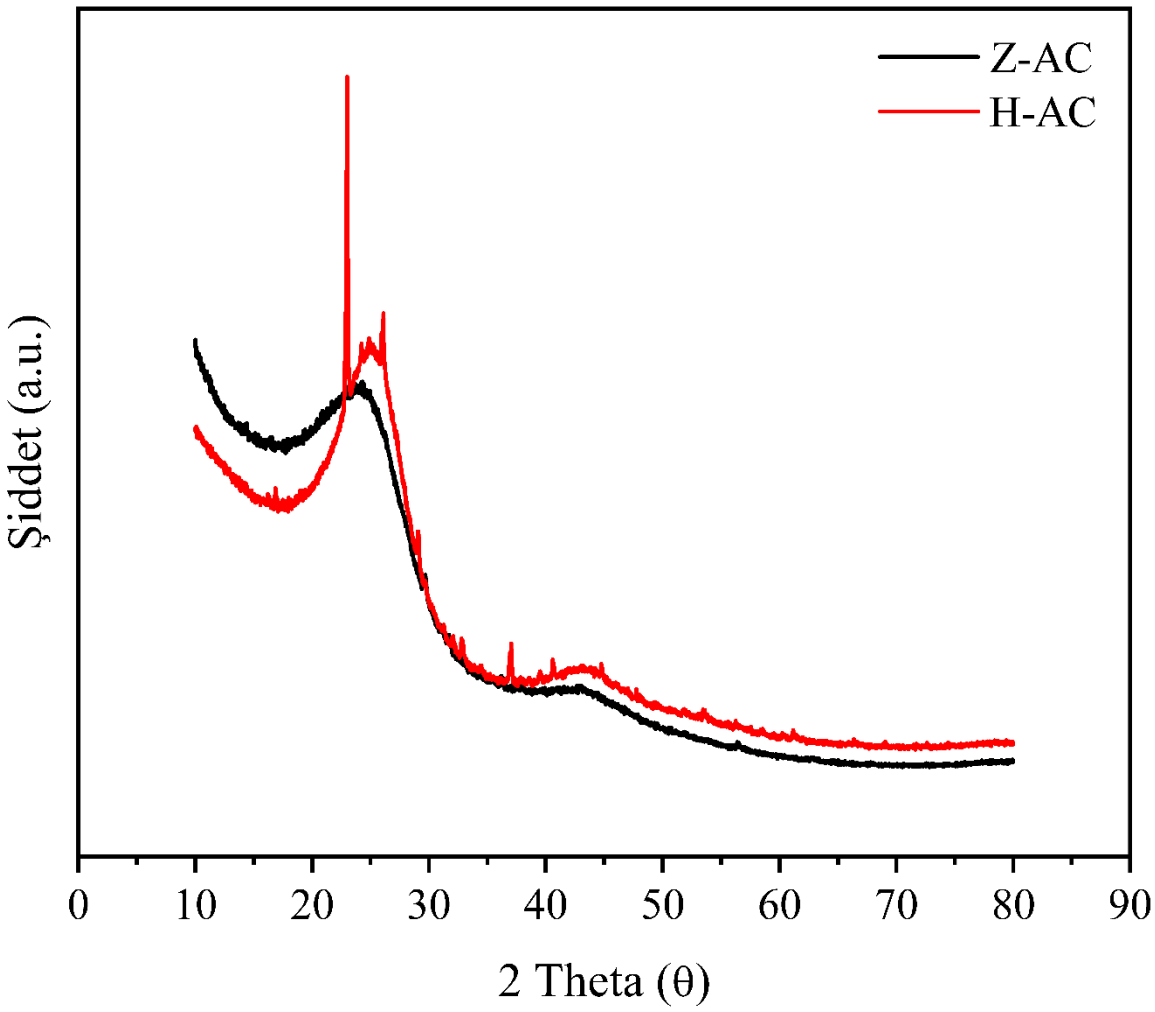
Aktif Karbon	Element	(%Wt)
H-AC	C	88,40
	O	9,17
	P	1,55
	N	0,88
H-MAC	Fe	42,62
	C	37,54
	O	18,87
	P	0,98
	N	0
Z-AC	C	89,03
	O	8,31
	N	2,38
	Zn	0,28
Z-MAC	C	54,42
	Fe	29,65
	O	15
	N	0,47
	Zn	0,47

Çizelge 7.13 incelendiği zaman demir oksit modifiyesi yapıldıktan sonra her aktif karbonda, karbon miktarlarında azalmalar mevcuttur. H-AC ve H-MAC sonuçlarına

bakıldığı zaman fosfor miktarında azalma, oksijen miktarında artma olmuştur. Z-AC ve Z-MAC sonuçlarına bakıldığı zaman oksijen miktarında ve çinko miktarında artma, azot miktarında ise azalmalar mevcuttur. Demir oksit yüklemesinden sonra %Fe içeriğinde artış olduğu görülmektedir. Bu da aktif karbon üzerinde demir elementi içeren grupların oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca aktif karbondan manyetik aktif karbon oluşturulabildiği de anlaşılabilmektedir.

7.2.5. Aktif karbonların XRD analizi

Şekil 7.23'te farklı kimyasallarla aktive edilmiş aktif karbonların XRD grafiği verilmiştir. XRD modelinde keskin kırınım tepe noktalarının bulunmaması, limon kabuğu biyolojik atığından türetilen karbon malzemelerin amorf doğasını doğrular (Surya ve Michael, 2021). 25° – 35°'de gözlemlenen pikler, amorf karbonun (002) ve (100) düzlemlerine örnek gösterilebilir. Oluşan pikler grafit kristalitinin varlığını göstermektedir. XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile literatürden elde edilen sonuçlar benzerlik göstermektedir. Xie vd. (2014) yaptığı çalışmada portakal kabuğundan aktif karbon üretilmiştir ve XRD analizinde benzer şekilde grafit kristalitinin varlığı gözlemlenmektedir. Bu da aktif karbonların benzer yapıda olduğunu göstermektedir. Daha geniş bir yüzey alanı oluşturmak için düzensiz içyapıya yol açabilen grafit kristalit ölçeğinden oluşmaktadır. Aktif karbon, gözenekli yapıya sahip ince parçacıklardan oluşur. Kristallik ne kadar düşük olursa, özgül yüzey alanı o kadar büyük olur.



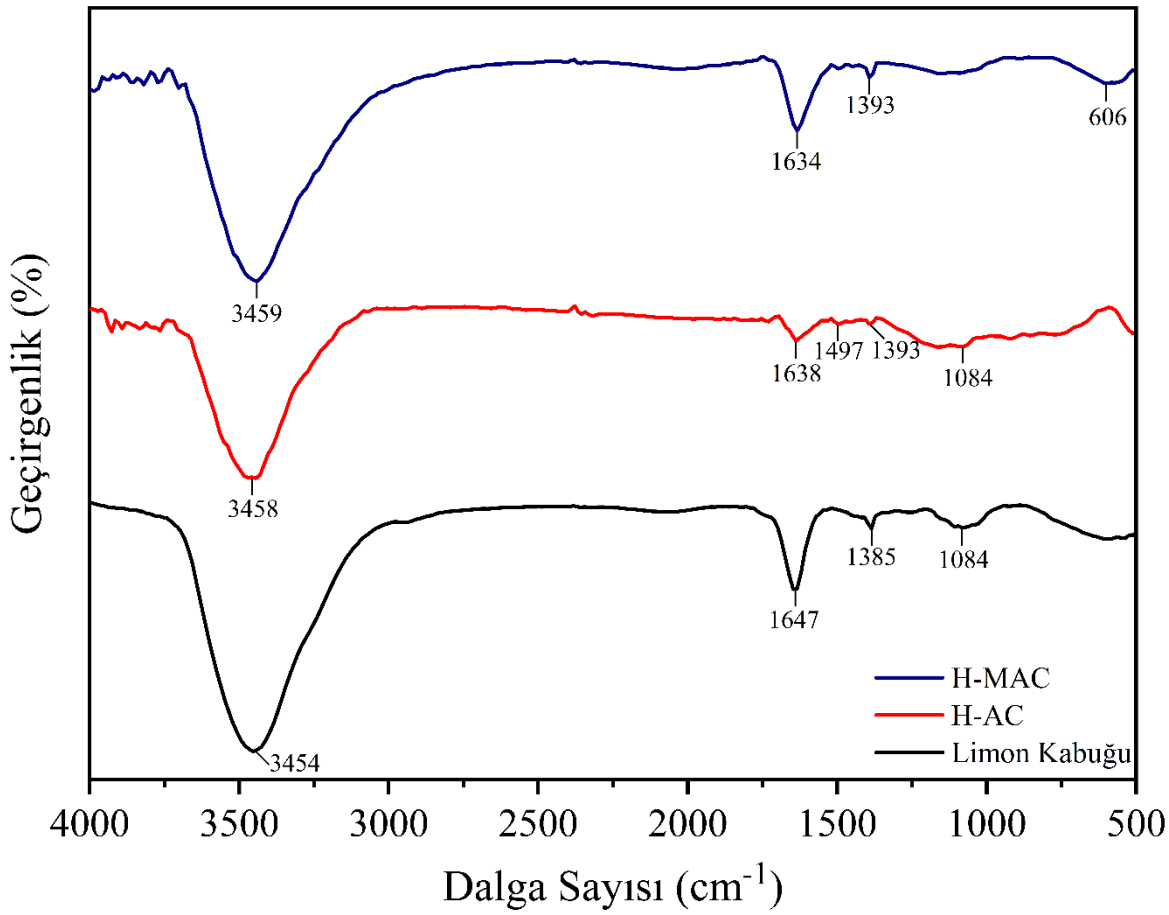
Şekil 7.23. Aktif karbonların XRD görüntüleri.

7.2.6. Aktif karbonların FT – IR analizi

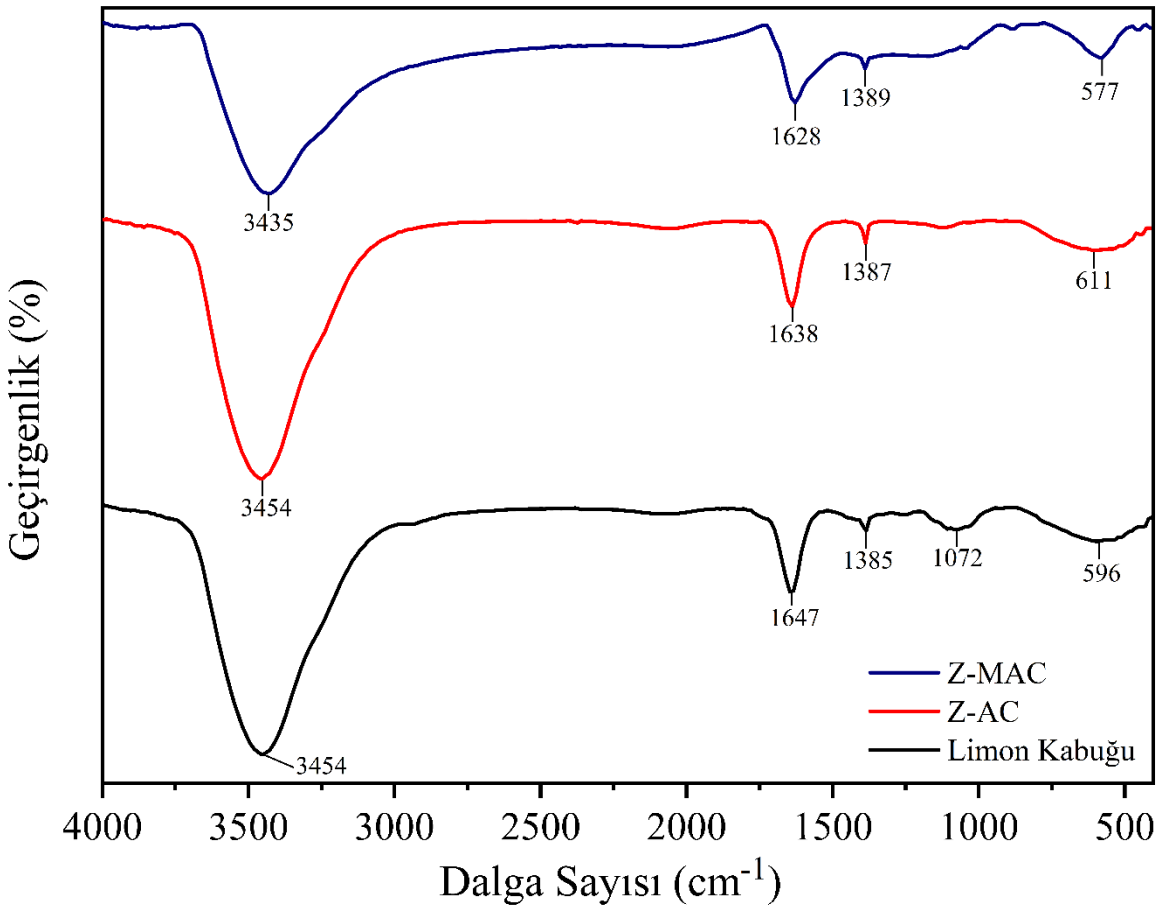
Aktif karbonların fonksiyonel grup etkisini incelemek için genellikle Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmaktadır. Şekil 7.24 ve Şekil 7.25'te H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbonların FTIR analiz grafikleri verilmiştir. FTIR analizi 500 – 4000 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumları gösterilmektedir. Limon kabuğu/H-AC/H-MAC'ın bulunduğu FTIR grafiğinde 3459 – 3458 – 3454 cm^{-1} de geniş bir pik gözükmektedir. Geniş piklerin olduğu kısımlara hidroksil fonksiyonel grupları –OH gerilme titreşimine karşılık gelir. 3200 ile 3600 cm^{-1} arasında bir pik tipik olarak hidroksil gruplarına veya adsorbe edilmiş suya atfedilir. Selüloz spektrumu için, 3300–3400 cm^{-1} civarında ortalanmış geniş pikler, hidroksil gruplarına atfedilebilir. İkinci olarak 1600 cm^{-1}'lerin olduğu kısımlar ise aromatik halkaların C-C gerilmesine karşılık gelir. Aynı zamanda

1600 cm^{-1} civarındaki pik, aromatik halka germe titreşimine atfedilir. Bu, karbonil içeren grupların oluşumunu ve ilk aromatizasyonunu gösterir. Ancak bu pikin yoğunlukları, bu noktada aromatizasyon derecesinin ve karbonil içeren grupların içeriğinin çok düşük olduğunu göstermektedir. (Guo ve Rockstraw,2006). 1000 cm^{-1}'lerin olduğu kısımlar ise C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Surya ve Michael, 2021). Aktivasyon işlemi sonucunda karbonil içeren gruplar meydana gelmiş diyemeyiz. Çünkü ham limon kabuğu örneğinde de bu gruplar gözükmektedir. Aktive edilen karbonlar için 1300–900 cm^{-1}'deki bantlar fosfor içeren gruplardan kaynaklanabilir (Puizy vd., 2016; Solum vd., 1995). Puizy vd. (2016) çalışmasında, 1220 – 1180 cm^{-1} civarındaki pikler için, bir fosfat esterdeki P=O bağının, P-O-C bağlantısındaki O-C bağının veya P'nin gerilmesinden kaynaklı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Piklerin yoğunluğu ve konumu, ham maddede bulunan fonksiyonel grupların konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Limon kabuğu/Z-AC/Z-MAC'ın bulunduğu FTIR grafiğinde 3454 – 3435 cm^{-1}'de geniş bir pik gözükmektedir. 3600 – 3100 cm^{-1}'de gözlemlenen geniş pik, alkoller, fenoller ve emilen sudan kaynaklanan -OH gerilme titreşimlerine atanır. Bu pik, fazla alkol, fenol ve emilen su içerdiği anlamına gelir. Bu piklerin yoğunluğu, aktif karbon numunelerinin spektrumlarında önemli ölçüde zayıflamış veya kaybolmuştur. Bu, hidroksil gruplarının karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri nedeniyle yapıdan kısmen uzaklaştırıldığını gösterir. 1647 – 1638 – 1628 cm^{-1}'de üç hammadde içinde farklı genliklerde pikler görüldüğü görülmektedir. 1685 – 1570 cm^{-1}'deki pik, muhtemelen aromatik halkadaki yüksek oranda konjuge karboniller, C=C ve C=N gerilme titreşimlerinin üst üste binen piklerin sonucudur. Spektrumların, daha yüksek sıcaklığın fonksiyonel gruplarında uçucu ürünler olarak çıkarılmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır. 1600 cm^{-1} ve 1437 cm^{-1} civarındaki piklere aktif karbon numuneleri için aromatik halka titreşimlerine bağlanmaktadır ve aromatik yapının bozulması olarak yorumlanabilir (Yağmur vd., 2020).



Şekil 7.24. H-AC, H-MAC ve limon kabuğunun FTIR spektrumu.



Şekil 7.25. Z-AC, Z-MAC ve limon kabuğunun FTIR spektrumu.

7.3. Aktif Karbonların Elektrokimyasal Analizleri

Elektrot malzemeleri olarak üretilen karbon örnekleri ile elektrokimyasal analizler yapılmıştır. Belirli bir çalışma aralığı belirlenip sabit potansiyel aralığında farklı çalışma parametreleriyle spesifik kapasitans hesaplanmıştır. Kapasitans değeri yüksek olan elektrot için döngü denemeleri yapılmıştır.

7.3.1. Döngüsel voltametri analizi sonuçları

Döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal bir tepkime hakkında hızlı bir şekilde kantitatif veri elde etmek için kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu bölümde elektrotların spesifik kapasitansları karşılaştırılarak ilerlenecektir. İncelenecek parametreler

ise bağlayıcının etkisi, iletken ajanın etkisi, aktivasyon ajanının etkisi ve elektrot çözeltisinin oranıdır.

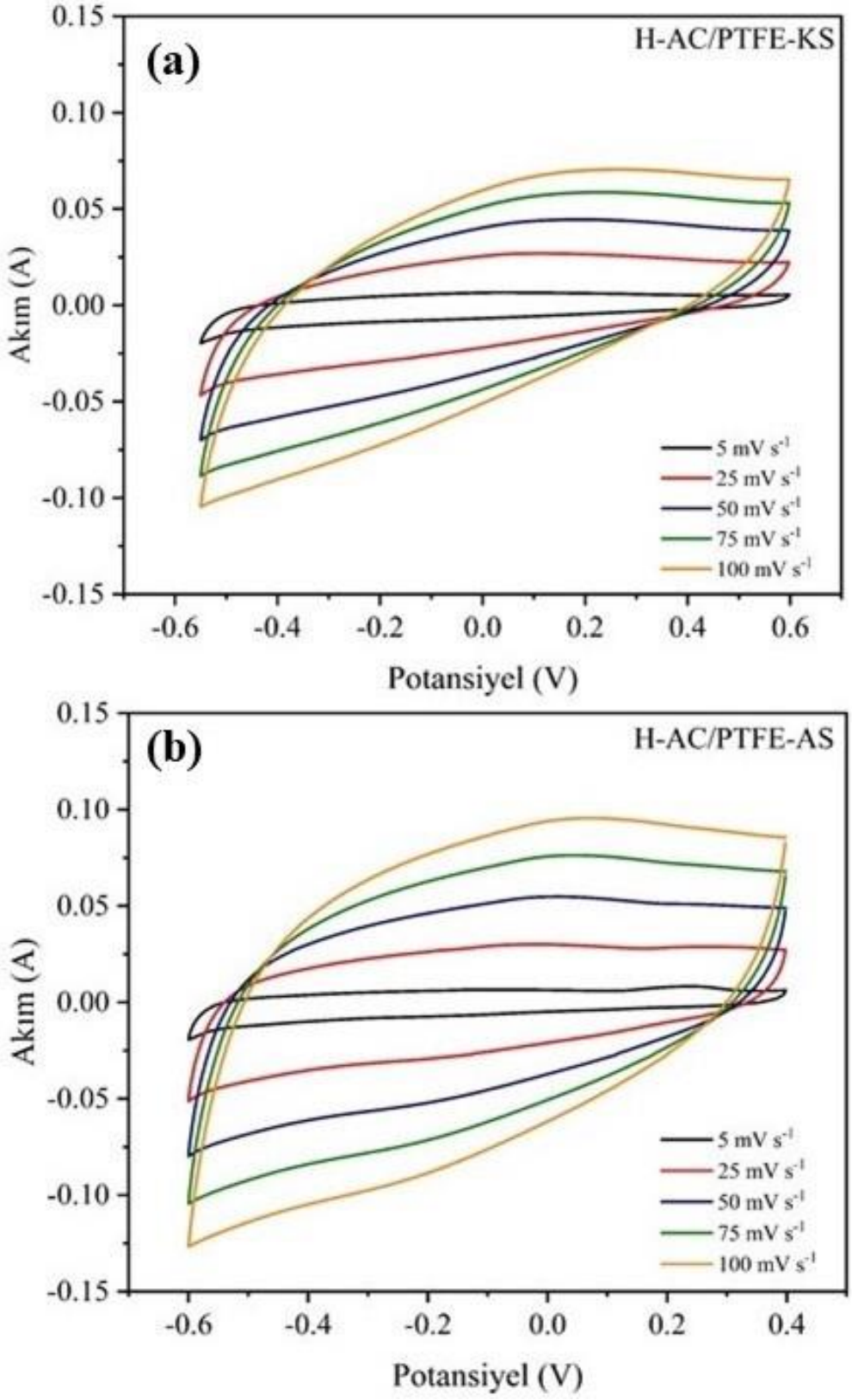
7.3.1.1. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları

Bu çalışmada iki farklı elektrot çözeltisi oranı kullanılmıştır. Bu oranlarda aynı bağlayıcı kullanılıp farklı iletken ajanları kullanılmıştır ve buradaki kapasitans farkları incelenmiştir. Karbon elektrotların CV eğrileri Şekil 7.26 ve Şekil 7.27'de sunulmuştur. Karbon elektrotlara 5 farklı tarama hızında döngüsel voltametri analizi uygulanmıştır. Çalışılan iki farklı oranda da çalışma potansiyel aralıkları yaklaşık 1 V olarak belirlenmiştir. Abioye ve Ani (2015) çalışmalarında elektrikli çift katmanlı kapasitörlerin için kapasitif davranışın dikdörtgen şeklinde oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu dört elektrot örneğinde bu grafikler elde edilmiştir. 8:0,5:1,5 oranında negatif bölgede çalışılmış olsa da 8:1:1 oranında hem negatif hem de pozitif bölgede çalışılmıştır. 8:1:1 oranında karbon siyahı kullanılan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı kullanılan elektrotun taradığı alana göre daha küçüktür. Bu da spesifik kapasitans değerlerinde artışa neden olmuştur. 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı kullanılan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı kullanılan elektrotun taradığı alana göre daha büyüktür. Bu da spesifik kapasitans değerlerinde artışa neden olmuştur. Çalışılan iki oranda da karbon siyahı kullanılan elektrotlar incelendiğinde taranılan alanının büyüdüğü gözlemlenmektedir ve kapasitans değerinin arttığı gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında asetilen siyahı kullanılan elektrotun 8:1:1 oranında asetilen siyahı kullanılan elektrotun taradığı alana göre alanın daraldığı gözlemlenmektedir. Fakat spesifik kapasitans değerlerine bakıldığında 8:0,5:1,5 oranının kapasitansı daha iyi sonuç vermiştir.

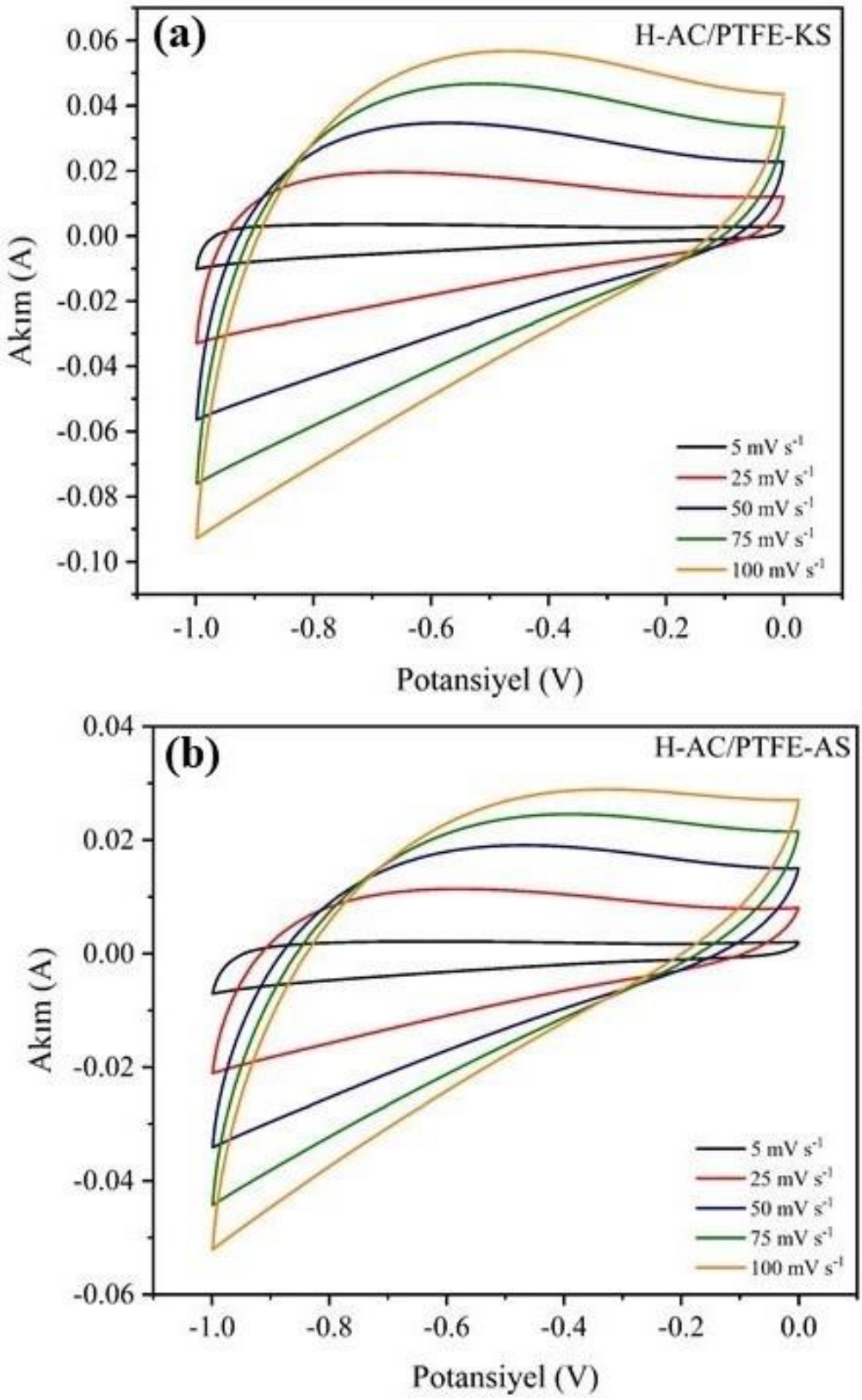
Çizelge 7.14'te CV analizi sonuçlarına göre spesifik kapasitans değerleri sunulmuştur. Fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak asetilen siyahı ve karbon siyahı kullanılan elektrolit çözeltilerinde çalışma aralığı olarak (0,00) – (-1,00) V belirlenmiştir. 8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PTFE iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrolit çözeltisinde çalışma aralığı (0,60) – (-0,55) V belirlenirken, iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanılan çözeltide çalışma aralığı (0,40) – (-0,60) V olarak belirlenmiştir. Çizelgeye bakıldığı zaman karbon siyahı oranının artması sonucu ile spesifik kapasitansta artış olduğu

gözlemlenmiştir, fakat asetilen siyahı oranının artmasıyla spesifik kapasitans azalmıştır. Her elektrot için şu söylenebilir ki tarama hızı arttıkça kapasitans değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu da iyon verimliliğinin düşük tarama hızlarında daha iyi olduğunu göstermektedir. Eğriler, iyi bir dikdörtgen şekil, iyi bir simetri ve daha düşük tarama hızında hiçbir redoks piki göstermez; bu EDLC için enerji depolama mekanizmasının elektrikli çift katmanlı kapasitörünkine uygun olduğunu gösterir (Basri ve Dolah, 2013). Spesifik kapasite esas olarak aktif karbon elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzdeki çift katman kapasitesinden elde edilir ve bu nedenle iyi döngüsel performans gösterir (Zhang vd., 2019).

Bağlayıcı oranlarına bakıldığı zaman; 8:1:1 oranında asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotların kapasiteleri karbon siyahı ile hazırlanan elektrotların kapasitelerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ama 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotlarda daha iyi sonuçlar ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.26. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS.



Şekil 7.27. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS.

Çizelge 7.14. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

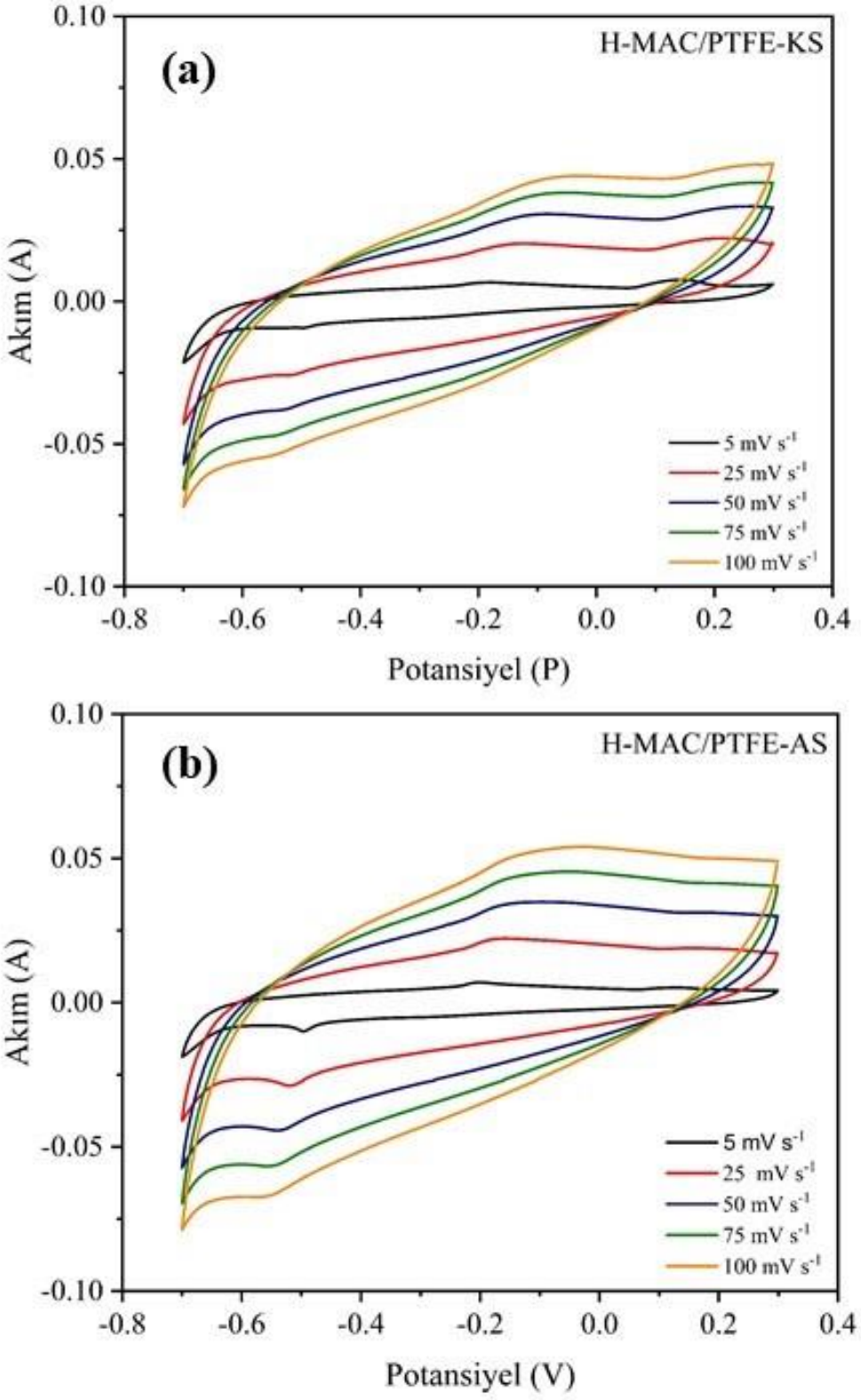
	H-AC/PTFE-KS		**H-AC/PTFE-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	77,62±0,010	130,83±0,256	89,14±0,005	92,16±0,240
25	54,20±0,225	111,36±0,127	71,02±0,110	69,31±0,120
50	42,50±0,160	94,61±0,135	61,63±0,010	53,52±0,085
75	35,80±0,060	82,50±0,111	55,33±0,050	43,28±0,050
100	31,22±0,040	73,23±0,091	50,66±0,035	36,24±0,050

Manyetik karbon elektrotların CV grafikleri Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'da sunulmuştur. Voltomogramları incelendiğinde 8:1:1 oranında hazırlanan H-AC'nin hem karbon siyahı hem de asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotlarının CV eğrilerinde pikler gözlemlenmiştir. H-AC elektrotunun H-MAC elektrotuna göre daha iyi kapasitif davranış göstermiştir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan H-AC elektrotunun ve H-MAC elektrotunun CV eğrileri incelendiğinde neredeyse aynı olduğu gözükmektedir. 8:1:1 oranında hazırlanan iki elektrotta hem pozitif ve hem de negatif bölgede çalışılmıştır. 8:0,5:1,5 oranında ise sadece negatif bölgede çalışılmıştır. Hazırlanan dört farklı elektrotun çalışma potansiyel aralığı 1V olarak bulunmuştur. EDLC'ler için voltomogram eğrileri yaklaşık dikdörtgen şeklinde oluşmaktadır, çalışılan 8:0,5:1,5 oranı için bu öngörü geçerlidir. Düşük tarama hızlarında, 8:1:1 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alandan daha büyüktür ve kapasitesi daha iyi sonuç vermiştir; yüksek tarama hızlarında ise durum tam tersidir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan iki elektrotun alanı neredeyse aynıdır bu spesifik kapasitans sonuçlarından da gözükmektedir. CV eğrileri incelendiğinde de 8:0,5:1,5 oranının her iki bağlayıcı içinde daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmektedir.

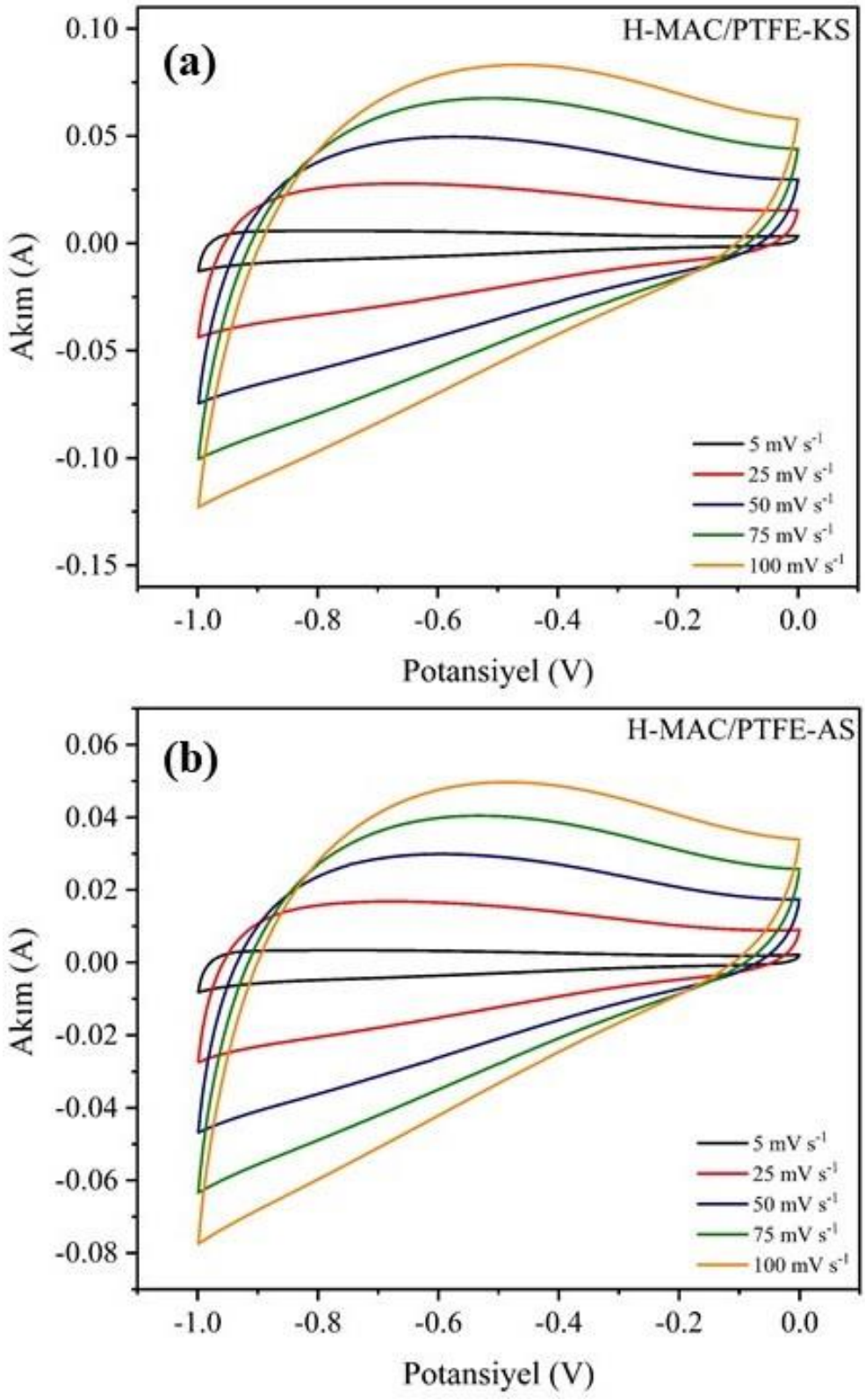
Çizelge 7.15'te ise dört farklı koşulda hazırlanmış elektrotlara ait kapasitans değerleri verilmiştir. Fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların 8:0,5:1,5

oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak asetilen siyahı ve karbon siyahı kullanılan elektrolit çözeltilerinde çalışma aralığı olarak (0,00) – (-1,00) V belirlenmiştir. 8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak asetilen siyahı ve karbon siyahı kullanılan elektrolit çözeltilerinde çalışma aralığı olarak (0,30) – (-0,70) V belirlenmiştir. İletken ajanın artmasıyla kapasitede artışlar meydana gelmiştir. Her iki oranda da tarama hızının artışı kapasitenin düşüşüne neden olmuştur. 8:1:1 oranında hazırlanan iki elektrotta da ani düşüşler mevcuttur. H-AC ve H-MAC için en iyi kapasitans değerini 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrot ile ulaşılmıştır. H-AC ve H-MAC elektrotlarında 8:0,5:1,5 olan oranda 8:1:1 oranına göre daha iyi sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir. 8:0,5:1,5 oranında manyetik aktif karbon-asetilen siyahı ile hazırlanan elektrot normal aktif karbon-asetilen siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha iyi sonuç vermiştir.

8:1:1 oranında H-AC için bağlayıcı olarak asetilen siyahı kullanılan elektrot, H-MAC için bağlayıcı olarak karbon siyahı kullanılan elektrot daha sonuç vermiştir. 8:0,5:1,5 oranında hem H-AC hem de H-MAC'ta bağlayıcı olarak karbon siyahı kullanılan elektrotlarda daha iyi kapasitans değerleri elde edilmiştir. Düşük tarama hızlarında yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir.



Şekil 7.28. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b) H-MAC/PTFE-AS.



Şekil 7.29. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b)H-MAC/PTFE-AS.

Çizelge 7.15. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	H-MAC/PTFE-KS		**H-MAC/PTFE-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	74,85±0,017	130,35±0,175	62,55±0,321	127,26±0,163
25	43,93±0,140	112,68±0,025	42,62±0,044	110,70±0,023
50	31,67±0,072	96,43±0,083	33,36±0,040	95,02±0,087
75	25,41±0,022	84,76±0,083	28,25±0,022	83,60±0,062
100	21,48±0,020	75,80±0,083	24,82±0,000	74,80±0,073

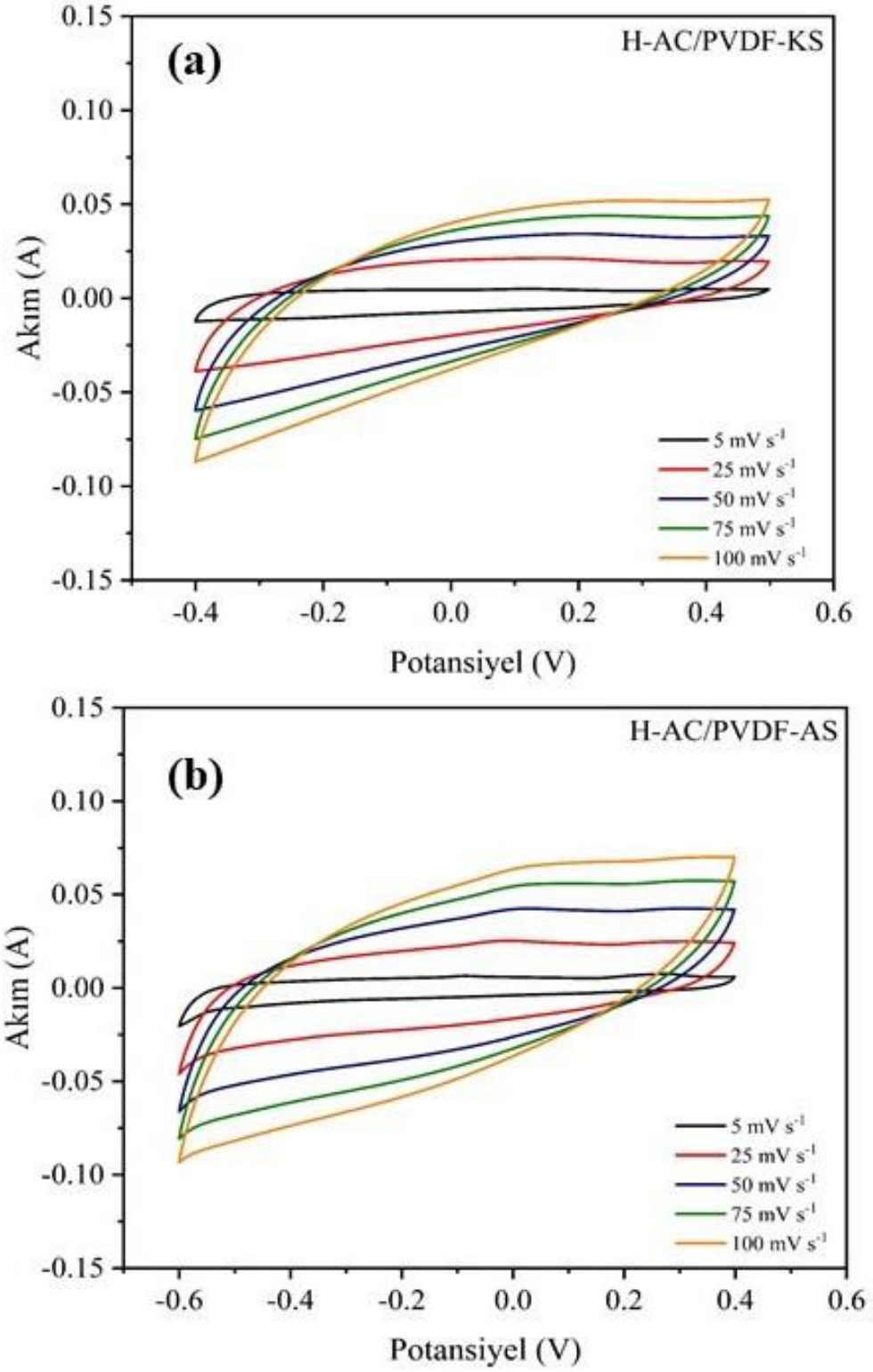
7.3.1.2. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları

Bu bölümde bağlayıcı olarak PVDF, iletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı kullanılmıştır ve bu bağlayıcının spesifik kapasitans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 7.30 ve Şekil 7.31'de elektrotların CV grafikleri verilmiştir. Çalışılan iki oranda da elektrotların çalışma potansiyeli 0,90 – 1,30 V arasında değişiklik göstermiştir. PTFE bağlayıcı ile hazırlanan elektrotların CV grafiklerinde pikler olmamasına rağmen PVDF bağlayıcısı ile olan elektrotlarda pozitif bölgede küçük pikler olduğu gözlemlenmiştir. Bu küçük piklerin ise redoks tepkimelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dört elektrotta hem pozitif hem de negatif bölgede çalışılmıştır. Düşük tarama hızında, 8:1:1 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alandan daha küçük olduğu gözükmektedir ama spesifik kapasitans değerleri incelendiği zaman karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun kapasitansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alan karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alana göre daha büyüktür ve bu kapasitans değerlerinden de gözükmektedir. 8:0,5:1,5 oranında asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun daha iyi kapasitans değeri verdiği gözlemlenmiştir.

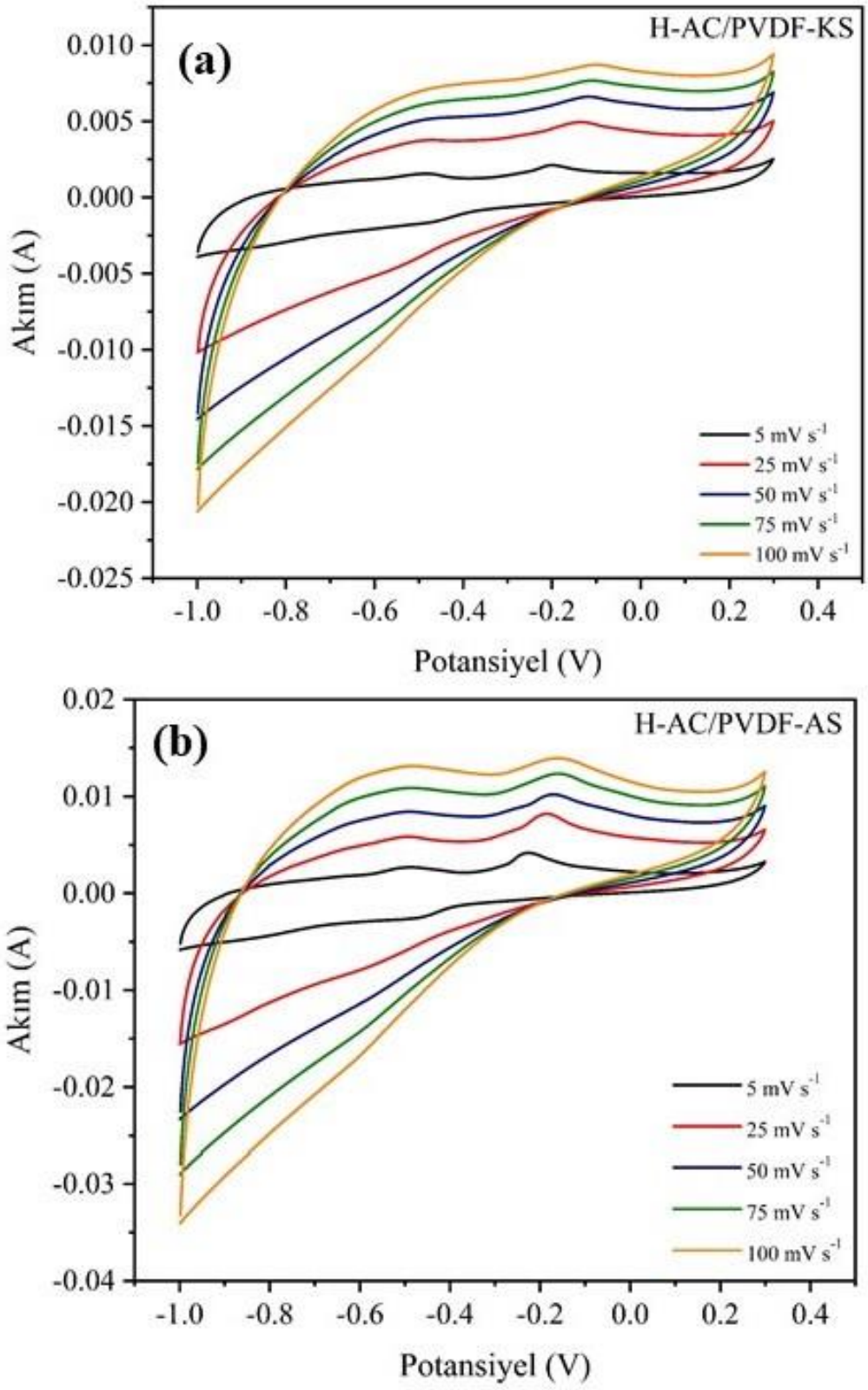
Çizelge 7.16'da PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan elektrotların kapasitans değerleri verilmiştir. Çizelge incelendiğinde spesifik kapasitansların hemen hemen birbirlerine yakın olduğu gözükmektedir. Tarama hızı arttıkça kapasitans değerinde düşüş olduğu gözükmektedir. Dört elektrotta da en yüksek kapasitans değerlerine en düşük tarama hızında ulaşılmıştır. Tarama hızının artmasından kaynaklı kapasitans değerlerinde ani düşüşler görülmektedir. Bunun nedeni ise iyonların gözeneklere adsorbe olmak için süresinin kısa olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Makro – mezo gözenekler, biyokütleyi önemli ölçüde geliştirir ve ayrıca şarj – deşarj işlemleri sırasında iyonların difüzyon mesafesini kısaltan ve yüksek hız kabiliyetini destekleyen iyon tamponlama rezervuarları olarak işlev görür. Karmaşık difüzyon yolları, yüksek tarama hızlarında iyon taşınmasının sınırlandırılmasını şiddetlendirerek çift katmanlı kapasitans oluşumunu geciktirir (Li vd., 2015).

8:1:1 oranında iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrot için çalışma aralığı (0,50) – (-0,40) V, iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanılan elektrot için çalışma aralığı (0,40) – (-0,60) V belirlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında iletken ajan olarak hem karbon siyahı hem de asetilen siyahı kullanılan elektrotlar için (0,30) – (-1,00) V belirlenmiştir. Her iki oranda da hem pozitif hem de negatif bölgede çalışılmıştır. 8:1:1 oranı 8:0,5:1,5 oranına göre CV eğrilerinin yaklaşık dikdörtgen şeklinin oluştuğu gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında her iki bağlayıcının pozitif bölgede küçük pikler oluşturduğu gözlemlenmektedir. Burada bağlayıcı olarak kullanılan karbon siyahı ve asetilen siyahı kapasitans sonuçları hemen hemen birbirine eşittir. En iyi kapasitans sonucu 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak asetilen siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotta alınmıştır.

PTFE ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan sekiz elektrot incelendiğinde 8:1:1 oranında PVDF ile hazırlanan elektrotlarında spesifik kapasitans sonuçlarının daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Fakat 8:0,5:1,5 oranında PTFE-karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun PVDF-karbon siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha iyi kapasitif sonuç vermiştir.



Şekil 7.30. 8:1:1oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS.



Şekil 7.31. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS.

Çizelge 7.16. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	H-AC/PVDF-KS		**H-AC/PVDF-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	96,92±0,180	95,51±0,700	93,20±0,272	110,13±1,571
25	59,97±0,091	45,88±0,335	65,92±0,100	53,20±0,232
50	42,51±0,108	31,63±0,186	52,52±0,094	38,16±0,291
75	33,71±0,042	25,26±0,173	44,00±0,028	31,70±0,141
100	28,27±0,030	21,58±0,130	37,86±0,025	27,84±0,103

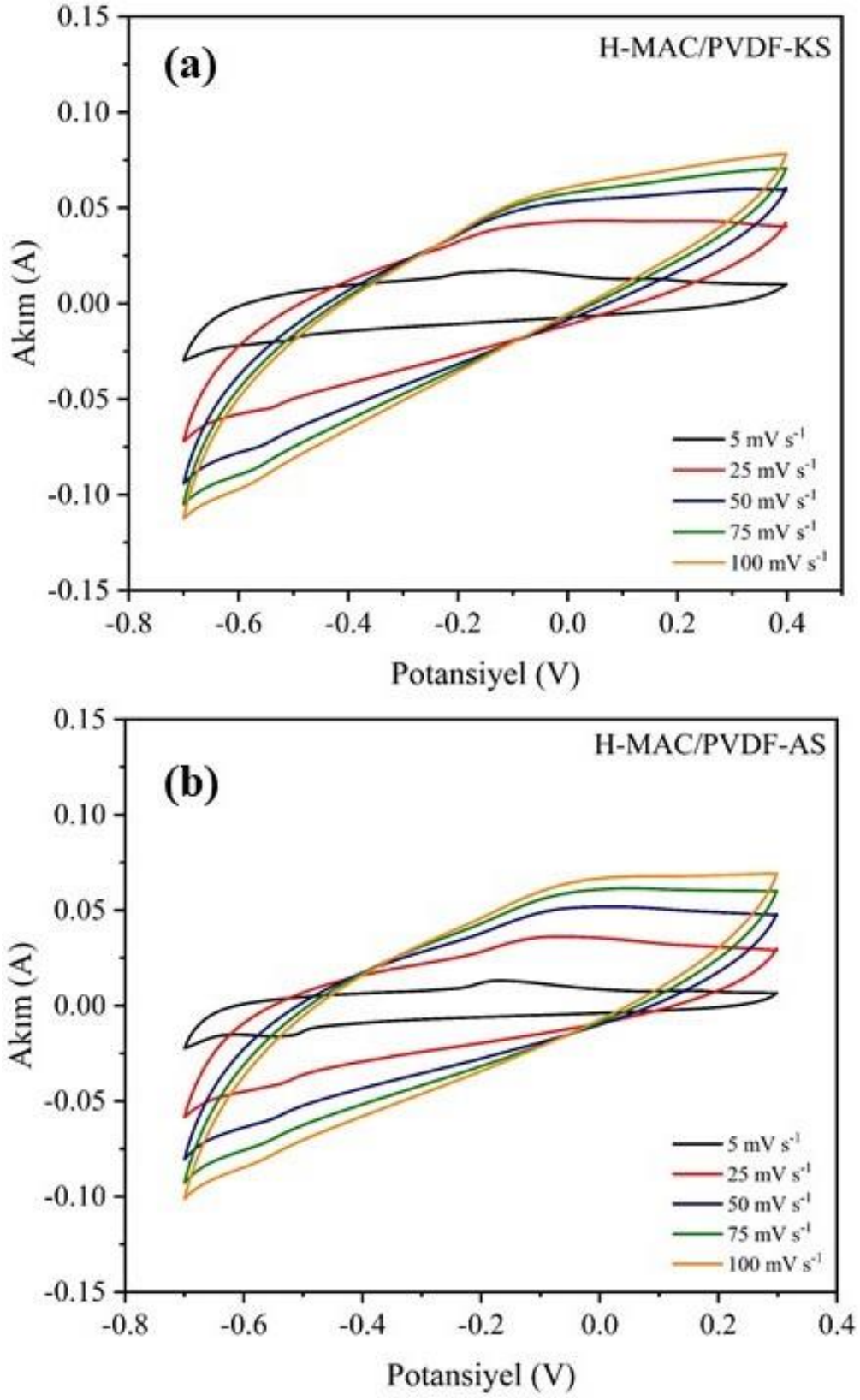
H-MAC elektrotlarının CV grafikleri Şekil 7.32 ve Şekil 7.33'te sunulmuştur. CV eğrileri incelendiğinde 8:1:1 oranında hazırlanan H-MAC elektrotları hem pozitif hem de negatif bölgede çalışılmıştır. CV eğrilerimde küçük pikler gözükmektedir. Bu piklerin nedeni ise redoks tepkimelerin gerçekleştiği söylenebilir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan H-MAC elektrotları hem pozitif hem de negatif bölgede çalışılmıştır. Bu dört elektrotun da çalışma potansiyel aralığı 1 – 1,1 V arasındadır. Dikdörtgen şekli 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotlarda daha iyi gözükmektedir. 8:1:1 oranında hazırlanan iki elektrotun taradığı alan neredeyse aynıdır, bu kapasitans değerlerinden de belirtilmektedir. 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alandan fazladır, bu kapasitans değerlerinden de gözükmektedir. CV eğrilerinden de anlaşıldığı üzere 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun daha iyi spesifik kapasitans sonucu verdiği gözlemlenmektedir.

Çizelge 7.17'de ise dört analizin kapasitans sonuçları verilmiştir. 8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PVDF ve iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinde çalışma aralığı (0,40) – (-0,70) V, iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinde (0,30) – (-0,70) V olarak belirlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak PVDF ve iletken ajan olarak asetilen siyahı ve karbon siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinde çalışma aralığı (0,00) – (-1,00) V olarak belirlenmiştir. H-MAC/PVDF-AS

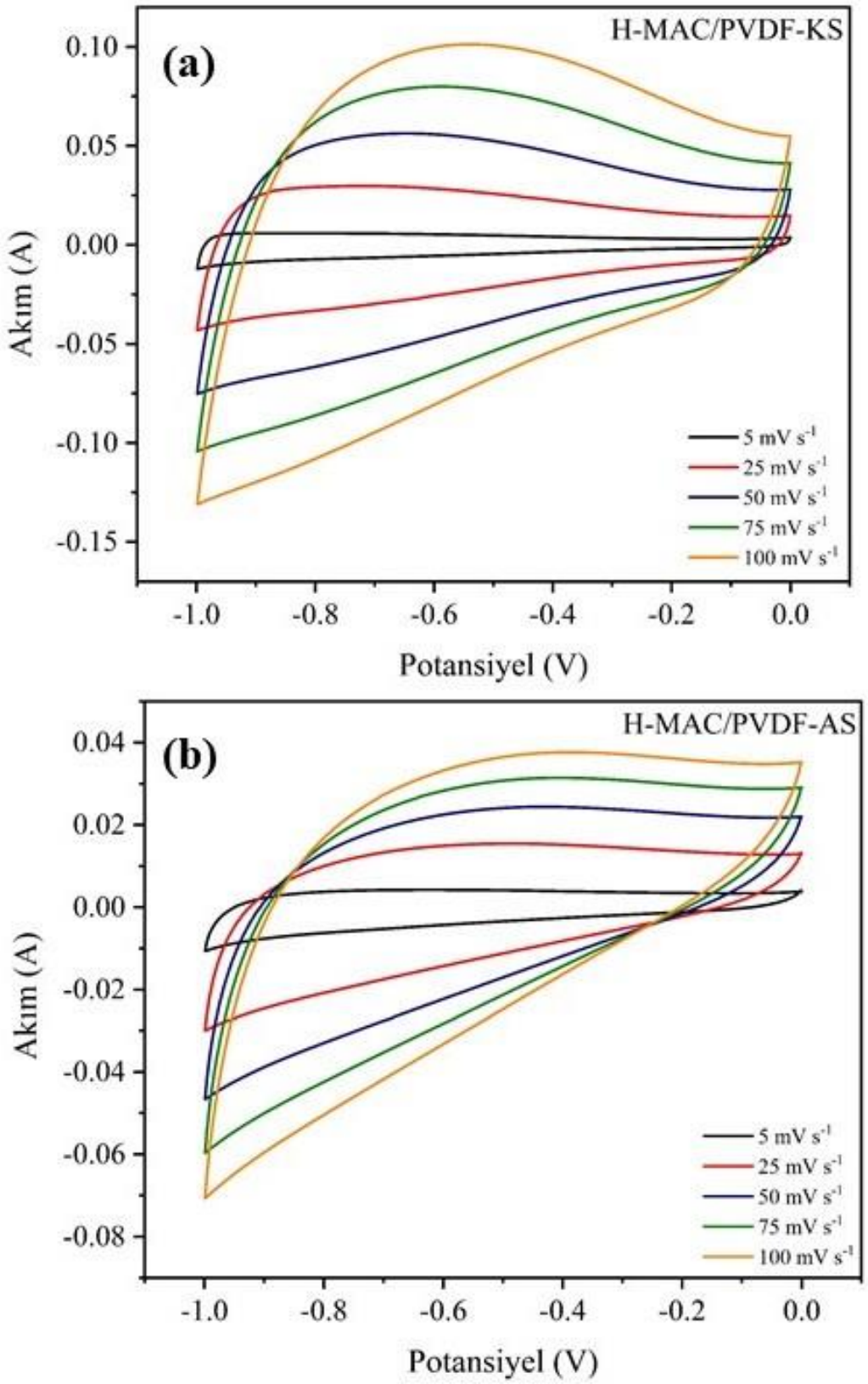
elektrotunda düşük tarama hızında iletken ajanın artmasıyla spesifik kapasitansta artışların gerçekleştiği gözlemlenmiştir. H-MAC elektrotlarında 8:0,5:1,5 oranı 8:1:1 oranına göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. H-MAC elektrotları ile H-AC elektrotlarında göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. Düşük akım yoğunluklarında yüksek kapasitelere ulaşılmıştır. En yüksek kapasitans değerine 8:0,5:1,5 oranında 5 mV s^{-1} tarama hızındayken ulaşılmıştır.

Bu bölümde hazırlanan elektrotların kapasite değerleri birbirine çok yakındır. En iyi kapasitans değeri 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak karbon siyahı kullanılan elektrotta alınmıştır.

PTFE ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan sekiz elektrot incelendiğinde 8:1:1 oranında PVDF-karbon siyahı ve PVDF-asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotların PTFE-karbon siyahı ve PTFE-asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotlardan daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında PVDF-karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun PTFE-karbon siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha iyi kapasitif sonuç vermiştir. 8:0,5:1,5 oranında PTFE-asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun PVDF-asetilen siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha iyi kapasitif sonuç vermiştir.



Şekil 7.32. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS.



Şekil 7.33. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS.

Çizelge 7.17. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

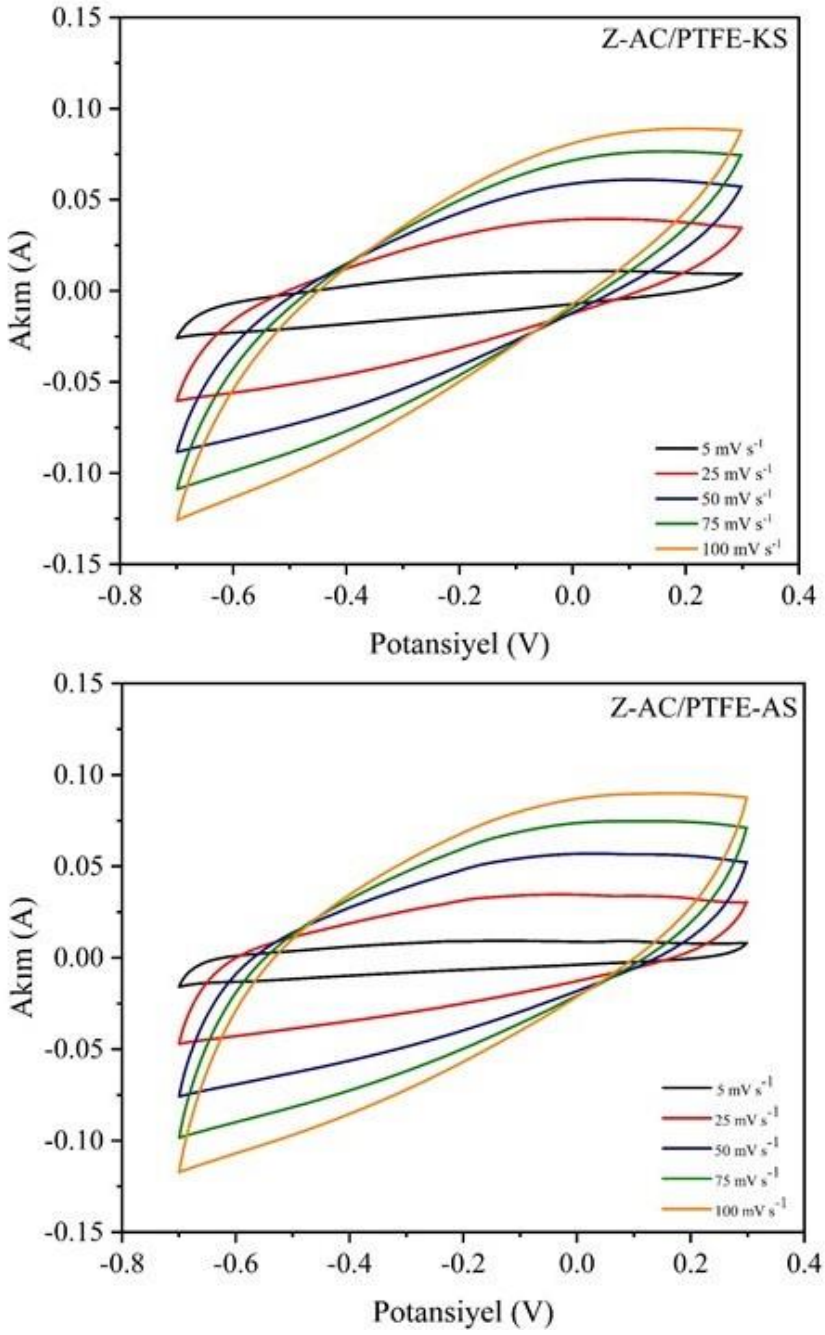
	H-MAC/PVDF-KS		**H-MAC/PVDF-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	122,91±0,098	161,87±0,160	120,97±0,126	123,10±0,641
25	55,04±0,687	151,40±0,041	68,42±0,545	80,10±0,262
50	31,26±0,167	138,130±0,027	45,35±0,177	60,46±0,182
75	21,94±0,048	127,40±0,052	34,00±0,075	50,40±0,144
100	17,12±0,018	118,30±0,044	27,20±0,015	44,06±0,110

7.3.1.3. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları

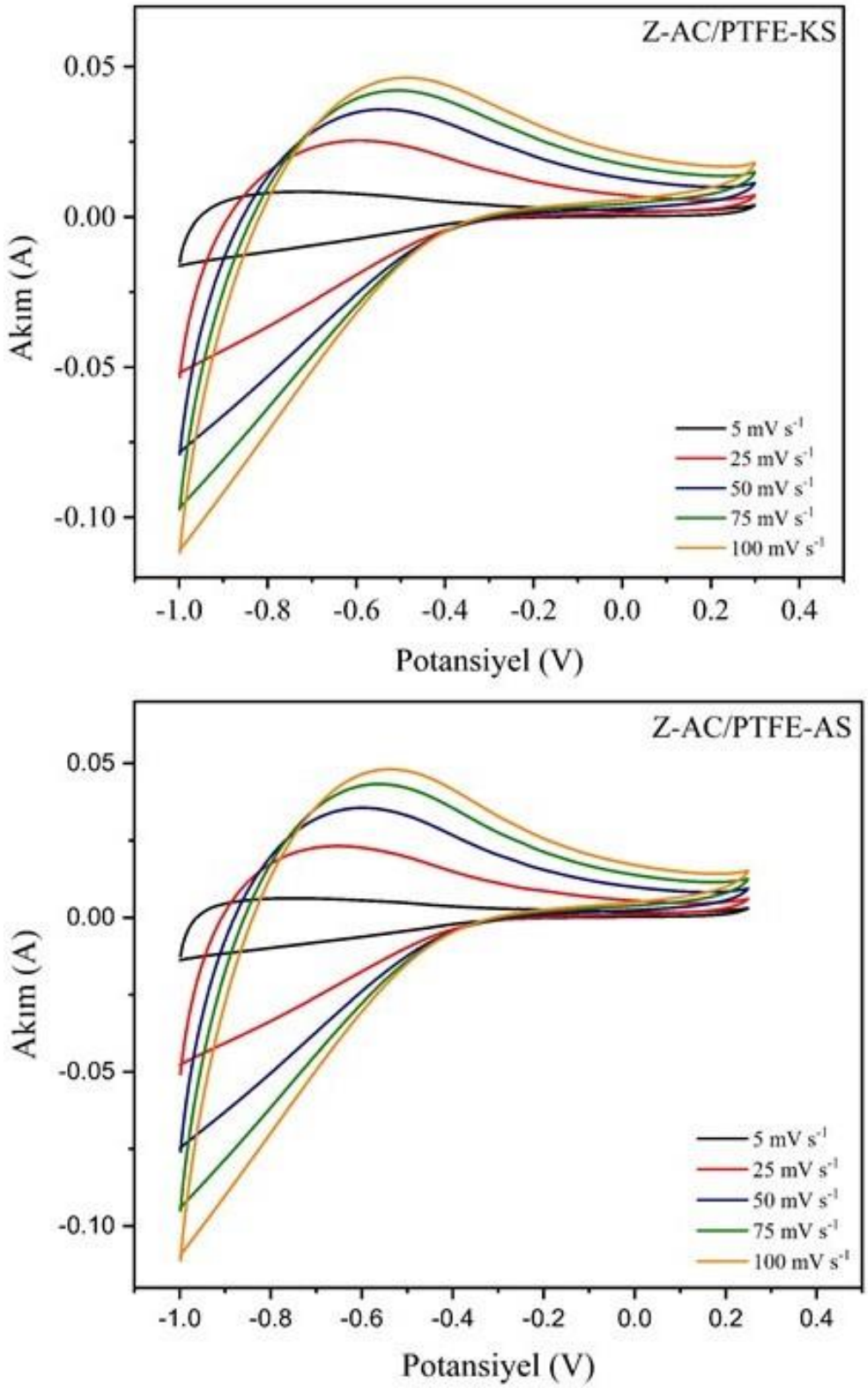
Şekil 7.34 ve Şekil 7.35'te Z-AC elektrotlarının CV grafikleri verilmiştir. Elektrotların çalışma potansiyel aralıkları 1,00 – 1,30 V arasında değişiklik göstermiştir. Her iki oranda hazırlanan elektrotların CV grafiklerinde pikler gözükmemektedir. Hazırlanan dört elektrotta hem pozitif hem de negatif bölgeden çalışmıştır. 8:1:1 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alandan küçüktür ama kapasitans değerleri birbirine çok yakındır. 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun taradığı alan asetilen siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha küçüktür, kapasitans değerlerine bakıldığında da asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotununki daha iyi sonuç vermiştir. CV grafiklerine bakıldığı zaman eğrilerin çift tabakalı kapasitör davranışı gösterdiğini desteklemektedir.

Çizelge 7.18'de PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan elektrotların kapasitans değerleri verilmiştir. Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların 8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinin çalışma aralığı olarak (0,30) – (-0,70) V olarak belirlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrot için

çalışma aralığı (0,30) – (-1,00) V, iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanılan elektrot için çalışma aralığı (0,25) – (-1,00) V belirlenmiştir. Çizelgeye incelendiğinde spesifik kapasitans değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Tarama hızı arttıkça kapasitans değerinde düşüş mevcuttur. En yüksek kapasitans değerlerine en düşük tarama hızında sahip olmuştur. Bağlayıcı olarak asetilen siyahı kullanılan elektrotlarda kapasitans sonuçlarında daha iyi veriler elde edilmiştir. En iyi kapasitans sonucu ise 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak asetilen siyahı kullanılan elektrotta elde edilmiştir.



Şekil 7.34. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS.



Şekil 7.35. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS.

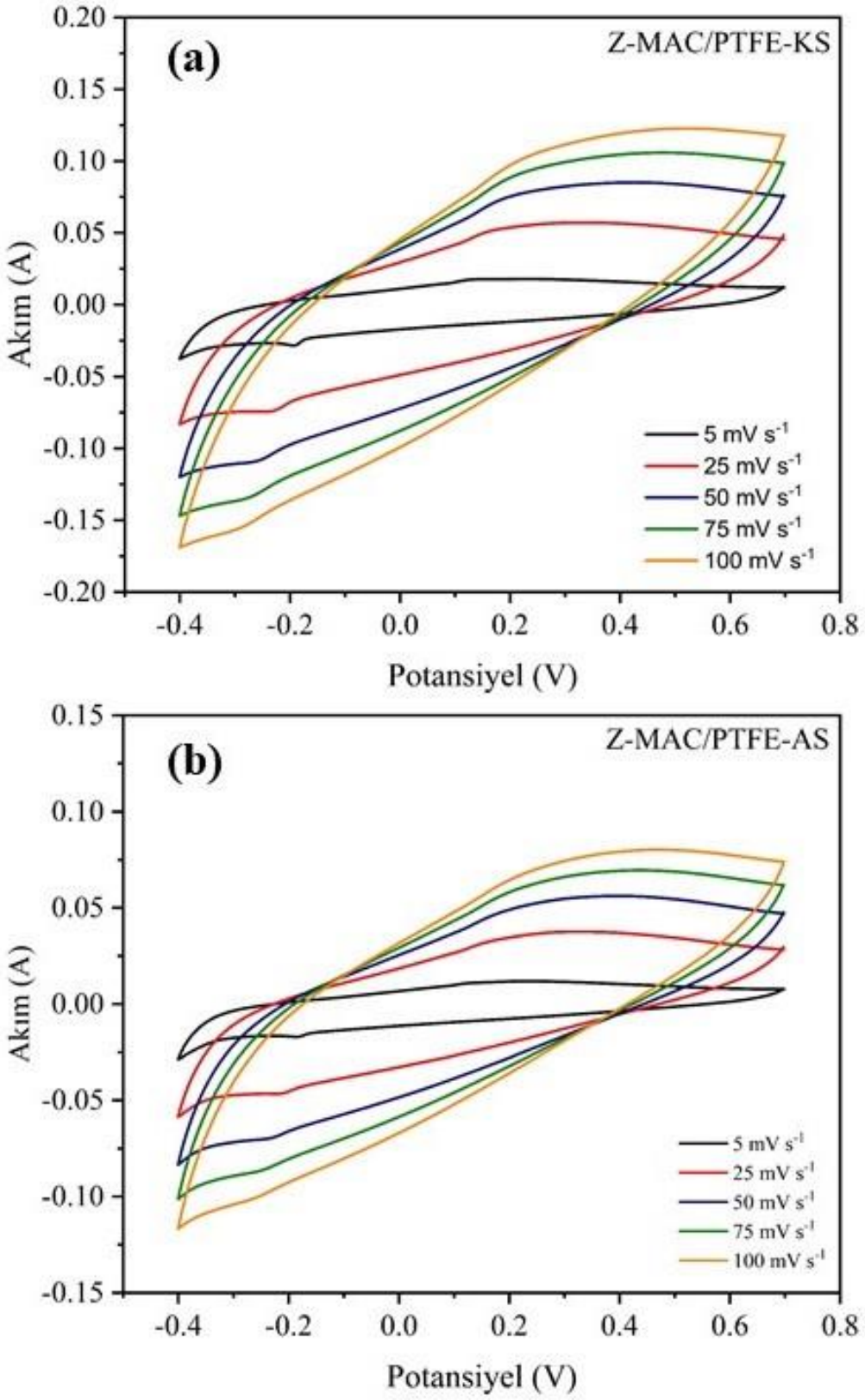
Çizelge 7.18. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	Z-AC/PTFE-KS		**Z-AC/ PTFE -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	104,40±0,207	111,75±0,538	107,95±0,300	148,95±0,513
25	85,00±0,250	62,66±0,944	73,50±0,336	92,52±1,763
50	57,80±0,150	43,31±0,635	56,70±0,200	67,75±1,016
75	52,80±0,078	33,46±0,520	46,75±0,113	53,81±0,845
100	39,09±0,105	27,31±0,467	40,00±0,077	44,44±0,940

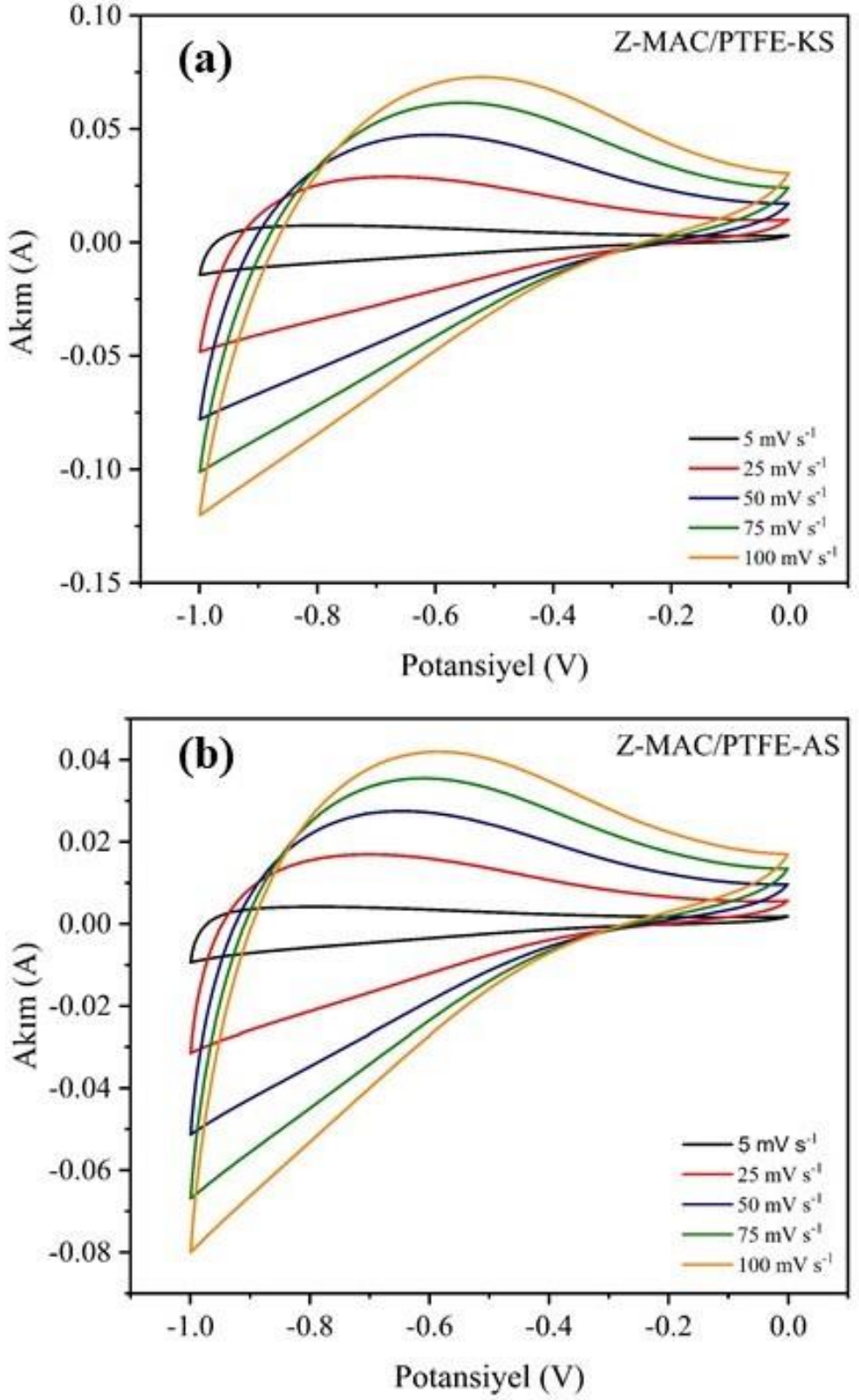
Z-MAC elektrotlarının CV eğrileri Şekil 7.36 ve Şekil 7.37'de verilmiştir. Bu dört elektrotunda çalışma potansiyel aralığı 1 – 1,10 V arasında değişmektedir. Grafiklere bakıldığında 8:1:1 oranında hazırlanan Z-MAC elektrotlarının grafiklerin de negatif bölge de küçük pikler gözükmektedir. Bu pikler yükseltgenme ve indirgenme pikleridir, redoks pikleri olarak da tanımlanmaktadır. 8:1:1 oranında hazırlanan iki elektrotta hem pozitif hem de negatif bölgede çalışma gerçekleştirmiştir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan iki elektrotta negatif bölgede çalışma gerçekleşmiştir. 8:1:1 oranında hazırlanan iki elektrotun taradığı alan birbirine çok yakındır, bu 8:0,5:1,5 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun alanı asetilen siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha küçük bir alandır fakat kapasitans değerlerinde karbon siyahı ile hazırlanan elektrot daha iyi sonuç vermiştir.

Çizelge 7.19'da ise dört analizin kapasitans sonuçları verilmiştir. 8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinin çalışma aralığı olarak (0,70) – (-0,40) V olarak belirlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinin çalışma aralığı olarak (0,00) – (-1,00) V olarak belirlenmiştir. İletken ajanın artmasıyla kapasitede artış olduğu gözlemlenmiştir. Düşük akım yoğunluklarında yüksek kapasitelere ulaşılmıştır. En yüksek kapasitans değerine 8:0,5:1,5 oranında 5 $mV\ s^{-1}$ tarama hızındayken ulaşılmıştır.

Bu bölümde hazırlanan elektrotların normal aktif karbon elektrotlarına göre daha iyi kapasitans değeri verdiği gözlemlenmiştir. Bu da demirin iletkenliğinden dolayı yüksek iletkenliklerinin yanı sıra karbon malzemeye göre daha yüksek özgül kapasitansları ve daha düşük dirençleri nedeniyle yüksek enerji ve güce sahip süperkapasitör elektrotları için alternatif malzemelerden biri olmasından kaynaklıdır (Convay, 1991). Geçiş metali hidroksitleri, tabakalar arasında geniş bir boşluk ile uygun redoks reaksiyonları sağlayarak, kapasitans değerini arttırır. Bununla birlikte, geçiş metalleri oksit formlarına kıyasla daha fazla yük depolama sunabilir, buna karşılık gelen oksitlerin elektronik iletkenliği daha yüksektir (Forouzandeh vd., 2020).



Şekil 7.36. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS.



Şekil 7.37. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS.

Çizelge 7.19. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

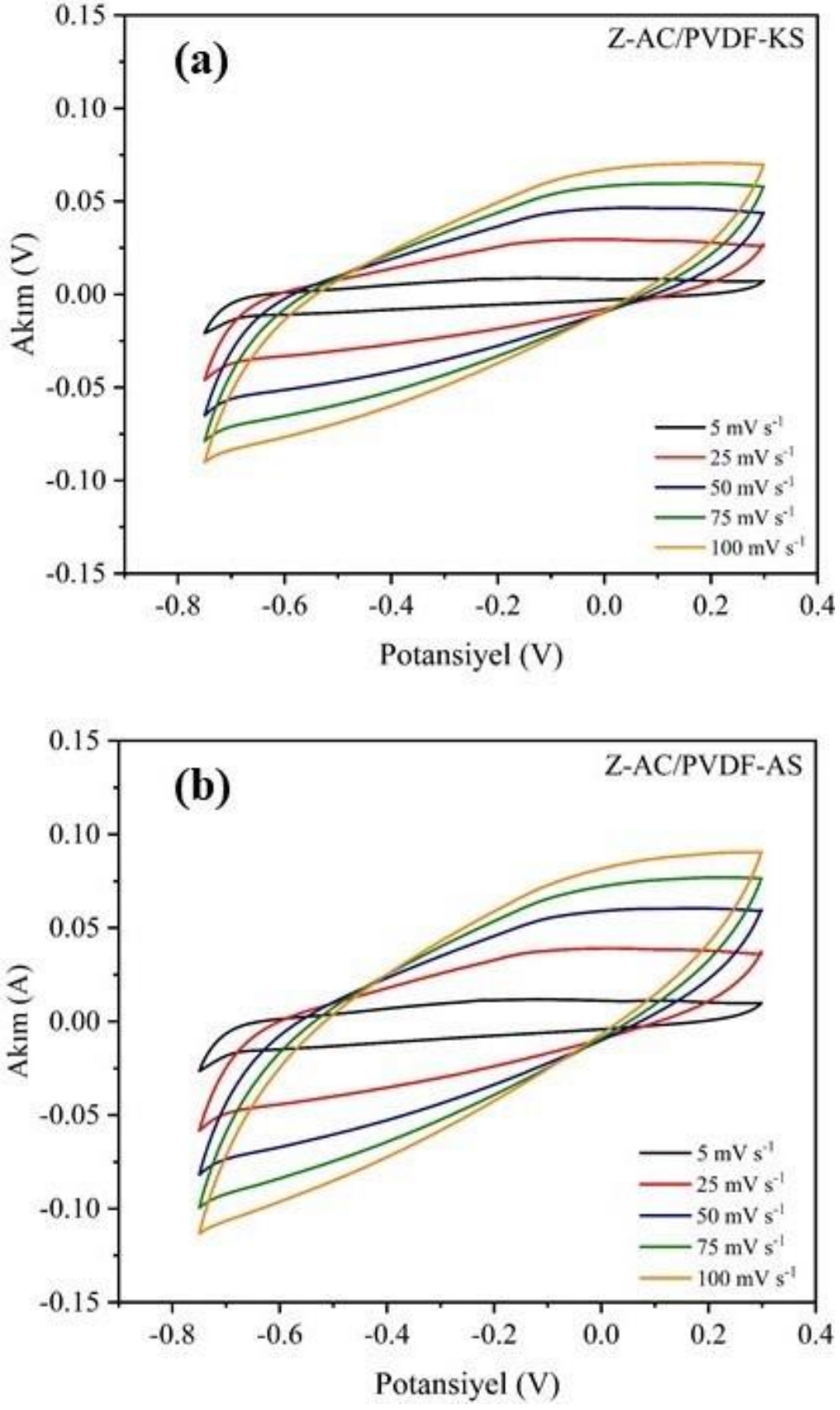
	Z-MAC/PTFE-KS		**Z-MAC/ PTFE -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	106,10±0,144	138,10±0,055	90,35±0,210	124,22±0,041
25	58,62±0,510	98,70±0,134	51,15±0,500	90,00±0,090
50	41,00±0,160	77,65±0,040	36,34±0,167	71,22±0,080
75	31,85±0,080	65,00±0,045	28,60±0,100	60,13±0,034
100	26,20±0,040	56,10±0,030	23,85±0,002	52,50±0,027

7.3.1.4. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için döngüsel voltametri analizi sonuçları

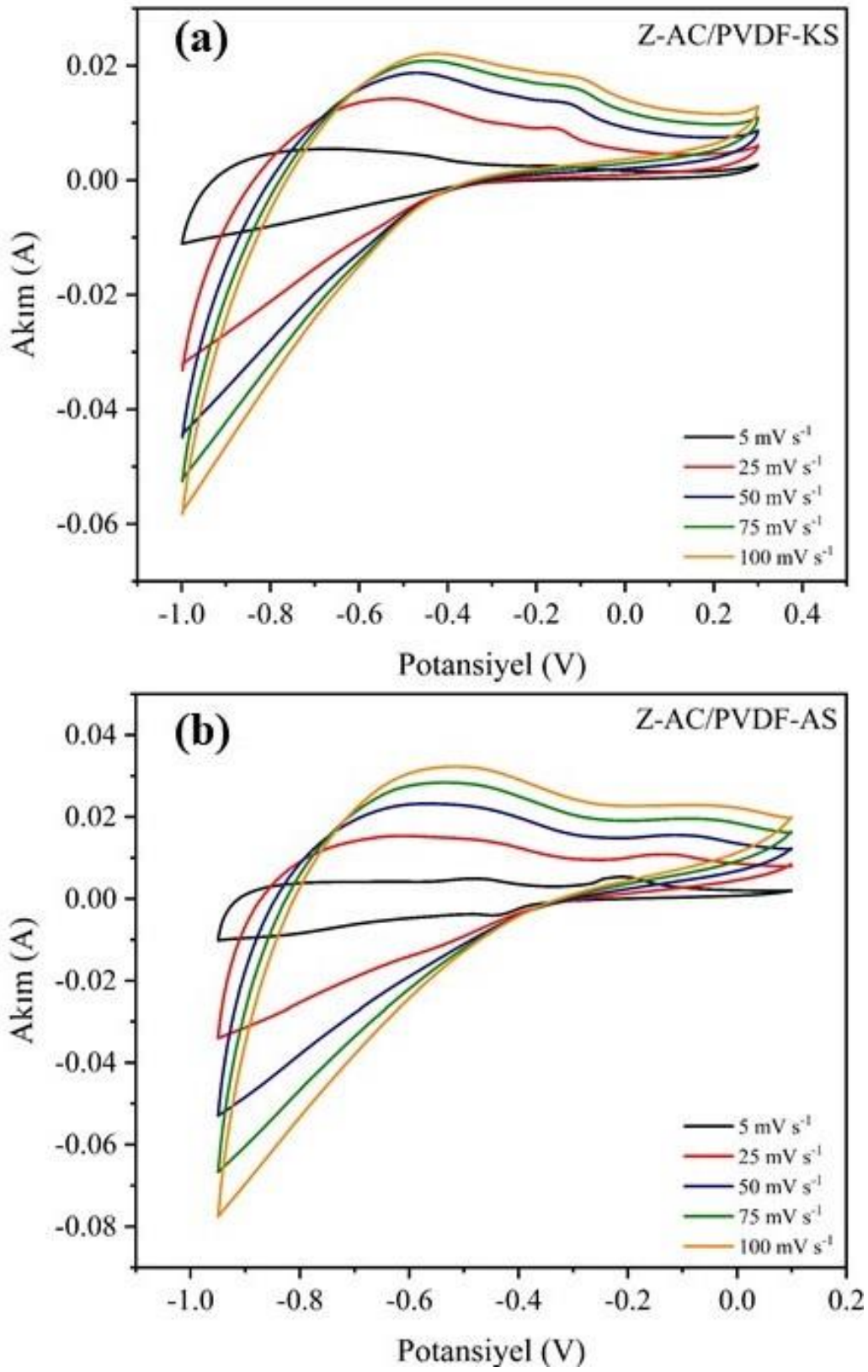
Z-AC elektrotlarına ait CV grafikleri Şekil 7.38 ve Şekil 7.39'da gösterilmiştir. Hazırlanan dört elektrotun çalışma potansiyel aralıkları 1,05 – 1,3 V arasında değişmektedir. Her ili oranda hem pozitif hem de negatif bölgede çalışmalar sürdürülmüştür. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotlarda pik görülmemiştir. Fakat 8:0,5:1,5 oranında (0,00) V – (0,40) V arasında küçük pikler mevcuttur. Redoks pikleri olarak düşünülmektedir. Hazırlanan dört elektrotta da tarama hızının artmasıyla akımın da arttığı gözükmektedir. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotlar artan tarama hızında çift tabaka kapasitörler için gözlemlenen yaklaşık dikdörtgen şeklini koruduğu gözlemlenmektedir.

Z-AC elektrotlarına ait spesifik kapasitans değerleri Çizelge 7.20'de verilmiştir. 8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PVDF ve iletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinin çalışma aralığı olarak (0,30) – (-0,75) V olarak belirlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrot çözeltisinin çalışma aralığı olarak (0,30) – (-1,00) V, iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltisini çalışma aralığı (0,10) – (-0,95) V olarak belirlenmiştir. En yüksek kapasitans değerlerine en düşük tarama hızı olan 5 mV s-1'de

ulaşılmıştır. Z-AC/PVDF-KS elektrotunda 8:1:1 oranından 8:0,5:1,5 oranındaki kapasitans değerlerinde düşüş gözlemlenmektedir. Bunun nedeni fazla miktarda bağlayıcı aktif maddenin gözeneklerini tıkayabilir ve bağlayıcı miktarı gerekenden az ise aktif maddenin kompakt gücü kaybolur (Zhu vd., 2016). Bağlayıcı ile aktif malzeme arasındaki optimum konsantrasyon, elektrot/elektrolit ara yüzündeki elektron transfer direncini azaltabilir ve sözde kapasitif şarjı, elektrolit iyonlarının nano materyallerin gözenekleri içindeki hızlı difüzyonunu ve iyon desorpsiyon direncini artırabilir (Rajeevan vd., 2021). Z-AC/PVDF-KS elektrotunda 8:1:1 oranından 8:0,5:1,5 oranındaki kapasitans değerlerinde ise artış söz konusudur. Asetilen siyahının karbon siyahına göre daha iyi iletken ajan olmasından kaynaklı kapasitans değerinin daha yüksek çıkması beklenmektedir.



Şekil 7.38. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS.



Şekil 7.39. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS.

Çizelge 7.20. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

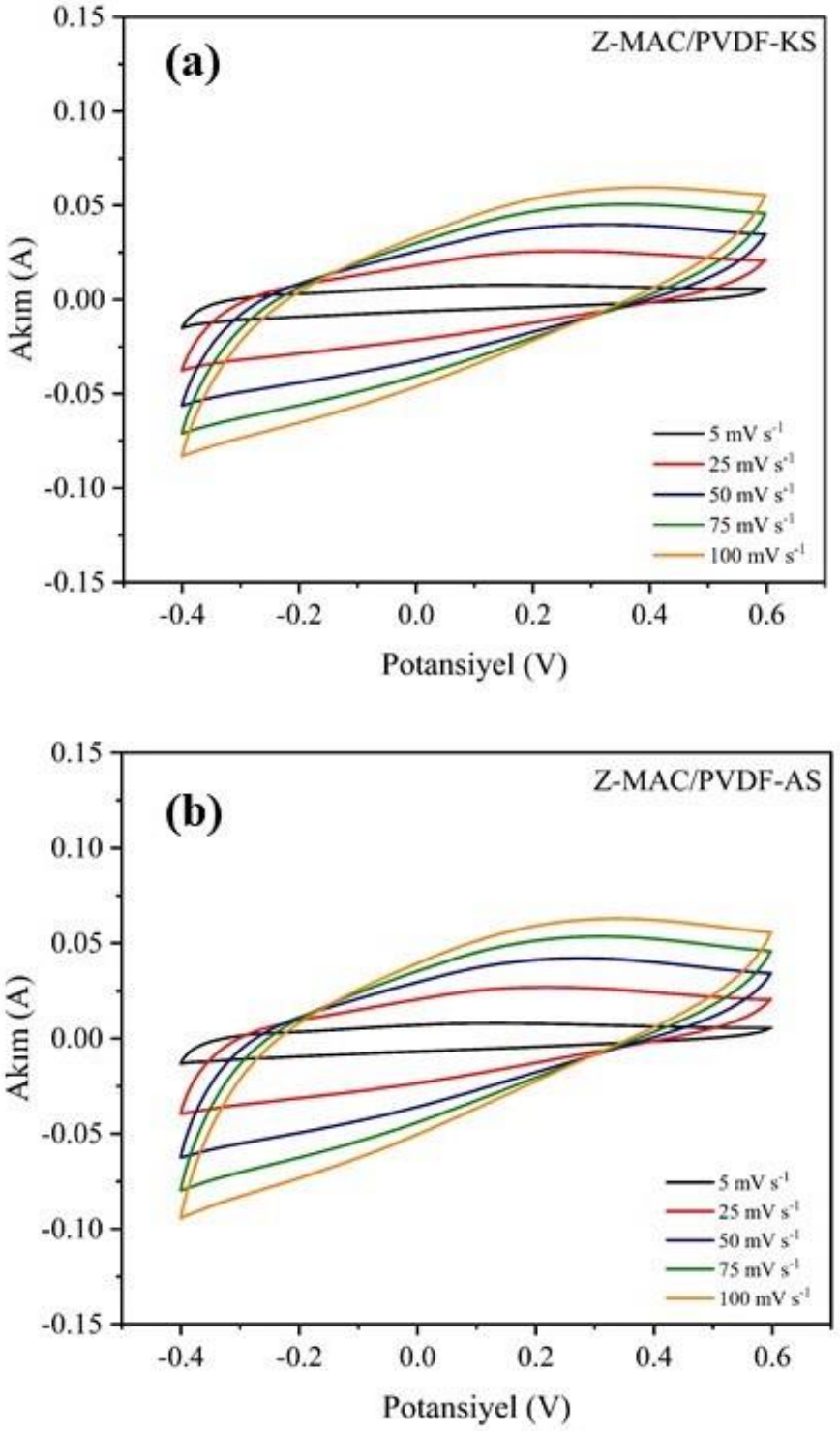
	Z-AC/PVDF-KS		**Z-AC/ PVDF -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	98,35±0,190	86,25±0,047	117,12±0,235	125,22±0,001
25	60,53±0,500	40,74±1,011	68,15±0,554	69,50±0,010
50	44,15±0,231	25,88±0,540	47,60±0,266	49,02±0,018
75	35,33±0,121	19,03±0,386	36,85±0,124	38,50±0,015
100	30,00±0,061	15,06±0,032	30,00±0,061	32,00±0,025

Z-MAC elektrotlarına ait CV grafikleri Şekil 7.40 ve Şekil 7.41'de gösterilmiştir. Elektrotların çalışma potansiyelleri 1 – 1,30 V arasındadır. Hazırlanan dört elektrodun CV eğrilerinde pik gözükmemektedir. Dört elektrotta hem pozitif hem de negatif bölgede çalışılmıştır. Bu da redoks tepkimelerinin gerçekleştiği gözükmektedir. Tarama hızının artmasıyla CV grafiklerinde oluşan alanların genişlediği gözükmektedir. Tarama hızının artmasıyla kapasitans değerleri azalmıştır.

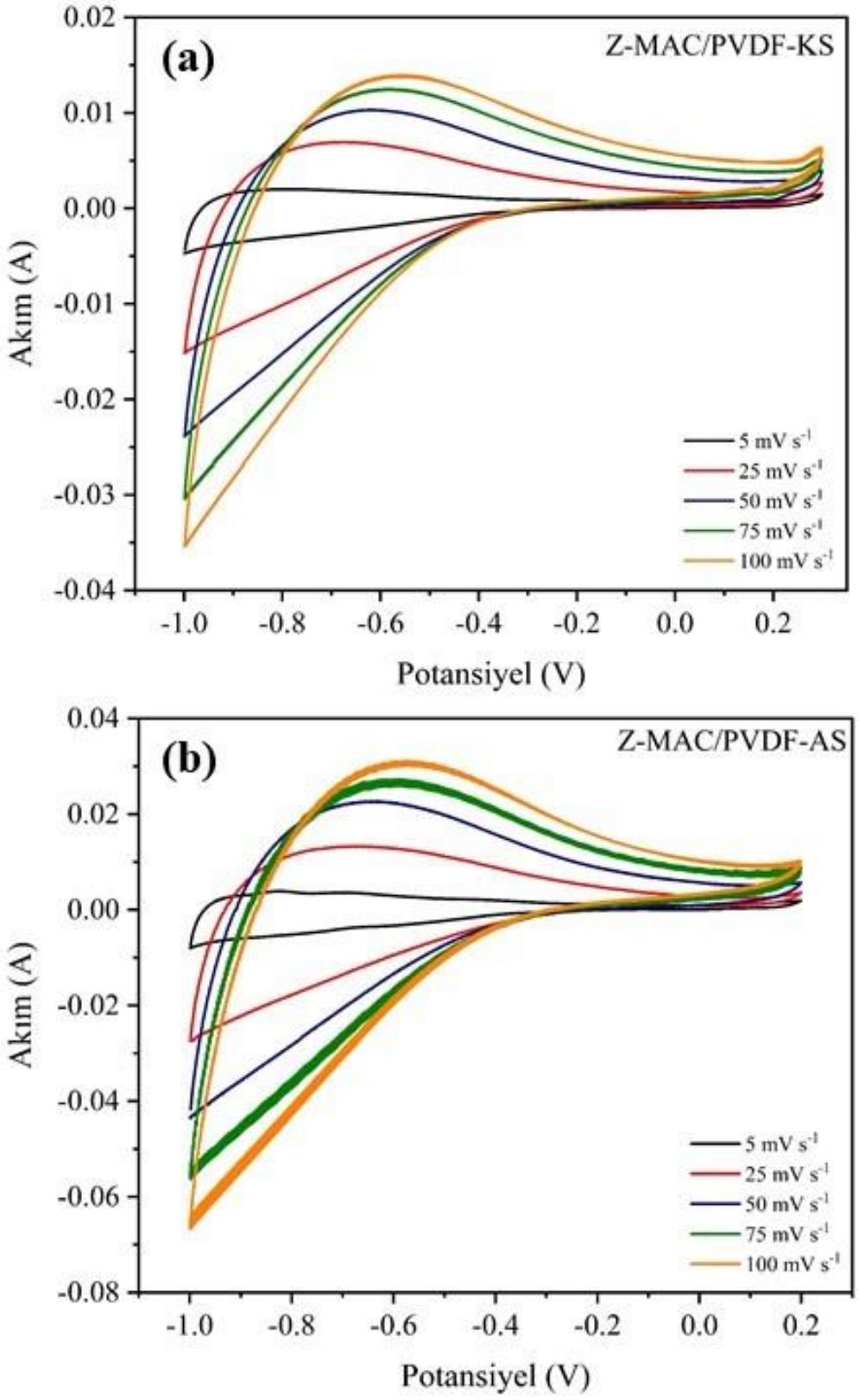
8:1:1 oranında bağlayıcı olarak PVDF ve iletken ajan olarak karbon siyahı ve asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltilerinin çalışma aralığı olarak (0,40) – (-0,60) V olarak belirlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında bağlayıcı olarak PTFE ve iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrot çözeltisinin çalışma aralığı olarak (0,30) – (-1,00) V, iletken ajan olarak asetilen siyahı kullanılan elektrot çözeltisini çalışma aralığı (0,20) – (-1,00) V olarak belirlenmiştir.

Z-MAC elektrotlarına ait spesifik kapasitans değeri Çizelge 7.21'de verilmiştir. En yüksek kapasitans değerlerine en düşük tarama hızı olan 5 $mV\ s^{-1}$'de ulaşılmıştır. Her iki oranda da iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrotlarda kapasitanslarda düşüş mevcuttur. Aynı şekilde asetilen siyahı kullanılan elektrotlarda da geçerlidir. 8:1:1 oranına

göre hazırlanan elektrotların daha iyi kapasitans değerlerine ulaştığı gözükmektedir. En iyi kapasitans değerine 8:1:1 oranında Z-MAC/PVDF-AS elektrotu ile ulaşılmıştır.



Şekil 7.40. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-MAC/PVDF-KS b)Z-MAC/PVDF-AS.



Şekil 7.41. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların CV grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS.

Çizelge 7.21. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	Z-MAC/PVDF-KS		**Z-MAC/ PVDF -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Tarama Hızı ($mV\ s^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
5	89,85±0,078	76,70±0,656	94,47±0,170	91,30±0,30
25	54,72±0,344	47,11±0,316	59,35±0,355	61,12±1,123
50	39,63±0,00	34,63±0,341	43,87±0,117	46,60±0,951
75	32,00±0,084	27,61±0.235	35,34±0,117	38,25±0,317
100	26,81±0,052	23,08±0,234	29,87±0,056	32,35±0,253

7.3.2. Şarj–deşarj analizi sonuçları

Bu bölümde, CV analizi yardımıyla elektrotların potansiyel çalışma aralıkları belirlenmiştir. Belirlenen bu aralıklarda farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerinin nasıl değiştiği incelenecektir.

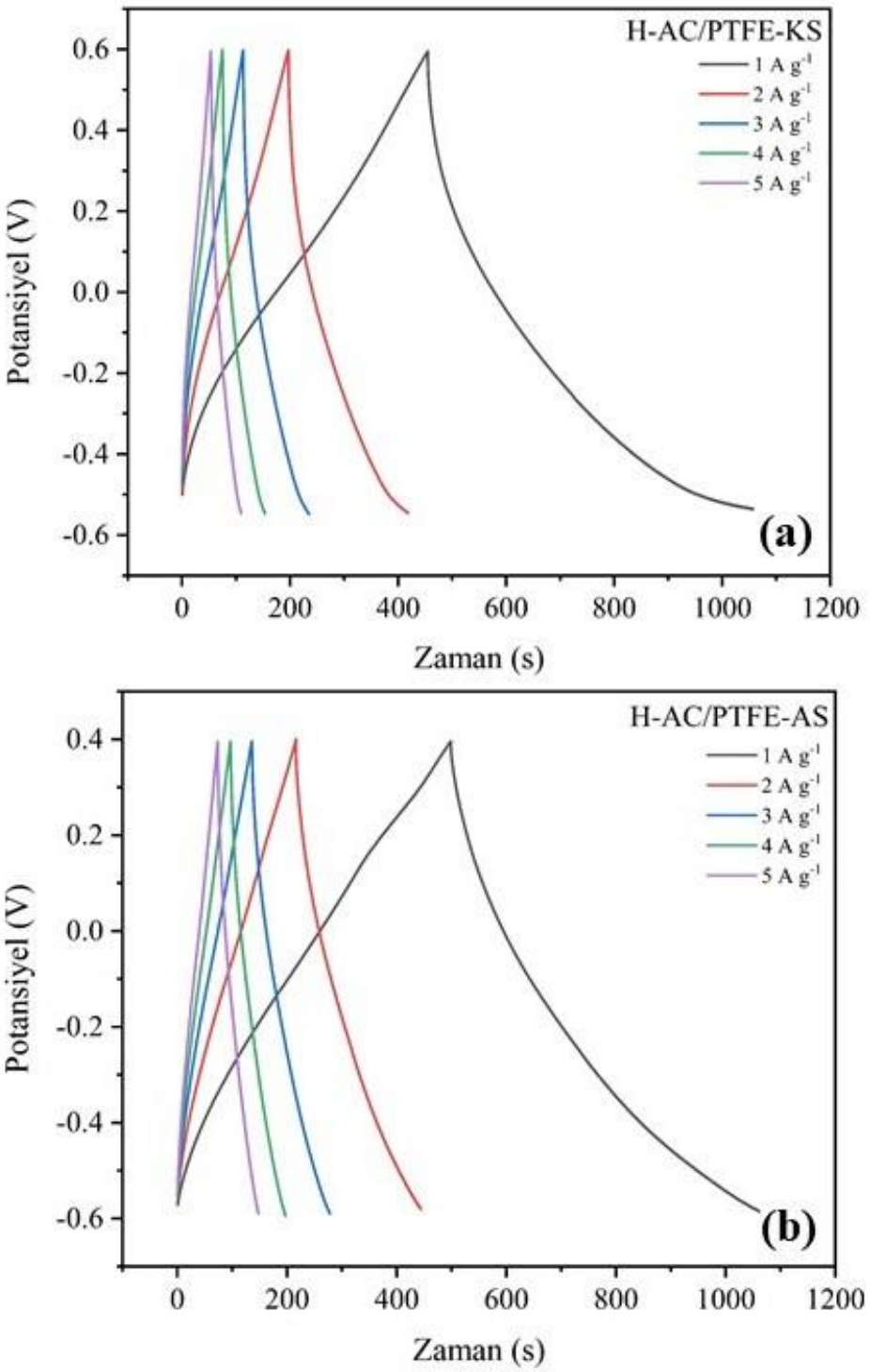
7.3.2.1. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları

Her bir karbon elektrot için CV analizi sonucunda optimum çalışma potansiyel aralığı belirlenmiştir. Belirlenen potansiyel aralıklarında farklı akım yoğunlukları ile şarj – deşarj analizi gerçekleştirilmiştir. 1 A g^{-1}, 2 A g^{-1}, 3 A g^{-1}, 4 A g^{-1} ve 5 A g^{-1} akım yoğunluklarında şarj-deşarj analizleri gerçekleştirilmiştir. GCD grafikleri simetrik bir üçgen şeklinde olmalıdır. Hazırlanan elektrotların GCD grafiklerine bakıldığı zaman bu üçgen şeklini görmek mümkündür. Şekil 7.42 ve Şekil 7.43'e bakıldığında elektrolit çözeltilerindeki iletken ajan oranının artmasıyla deşarj süresinde kısalmalara neden olmaktadır. Malzemenin gözenekleri içindeki elektrolit iyonlarının bariz difüzyon sınırlamaları nedeniyle, akım yoğunluğunun artmasıyla tüm numuneler için özgül kapasitans azalmıştır (Boujibar vd., 2019). Akım yoğunluğu arttıkça GCD grafiğindeki üçgen şeklinin

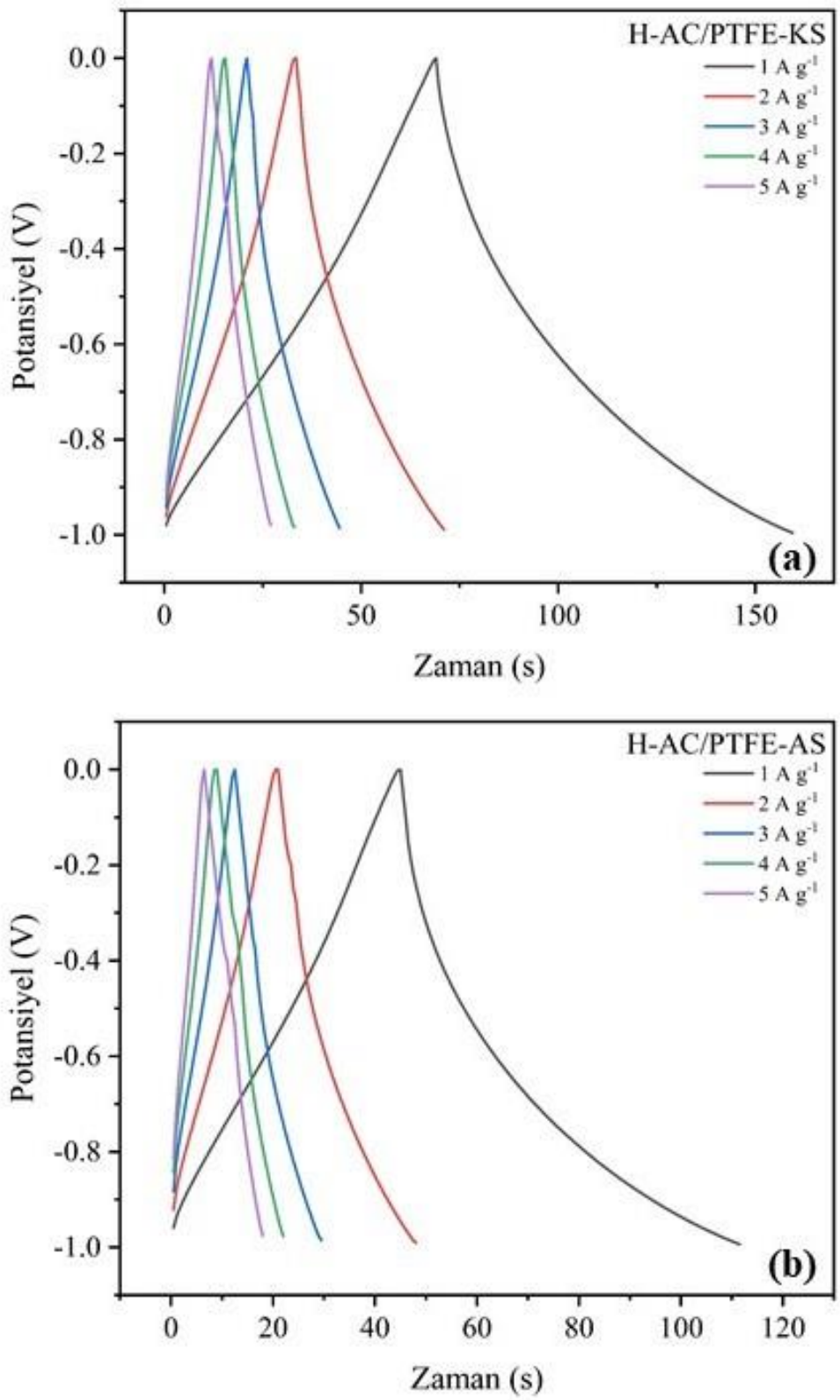
alanı daralmaktadır. Deşarj süresinin azalmasıyla birlikte kapasitans değerinde de düşüşler mevcuttur. İki oranda da hazırlanan elektrotların şarj-deşarj grafiklerinde üçgen şeklini koruduğu gözlemlenmektedir. Şekil 7.42 ve Şekil 7.43'te şarj – deşarj grafikleri sunulmuştur.

Çizelge 7.22'de H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans sonuçları verilmiştir. Kapasitans sonuçları incelendiğinde düşük akım yoğunluğunda dört elektrotun da en yüksek kapasitans değerine sahip olduğu gözükmektedir. Hazırlanan dört elektrotta da akım yoğunluğunun artmasıyla kapasitans değerlerinde düşüş vardır. 8:1:1 oranında akımın artmasıyla karbon siyahı ile hazırlanan elektrotun (Z-AC/PTFE-KS) asetilen siyahı ile hazırlanan elektroda (Z-AC/PTFE-AS) göre spesifik kapasitansı daha fazladır. 8:0,5:1,5 oranında akımın artmasıyla asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotun (Z-AC/PTFE-AS) karbon siyahı ile hazırlanan elektroda (Z-AC/PTFE-KS) göre spesifik kapasitansı daha fazladır. Bunun sebebi olarak elektrot çözeltisi içeriğinde bulunan iletken ajan miktarının kapasitans sonuçlarında artışa ve düşüşe neden olmasıdır. GCD analizi yapılan dört elektrotta da akım yoğunluğunun artmasıyla kapasitans değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu düşüşün sebebi PTFE hidrofobik bir maddedir ve çok fazla PTFE kullanılırsa, gözenekli elektrot tabakası daha hidrofobik hale gelecek ve sulu elektrolit kullanıldığında hem elektrolit penetrasyonunda hem de matris yapısı içindeki iyon hareketliliğinde bir zorluğa yol açacaktır. Sonuç olarak, elektrot performansı düşecektir. Öyleyse, PTFE içeriği optimize edilmelidir (Tsay vd., 2012).

PTFE içeriğinde daha fazla artış olması durumunda, özgül kapasitans azalır. Bunun başlıca nedeni, elektrot tabakasının hidrofobikliğinin, artan PTFE bağlayıcı içeriği ile artırılabilmesi, sulu elektrolit iyonlarının aktif karbon partiküllerindeki gözeneklere girmesinin önlenmesi, çift tabakada daha az yük birikmesine yol açması ve bunun sonucunda özgül kapasitansın azalmasıdır. Daha fazla gözenek oluşumu ve artan PTFE içeriği ile artan hidrofobiklik arasındaki dengedir (Tsay vd., 2012).



Şekil 7.42. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS.



Şekil 7.43. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PTFE-KS b)H-AC/PTFE-AS.

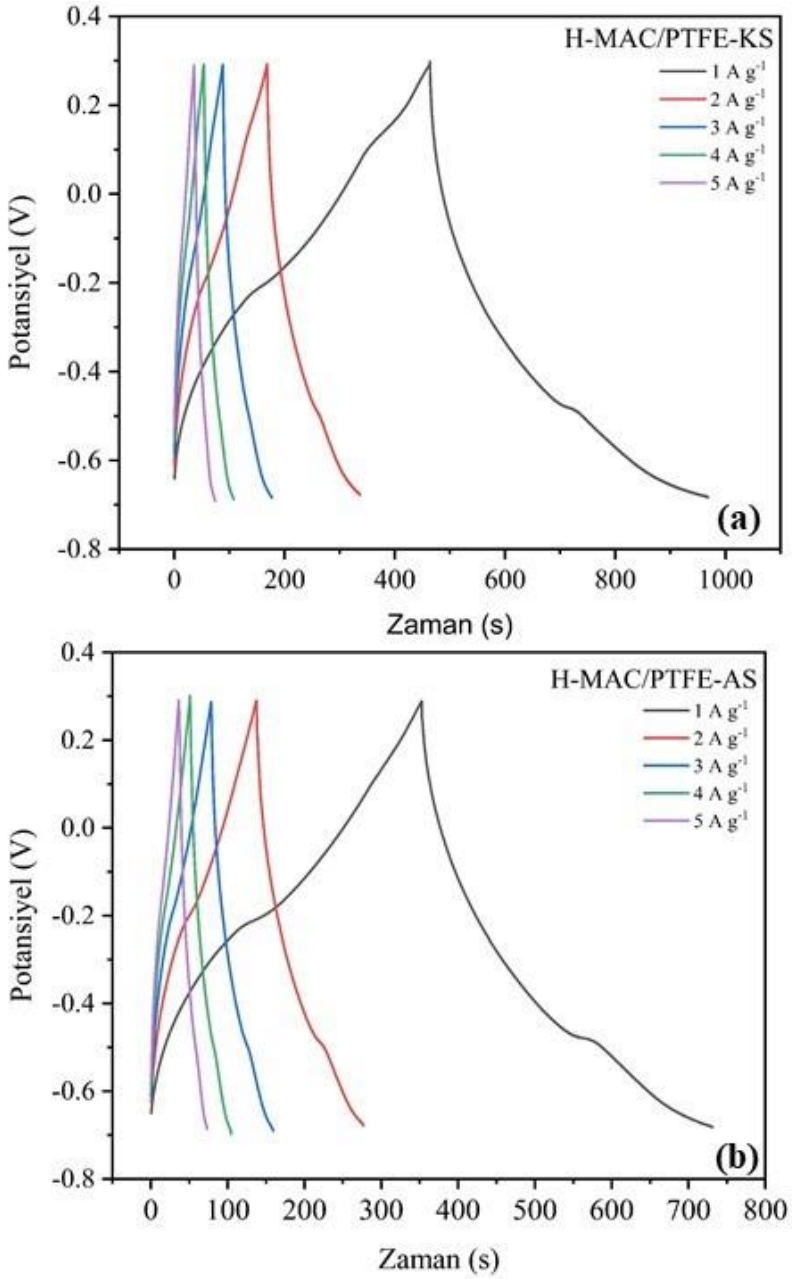
Çizelge 7.22. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	H-AC/PTFE-KS		**H-AC/PTFE-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	105,13±1,127	181,10±1,820	113,06±1,400	132,60±1,500
2	76,64±0,335	147,72±0,175	91,00±0,450	97,26±1,478
3	62,83±0,350	134,30±0,655	84,54±0,600	8302±2,809
4	53,85±0,314	124,32±0,400	79,34±0,530	70,32±0,300
5	47,34±0,232	117,61±0,131	73,73±0,317	62,58±0,487

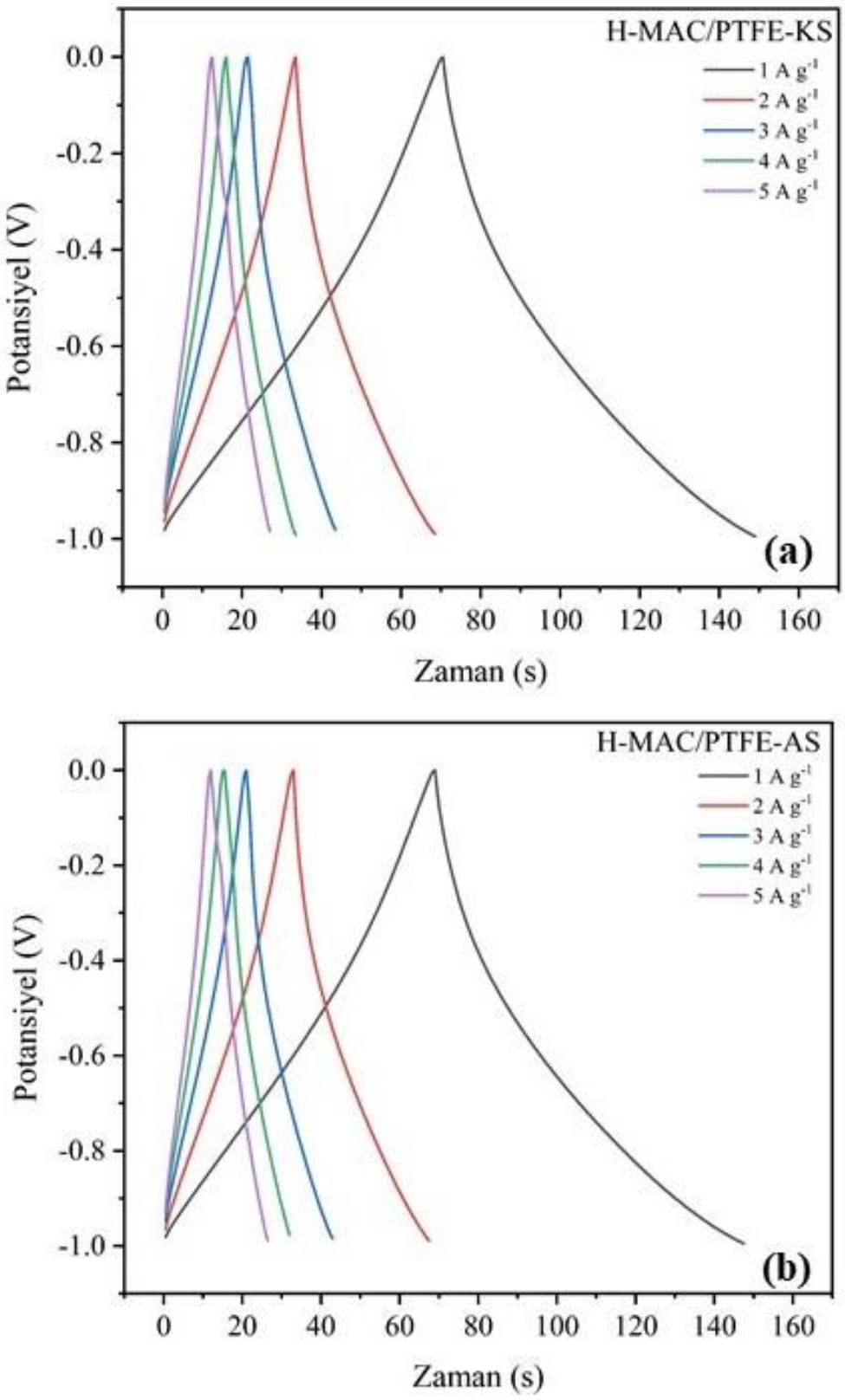
H-MAC elektrotlarının GCD grafikleri Şekil 7.44 ve Şekil 7.45'te verilmiştir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların simetrik üçgen oluşumunu koruduğu gözlemlenmiştir. 8:1:1 oranında deşarj süresinin sonuna doğru eğrilerde bükülmeler olduğu gözlemlenmektedir. Yüksek akım yoğunlukları gelindiği zaman şarj–deşarj döngüsünde sürenin azaldığı grafiklerden gözükmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla kapasitans değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Demir yüklemesi yapılan aktif karbon elektrotlarındaki kapasitans değerlerine bakıldığında akım yoğunluğu arttıkça kapasitans değerlerinde düşme olduğu net bir şekilde gözükmektedir. Demir oksit yüklemesi yapılmasının asıl nedeni elektrotun elektriksel iletkenliğini artırmak ve kapasitif özelliklerinden tam olarak yararlanılması hedeflenmiştir ama demir oksitin gözenekleri tıkamasından kaynaklı kapasitans değerlerinde düşüş gerçekleşmiştir.

Çizelge 7.23'te hazırlanan H-MAC elektrotlarına ait spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Hazırlanan dört farklı H-MAC elektrotu da düşük akım yoğunluğunda ($1\ A\ g^{-1}$) en yüksek kapasitans değerine sahiptir. 8:1:1 oranı incelendiğinde karbon siyahı ile hazırlanan elektrotta (H-MAC/PTFE-KS) asetilen siyahı ile hazırlanan elektroda (H-MAC/PTFE-AS) göre kapasitans değerinde daha fazla düşüş vardır. 8:0,5:1, oranında hazırlanan iki elektrotta da kapasitans değerindeki düşüşler neredeyse aynıdır.

H-AC ile hazırlanan dört elektrotla H-MAC ile hazırlanan dört elektrot karşılaştırıldığında iki oranda da iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrotların kapasitans değerlerinin normal aktif karbonda daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. 8:1:1 oranında hazırlanan H-AC/PTFE-AS ve H-MAC/PTFE-AS elektrotlarına bakıldığında normal aktif karbonla hazırlanan elektrotun daha iyi kapasitif davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan H-AC/PTFE-AS ve H-MAC/PTFE-AS elektrotlarına bakıldığında manyetik aktif karbonla hazırlanan elektrotun daha iyi kapasitans değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.44. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b)H-MAC/PTFE-AS.



Şekil 7.45. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PTFE-KS b)H-MAC/PTFE-AS.

Çizelge 7.23. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	H-MAC/PTFE-KS		**H-MAC/PTFE-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	101,75±0,805	156,50±0,653	75,80±1,216	156,63±0,500
2	67,27±0,253	138,31±0,432	55,01±0,251	137,18±0,172
3	55,42±2,563	127,67±0,037	47,01±0,673	126,31±0,187
4	43,00±0,767	124,60±0,023	40,30±0,700	120,00±0,123
5	35,73±0,060	118,32±0,702	35,55±0,300	115,00±0,311

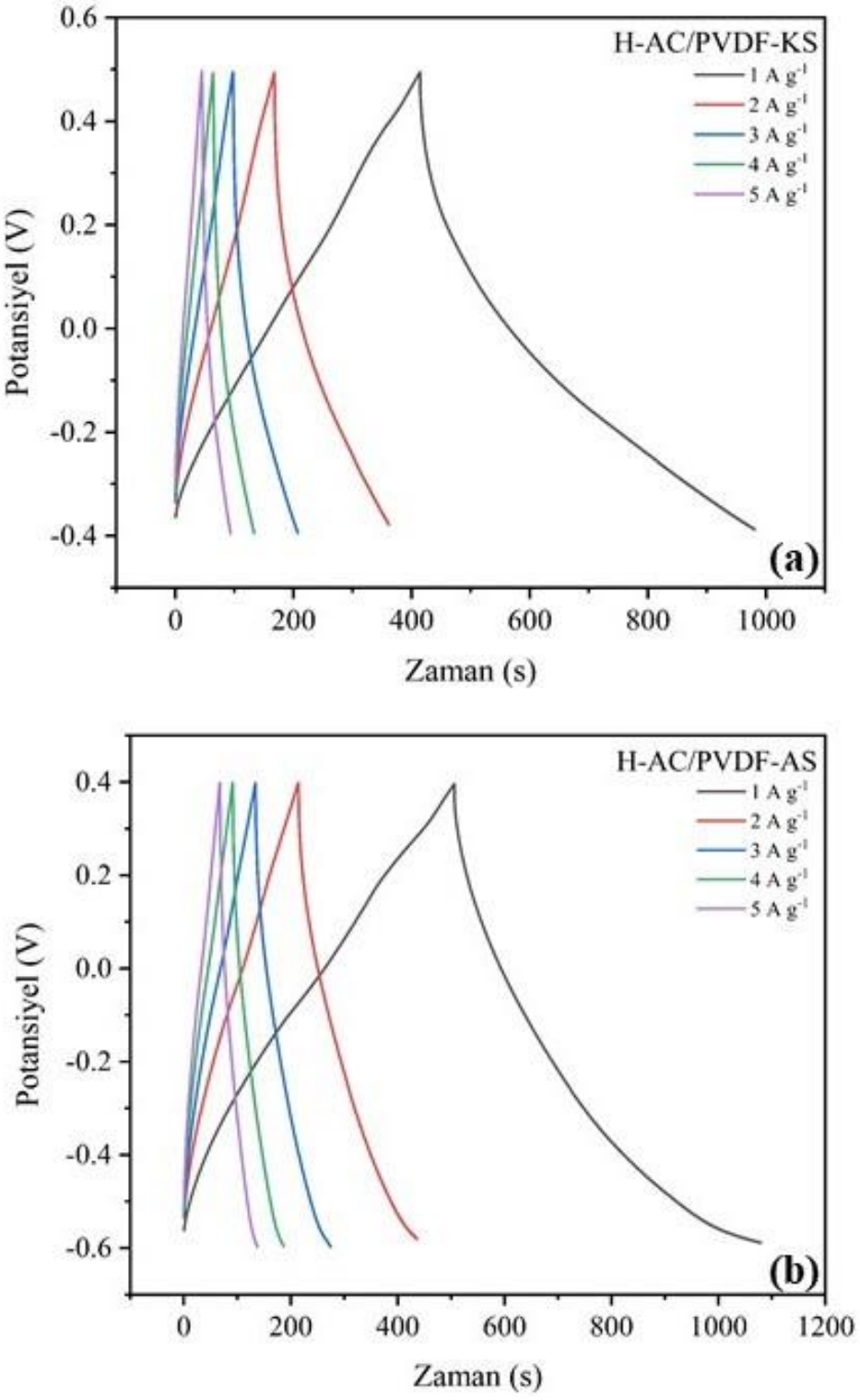
7.3.2.2. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan H-AC ve H-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları

Şekil 7.46 ve şekil 7.47'de PVDF bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının GCD grafikleri verilmiştir. Kapasitörler için bu eğrilerin üçgen şeklinde olması gerekmektedir, hazırlanan elektrotlarda bu üçgen şeklini korumaktadır. 8:1:1 oranında daha net gözükmektedir. 8:0,5:1,5 oranında şarj olurken küçük sapmalar olsa da üçgen şeklini koruyarak devam etmiştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte deşarj süresinde düşüşler mevcuttur, bu da kapasitans değerinin de düştüğünü göstermektedir. 8:1:1 oranında karbon siyahı ile hazırlanan elektrotların kapasite değerleri 8:0,5:1,5 oranına göre karbon siyahı ile hazırlanan elektrotların kapasitelerinden daha iyi sonuç vermiştir. Ama 1 $A\ g^{-1}$ akım yoğunluğunda asetilen siyahı kullanılan elektrotlarda 8:0,5:1,5 oranında daha iyi kapasitans sonucu vermiştir.

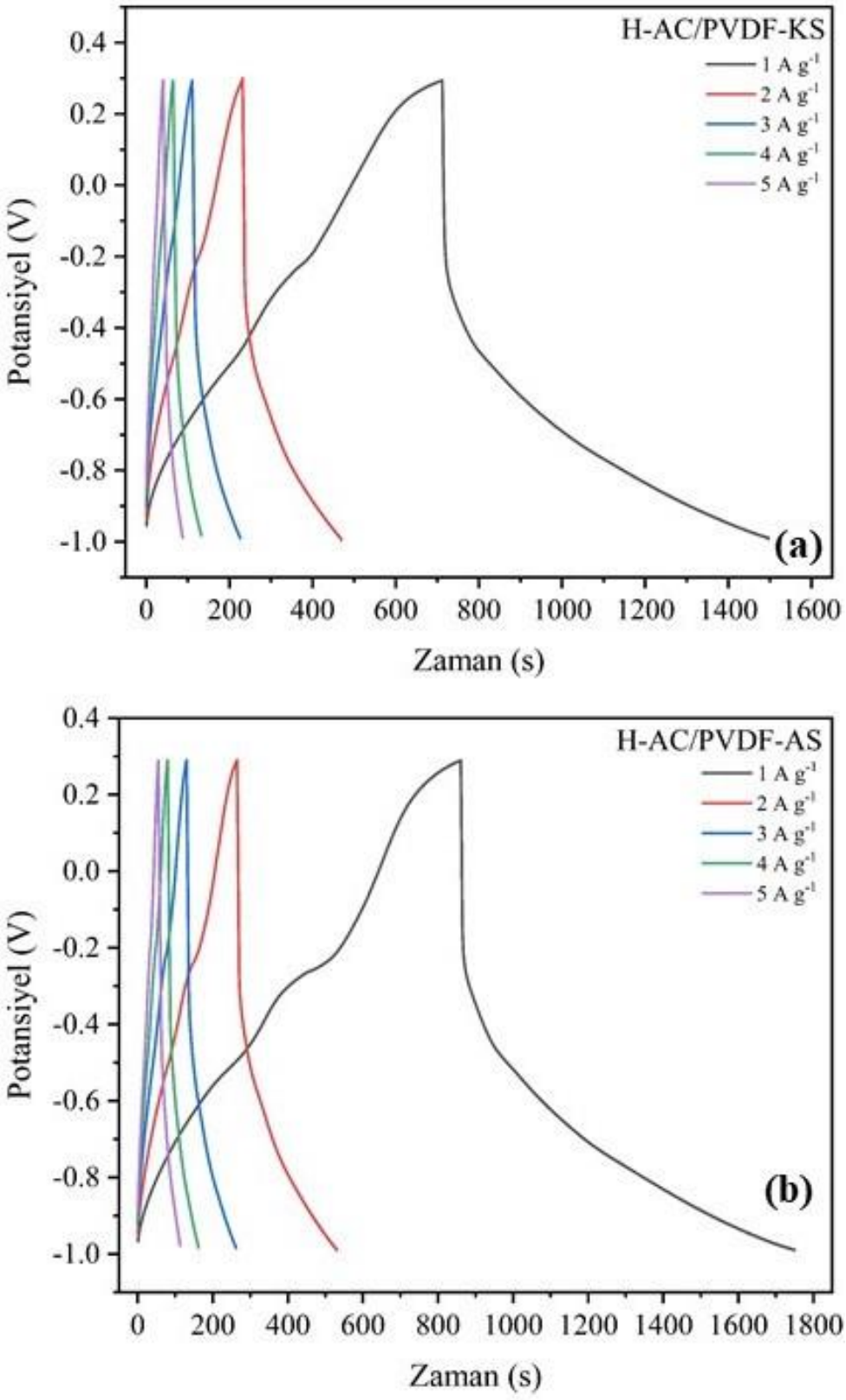
Çizelge 7.24'te H-AC elektrotlarına ait spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. En iyi spesifik kapasitans sonucu 8:0,5:1,5 oranında H-AC/PVDF-AS elektrotuyla elde edilmiştir. Deşarj süresinin azalması kapasitans değerinden önemli bir parametredir ve kapasitans sonuçlarına direkt etki etmektedir. İki oranda da hazırlanan elektrotların akım yoğunluklarının artmasıyla kapasitans sonuçlarında ani düşüşler mevcuttur. Fakat 8:0,5:1,5

oranında hazırlanan iki elektrotta da 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotlara göre daha fazla düşüş gerçekleşmiştir.

İki bağlayıcı ile hazırlanan H-AC elektrotları incelendiğinde; karbon siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotlarda 8:1:1 oranında H-AC/PVDF-KS elektrotunun daha iyi kapasitans değeri sergilediği, 8:0,5:1,5 oranında ise H-AC/PTFE-KS elektrotunun daha iyi kapasitans değeri sergilediği gözlemlenmiştir. Asetilen siyahı kullanılarak hazırlanan elektrotlarda 8:0,5:1,5 oranında H-AC/PVDF-AS elektrotunun daha iyi kapasitans değerine sahip olduğu, 8:1:1 oranında ise H-AC/-AS elektrotunun kapasitans değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.46. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS.



Şekil 7.47. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-AC/PVDF-KS b)H-AC/PVDF-AS.

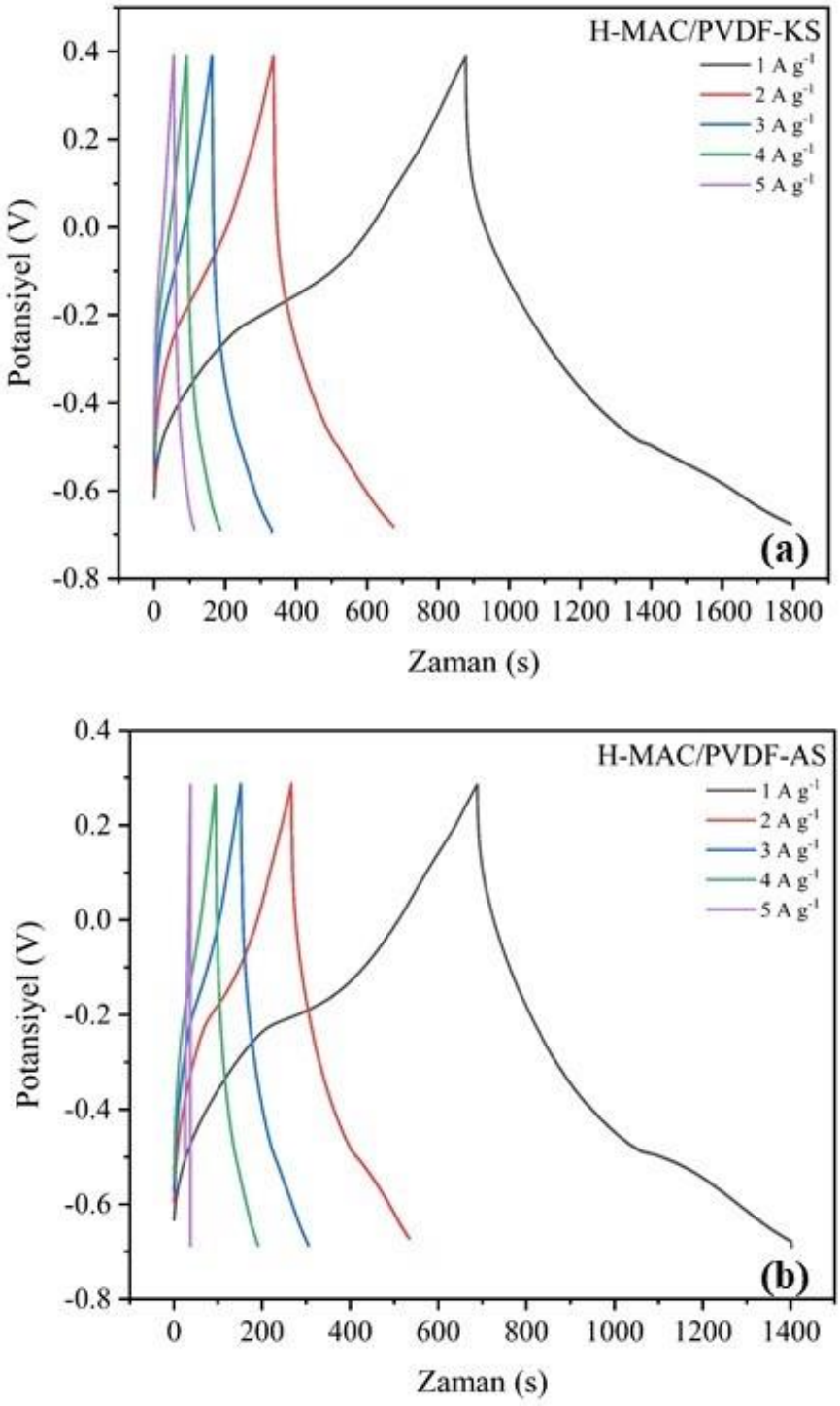
Çizelge 7.24. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	H-AC/PVDF-KS		**H-AC/PVDF-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	126,81±3,0823	122,40±4,572	114,76±0,623	139,60±8,250
2	86,02±0,101	72,00±0,435	88,66±0,240	81,13±1,900
3	71,44±0,900	50,646±0,201	83,67±0,365	58,23±0,350
4	60,06±0,241	38,30±0,195	74,88±0,321	46,51±0,521
5	51,41±0,404	31,65±0,125	68,31±0,08	40,01±0,184

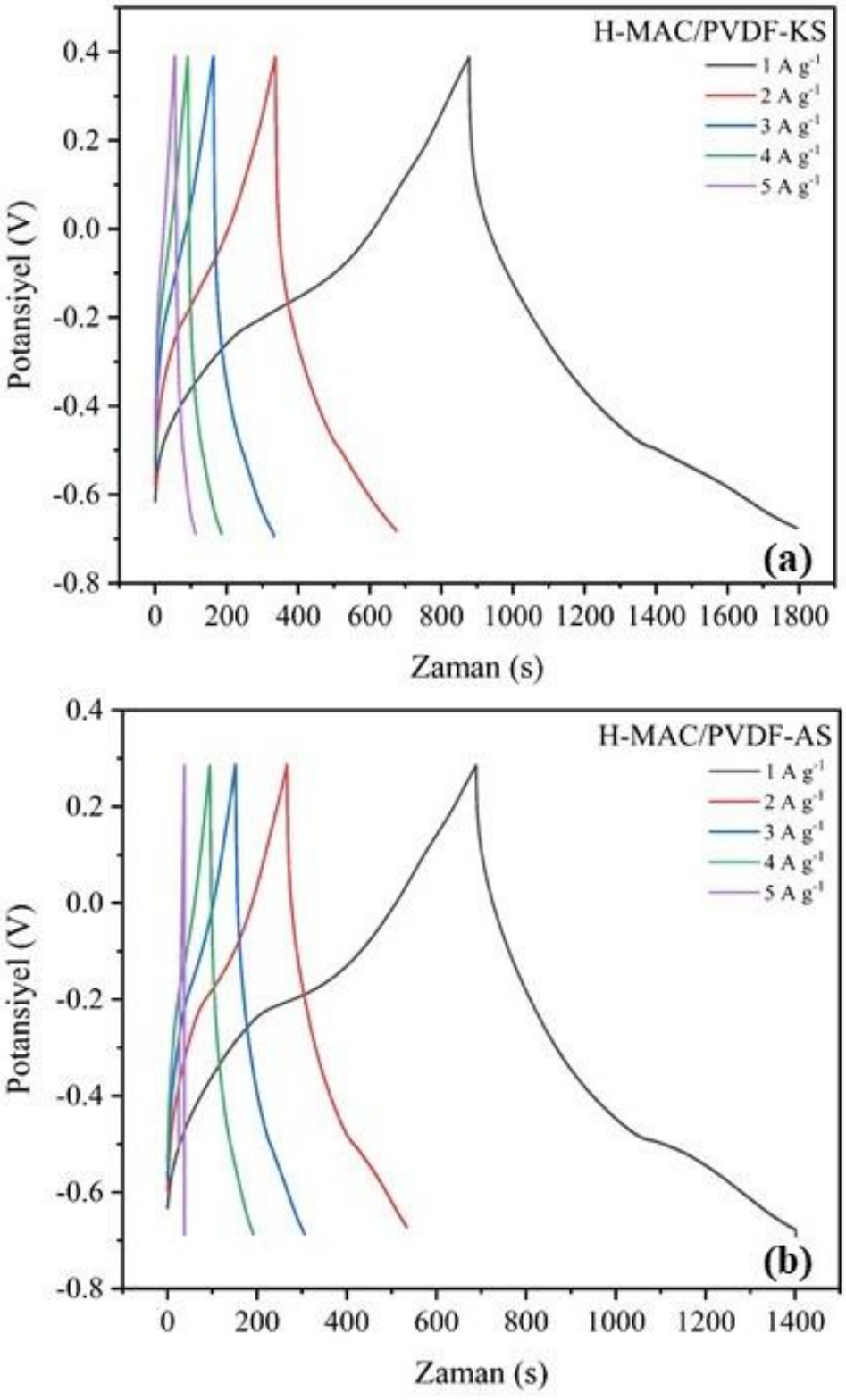
H-MAC/PVDF elektrotlarının GCD grafikleri Şekil 7.48 ve Şekil 7.49'da verilmiştir. Her iki oranda hazırlanan elektrotların GCD grafikleri incelendiğinde üçgen şeklinin oluştuğu ama ufak sapmaların olduğu mevcuttur. Yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında kapasitede ciddi anlamda düşüşler vardır. Redoks tepkimelerinin gerçekleşmesinden kaynaklı eğrilerde dalgalanmalar mevcuttur. Demir oksit yüklemesi yapılan elektrotlarda kapasitans sonuçlarında daha iyi veriler elde edilmiştir. Bu elektrotlarda demir yüklemenin önemi gözükmektedir. En iyi spesifik kapasitans değeri H-MAC/PVDF-KS elektrotunda 1 $A\ g^{-1}$ akım yoğunluğunda 195,80 $F\ g^{-1}$ değerindedir.

Çizelge 7.25'te hazırlanan dört elektroda ait spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Karbon siyahı ile hazırlanan elektrotların daha iyi kapasitans sonucu verdiği gözlemlenmiştir. İki oranda da asetilen siyahı ile hazırlanan elektrotların kapasitans değerleri birbirine çok yakındır. Akım yoğunlukların artmasıyla ani düşüşler üç elektrotta gözükmektedir. 8.0,5:1,5 oranında H-MAC/PVDF-KS elektrotunda kapasitans değerlerindeki düşüş diğer üç elektrota göre daha azdır. Demir oksit yüklemesi sonucunda kapasitans değerinin artması beklenmektedir. Hazırlanan H-AC elektrotlarına göre H-MAC elektrotlarının kapasitans değerlerindeki artıştan da bu anlaşılmaktadır. Normal aktif karbon elektrotlarından daha iyi kapasitif davranış sergilemiştir.

PTFE ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan H-MAC elektrotları incelendiğinde; H-MAC/PVDF-KS elektrotlarının her iki oranda da daha iyi kapasitans değeri verdiği gözlemlenmektedir. 8:1:1 oranında H-MAC/PVDF-KS elektrotunun daha iyi kapasitans değeri verdiği, 8:0,5:1,5 oranında is H-MAC/PTFE-AS elektrotunun daha iyi kapasitans değeri verdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 7.48. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS.



Şekil 7.49. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) H-MAC/PVDF-KS b)H-MAC/PVDF-AS.

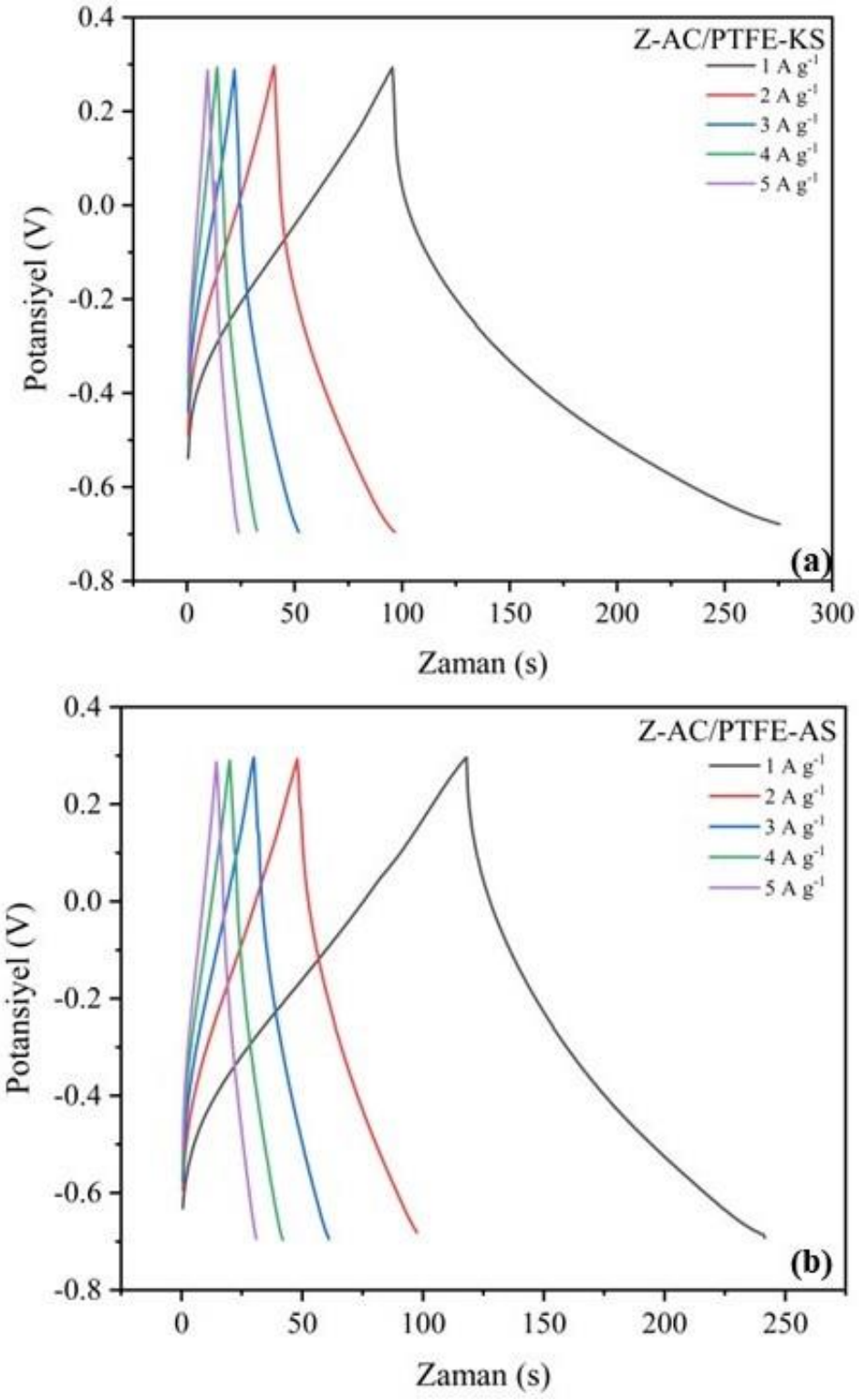
Çizelge 7.25. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan H-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	H-MAC/PVDF-KS		**H-MAC/PVDF-AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	183,00±3,270	195,80±0,205	141,73±2,254	143,80±0,205
2	135,45±0,735	180,15±0,326	106,58±0,490	115,42±1,190
3	98,87±1,050	171,53±0,540	90,38±0,800	95,79±0,353
4	73,22±0,522	166,66±0,132	75,01±0,413	83,17±0,350
5	54,06±0,317	166,60±0,690	61,90±0,777	77,61±0,595

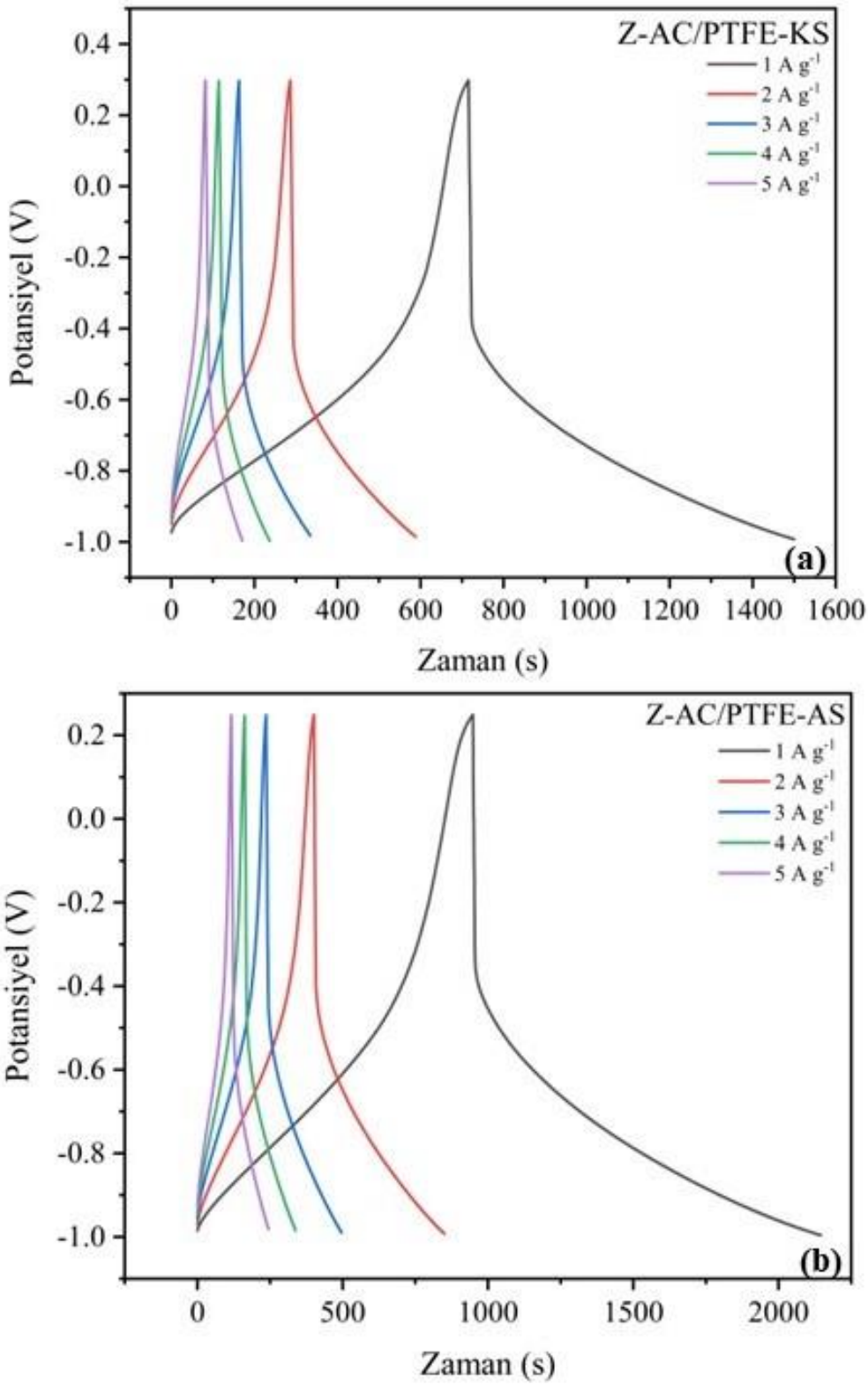
7.3.2.3. PTFE bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları

Çinko klorür ile aktive edilmiş aktif karbonlardan üretilen elektrotların GCD grafikleri Şekil 7.50 ve Şekil 7.51'de verilmiştir. Grafiklere bakıldığında dört elektrot içinde akım yoğunluğunun artması sebebiyle oluşan simetrik üçgen daralmıştır. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD eğrileri daha kabul edilebilir şekilde olduğu gözükmektedir. Dört elektrotta da deşarj süresinin azalığı açık bir şekilde gözükmektedir. Deşarj süresinin azalması kapasite değerinin de azalmasına sebep olmaktadır.

Çizelge 7.26'da Z-AC elektrotları için iki oran içinde hesaplanan spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Fosforik asit ile aktive edilmiş aktif karbonlardan hazırlanan elektrotların kapasitans sonuçlarına göre çinko klorür ile hazırlanan elektrotların kapasitans sonuçları çok daha iyi kapasitans değeri vermiştir. Bunun sebebi ise çinko klorür ile aktive edilmiş aktif karbonun yüzey alanının daha büyük olmasından kaynaklıdır. İyonların gözeneklere geçişi daha çok olduğu söylenebilir. En yüksek kapasitans değerlerine düşük akım yoğunluklarında ($1\ A\ g^{-1}$) karşımıza çıkmaktadır. En iyi kapasitans sonuçları ise 8:1:1 oranında Z-AC/PTFE-KS elektrotu ile 8:0,5:1,5 oranında Z-AC/PTFE-AS elektrotunda alınmıştır. Sırasıyla kapasitans sonuçları 179, 67 $F\ g^{-1}$ ve 194, 62 $F\ g^{-1}$'dır.



Şekil 7.50. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a)Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS.



Şekil 7.51. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a)Z-AC/PTFE-KS b)Z-AC/PTFE-AS.

Çizelge 7.26. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

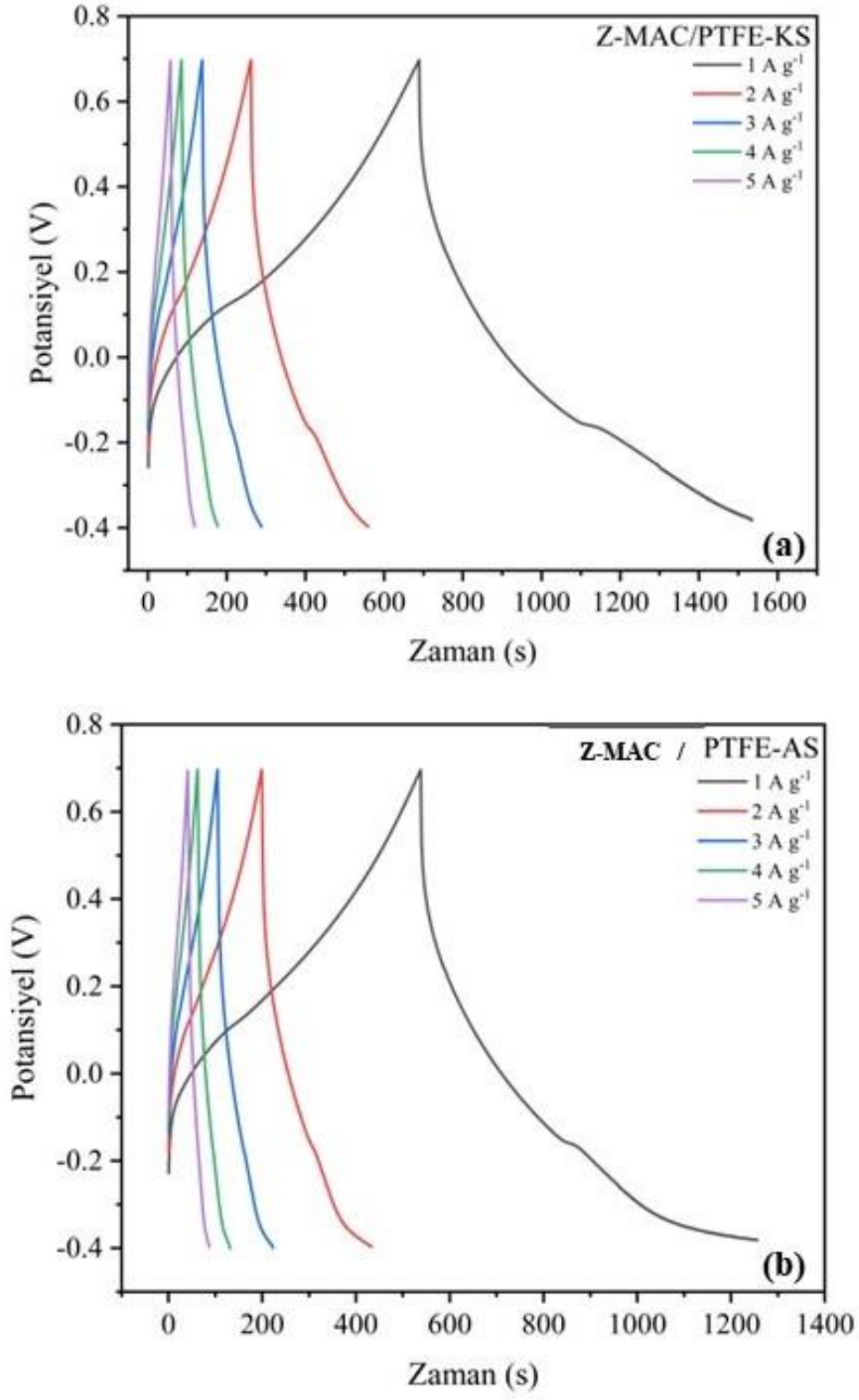
	Z-AC/PTFE-KS		**Z-AC/ PTFE -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	179,67±2,254	121,45±3,00	123,77±1,605	194,62±7,160
2	112,43±7,773	90,62±0,335	96,40±0,326	142,00±0,130
3	88,33±9,888	75,70±0,150	88,10±0,210	121,04±0,320
4	61,60±0,620	70,50±0,315	78,20±0,560	109,40±1,130
5	55,43±3,983	62,20±0,275	71,00±0,554	96,56±0,640

Z-MAC elektrotlarının GCD grafikleri Şekil 7.52 ve Şekil 7.53'te verilmiştir. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafiklerinde yüksek akım yoğunlarında simetrik üçgenin daraldığı net bir şekilde gözükmektedir ve şarj – deşarj eğrilerinde sapmalar olduğu gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanılan elektrotlarında ise istenilen üçgen şeklinin daha kabul edilebilir olduğu gözlemlenmektedir. İki oranda da akım yoğunluğunun artmasıyla üçgen şekli daralmıştır ama istenilen şekli korumuştur. Şarj – deşarj analizlerinde dört elektrot için de en düşük akım yoğunluğunda en yüksek kapasitans değerine ulaşıldığı gözlemlenmektedir.

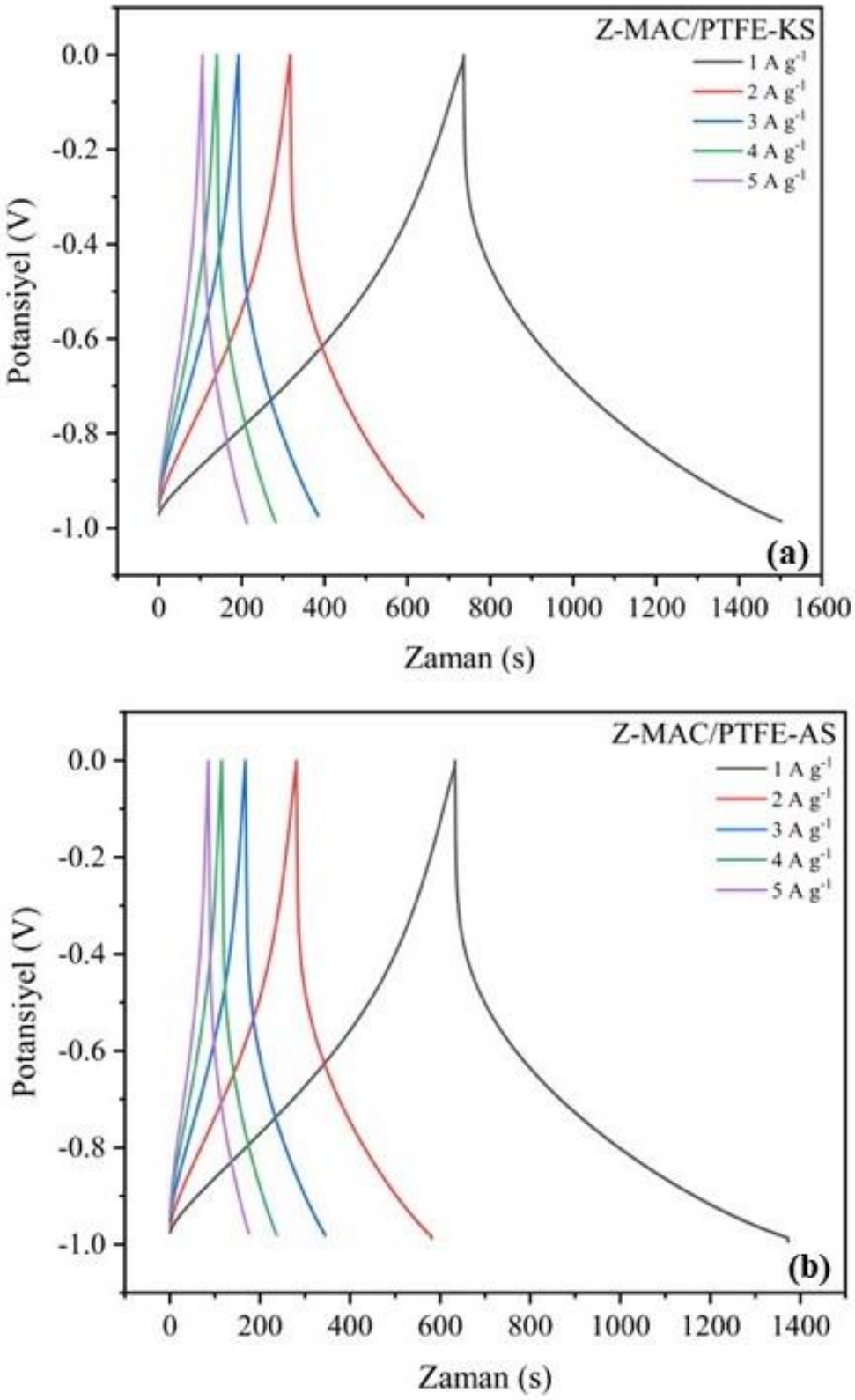
Çizelge 7.27'de Z-MAC elektrotlarına ait kapasitans değerlerinin karşılaştırıldığı veriler verilmiştir. Kapasitans değerleri birbirleri ile uyumludur. En iyi kapasitans sonucu 8.1:1 oranında Z-MAC/PTFE-KS elektrotunda, 8:0,5:1,5 oranında da Z-MAC/PTFE-KS elektrotundan alınmıştır. 1 A g^{-1} akım yoğunluğundan en yüksek değerlere ulaşılmıştır. Spesifik kapasitans değerlerindeki ani düşüşler 8:1:1 oranında daha net gözükmektedir.

Z-AC ve Z-MAC elektrotlarına bakıldığında 8:1:1 oranında Z-AC/PTFE-KS elektrotunun kapasitans sonucunun Z-MAC/PTFE-KS elektrotunun kapasitans sonucundan daha iyi olduğu gözükmektedir. Z-AC/PTFE-AS elektrotunda ise Z-MAC/PTFE-AS elektrotuna göre daha düşüktür. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan Z-AC/PTFE-KS elektrotunun

kapasitans sonucunun Z-MAC/PTFE-KS elektrotunun kapasitans sonucundan daha düşüktür. Z-AC/PTFE-AS elektrotunda ise Z-MAC/PTFE-AS elektrotuna göre daha yüksektir.



Şekil 7.52. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a)Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS.



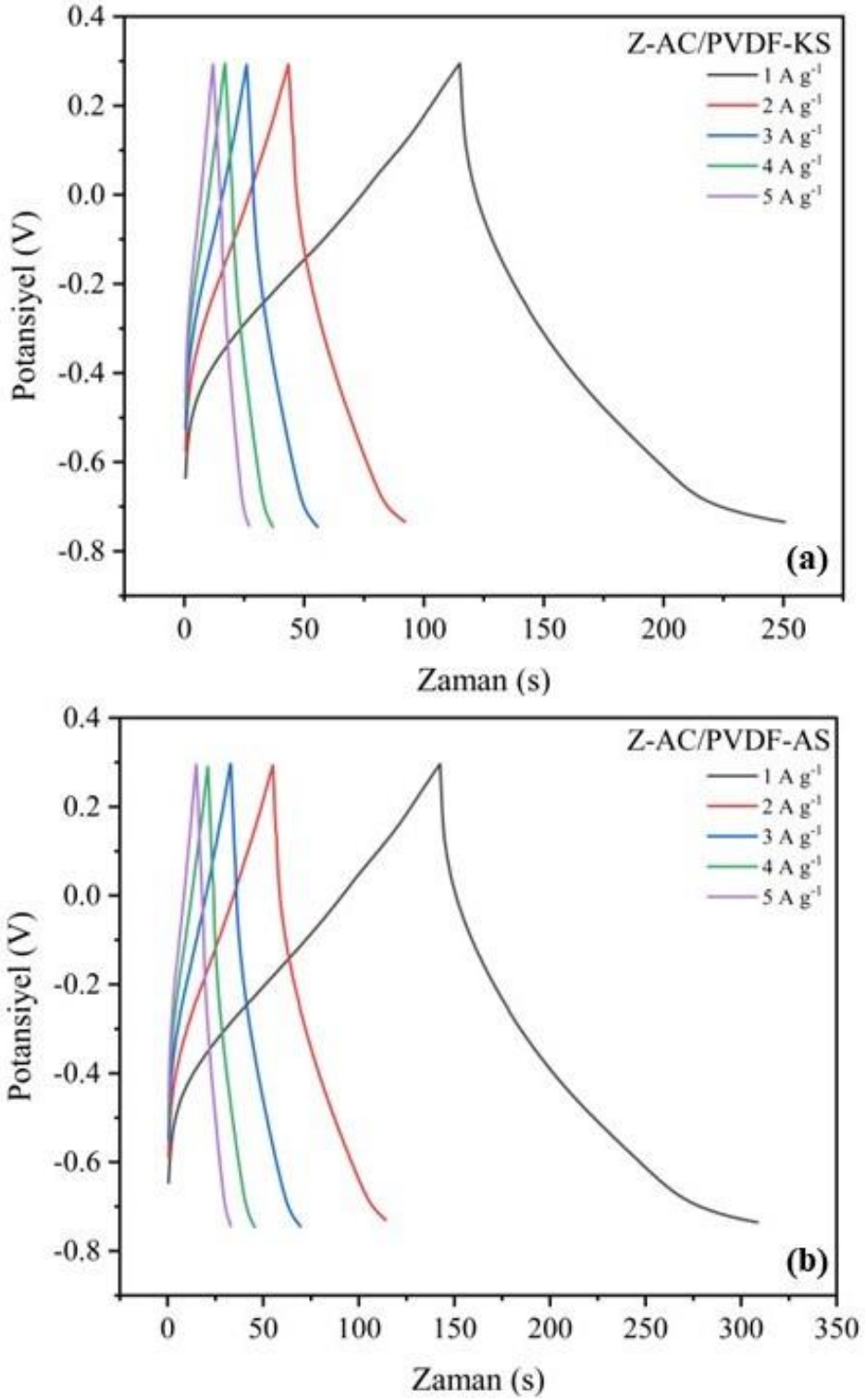
Şekil 7.53. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-MAC/PTFE-KS b)Z-MAC/PTFE-AS.

Çizelge 7.27. PTFE bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

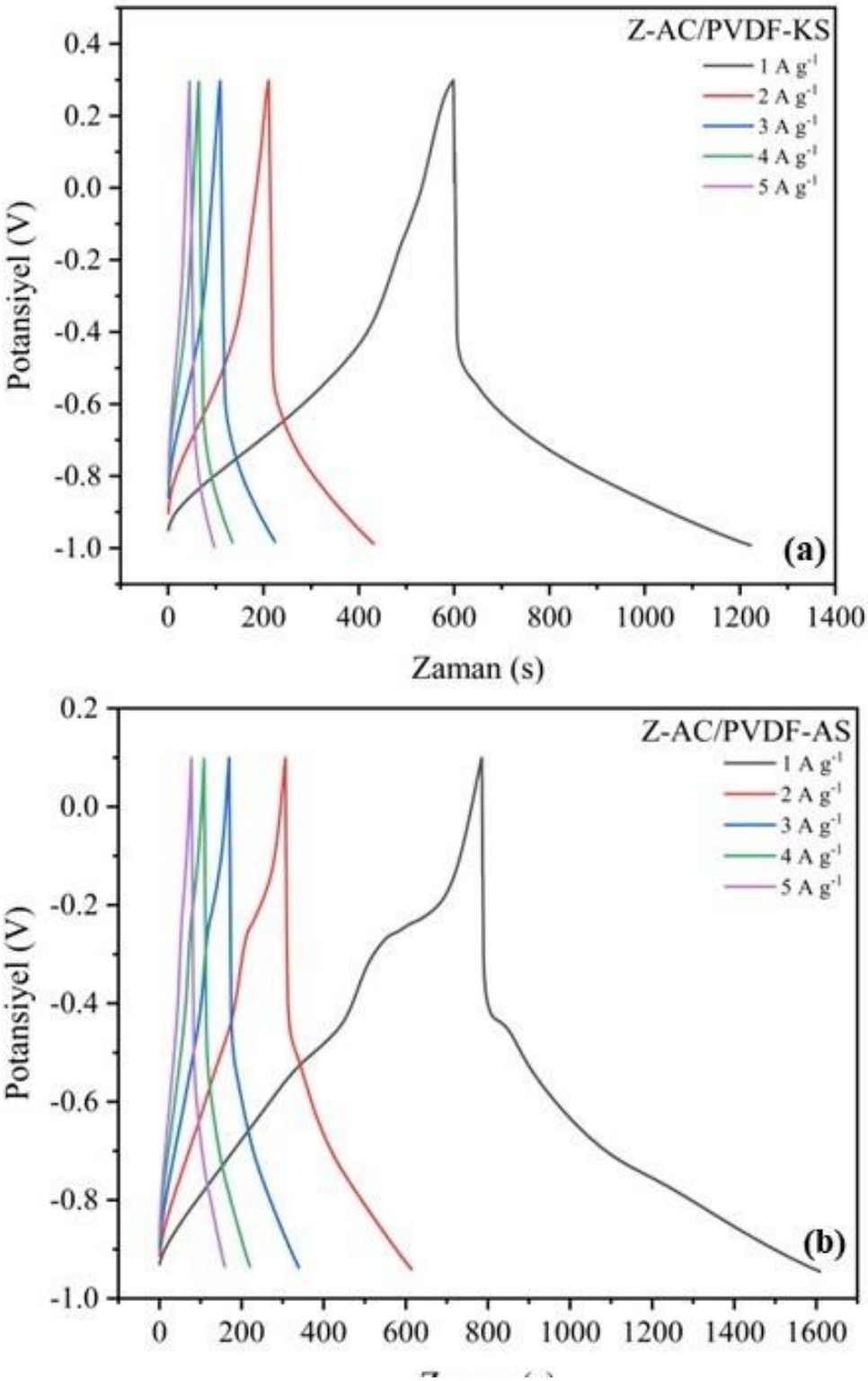
	Z-MAC/PTFE-KS		**Z-MAC/ PTFE -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	157,00±4,000	152,70±0,500	130,73±0,716	148,30±0,780
2	104,34±4,431	128,00±0,220	83,82±0,1700	119,22±0,161
3	80,80±0,400	115,00±0,850	64,52±2,533	104,65±0,777
4	64,71±0,416	111,11±0,420	47,24±0,836	94,52±0,981
5	53,30±0,526	103,44±0,00	38,46±0,810	86,24±0,651

7.3.2.4. PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan Z-AC ve Z-MAC elektrotları için galvanostatik şarj–deşarj analizi sonuçları

Bu bölümde PVDF bağlayıcısı ile dört farklı elektrot hazırlanmıştır. İki elektrot 8.1:1 oranında diğer iki elektrot ise 8:0,5:1,5 oranında hazırlanmıştır. Şekil 7.54 ve Şekil 7.55'te bu dört elektrota ait GCD eğrileri bulunmaktadır. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların şarj – deşarj eğrilerinde sapmalar mevcuttur. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD eğrileri istenilen üçgen şekline daha çok benzemektedir. Deşarj sürelerinde ani düşüşler olduğu gözükmektedir. Bu da spesifik kapasitans sonuçlarında ani düşüşlerin sebebi olarak kabul edilmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla eğrilerde daralmalar mevcuttur ama bu daralmalara rağmen üçgen şeklini korumuştur. Yüksek kapasitans değerlerine bağlayıcı olarak asetilen siyahı kullanılan elektrotlarda elde edilmiştir. 8:1:1 oranında ve 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan iki elektrotun kapasitans sonuçları neredeyse birbirlerine eşittir. Farklı çalışma potansiyellerinde olmalarına rağmen neredeyse aynı sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek kapasitans değerine en düşük akım yoğunluğunda karşılık vermektedir. Çizelge 7.28'de çinko klorür ile aktive edilmiş karbon elektrotların kapasitans değerleri verilmektedir.



Şekil 7.54. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS.



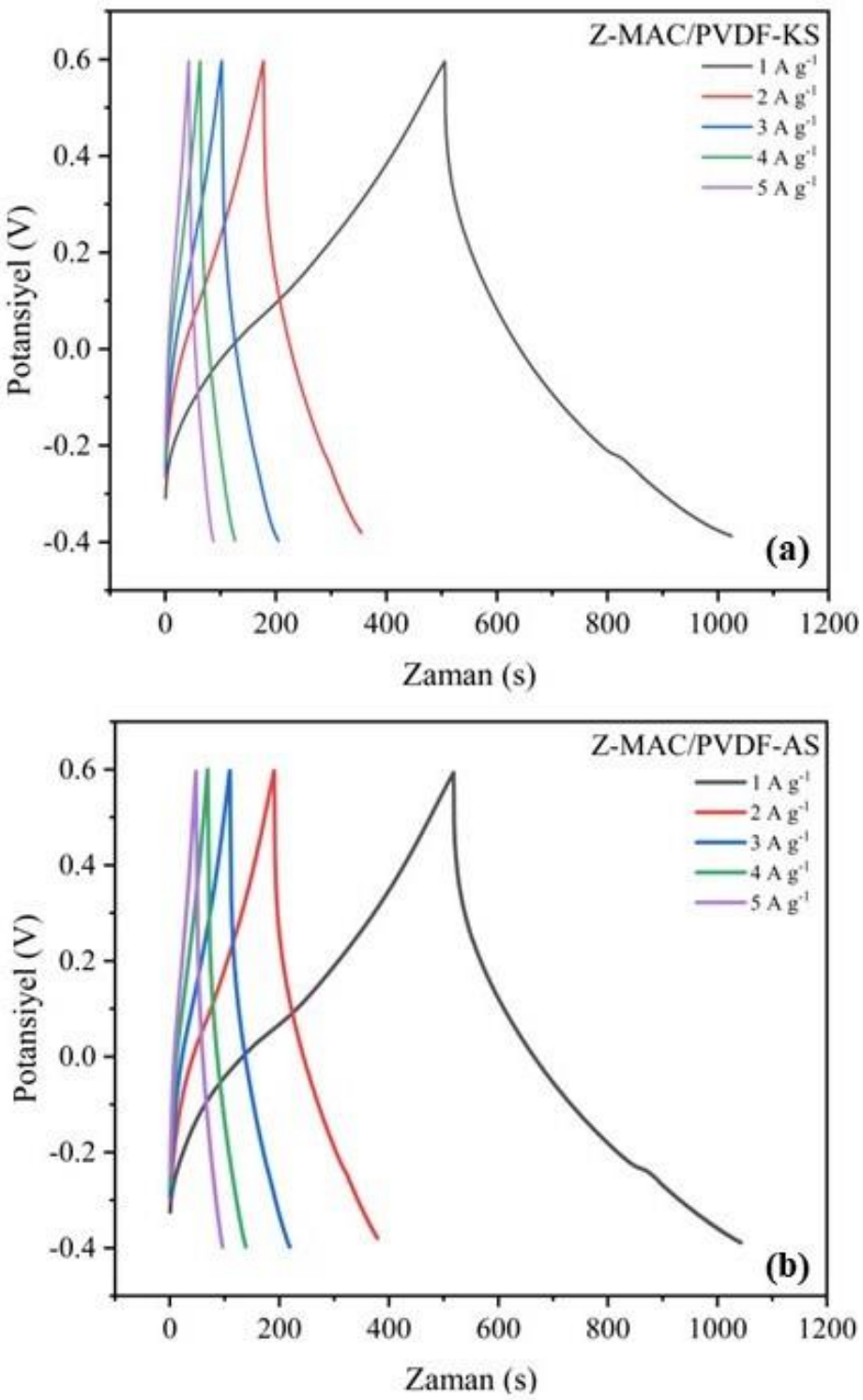
Şekil 7.55. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-AC/PVDF-KS b)Z-AC/PVDF-AS.

Çizelge 7.28. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-AC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

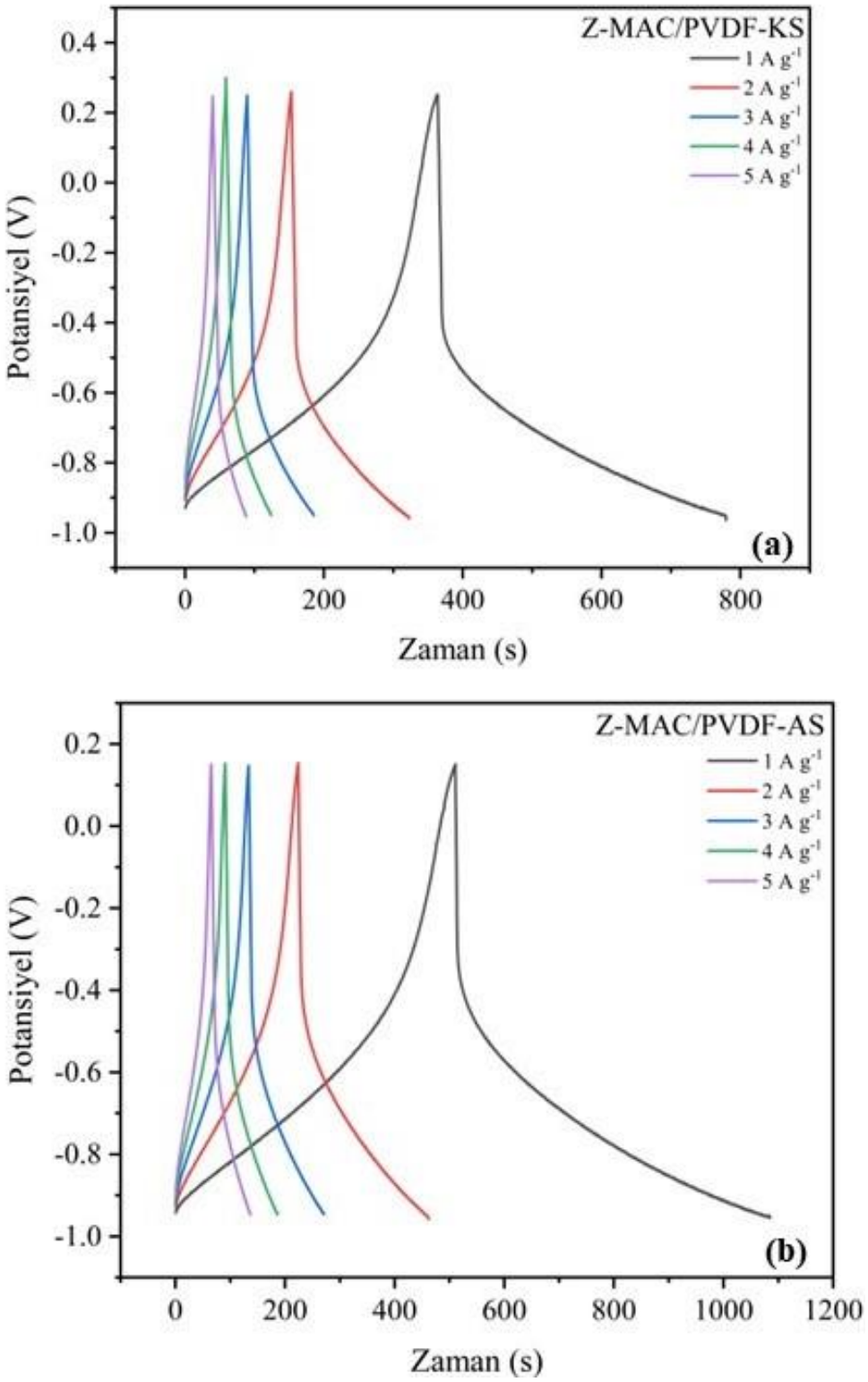
	Z-AC/PVDF-KS		**Z-AC/ PVDF -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	128,35±1,325	96,10±2,012	156,82±0,367	157,24±3,400
2	88,12±1,650	65,30±0,400	109,35±0,785	115,74±1,320
3	78,05±0,840	49,50±0,313	99,3±0,761	94,75±0,463
4	65,46±0,760	38,43±0,152	82,55±0,930	80,87±0,366
5	56,36±0,501	33,01±0,200	71,22±0,800	71,81±0,550

Manyetik aktif karbon elektrotları ile yapılan GCD analizlerinde grafikler istenilen simetrik üçgen şekline yaklaşılmıştır. 8:1:1 oranıyla hazırlanan elektrotların GCD eğrileri kabul edilebilir düzeydedir. 8:1:1 oranında hazırlanan iki elektrot içinde deşarj eğrilerinde sapmalar mevcuttur. Bu sapmalar düşük akım yoğunluklarında karşımıza çıkmaktadır. Diğer elektrotlarda olduğu gibi bu elektrotların spesifik kapasitans değerlerinde düşüş mevcuttur. Z-MAC/PVDF-KS elektrotu için yapılan iki farklı orandaki kapasitans değerleri arasında büyük fark vardır. İletken ajan oranının arttırılması ve demir oksit yüklemesinin yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir. İki oran için de şu söylenebilir ki; bağlayıcı oranını düşmesi ve iletken ajanın artması kapasitans değerlerinin düşmesine neden olmuştur. En yüksek kapasitans değerleri 8:1:1 oranında Z-MAC/PVDF-KS ve Z-MAC/PVDF-AS elektrotlarında çıkmıştır. Z-MAC için şarj – deşarj grafikleri Şekil 7.56 ve Şekil 7.57'de verilmiştir, spesifik kapasitans değerleri ise Çizelge 7.29'da verilmiştir.

Z-AC ve Z-MAC elektrotları karşılaştırıldığında Z-AC ile hazırlanan elektrotların kapasitans değerlerinin daha yüksek sonuç verdiği gözlemlenmektedir. Daha önceki bölümlerde belirttiğimiz demir oksitlerin gözeneklere dolmasından kaynaklı iyon geçişinin zorlaştığı ve daha çabuk sürede şarj-deşarj işlemini bitirmiştir.



Şekil 7.56. 8:1:1 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-MAC/PVDF-KS b)Z-MAC/PVDF-AS.



Şekil 7.57. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan elektrotların GCD grafikleri a) Z-MAC/PVDF-KS b)Z-MAC/PVDF-AS.

Çizelge 7.29. PVDF bağlayıcı kullanılarak hazırlanan Z-MAC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.

	Z-MAC/PVDF-KS		**Z-MAC/ PVDF -AS**	
	8:1:1	**8:0,5:1,5**	**8:1:1**	**8:0,5:1,5**
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**	**Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)**
1	104,03±1,360	63,81±0,470	104,87±1,060	96,31±2,660
2	69,86±0,282	49,50±0,800	74,77±0,210	78,00±0,380
3	60,12±0,213	41,42±0,335	64,37±0,300	67,60±0,868
4	48,65±0,530	36,30±0,900	53,51±0,500	60,65±0,310
5	40,78±0,625	30,22±0,832	45,80±0,450	54,66±0,235

7.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Empedans spektrumları, Şekil 58 ve Şekil 59'da gösterildiği gibi genellikle Nyquist grafiği ile çizilir. Hayali kısmın negatif alanı kapasitif davranışa ve pozitif alan endüktif olana karşılık gelir. Bir süperkapasitör için, kapasitif davranışına olan ilgi nedeniyle, hayali kısmın gerçek kısma karşı negatif alanı genellikle çizilir (hayali kısmın gerçek kısma karşı tersi). Bununla birlikte, empedansı yüksek frekanslarda ölçerek endüktif davranışı da gözlenir. Empedans spektrumlarından, frekansa karşı gerçek kısım ve hayali kısım gibi bazı özellikler çizilebilir ve analiz edilebilir.

Uygun eşdeğer devre, R_e, R_t ve W gibi aşağıdaki parametrelerden oluşur. R_e çözelti direncini veya içsel direnci temsil eder, R_t yük transfer direnci, W Warburg direncidir (Luo ve Zheng, 2017). Eşdeğer devre hem kapasitans sistemini hem de sistemdeki özdirenci gösterir. Gözenekli materyallerin elektrot biriktirmesi durumunda, Nyquist grafiği üç kısma ayrılabilir: yüksek frekans bölgesi, orta frekans bölgesi, düşük frekans bölgesi. Yüksek frekans bölgesinde, Nyquist grafiği yarım daire şeklindedir ve gerçek eksen kesişimi eşdeğer seri dirençtir. Nyquist grafiğinin yük transfer direnci (R_t) ve çözüm direnci (R_e) arasındaki farka eşittir. Yarım dairelerin ve yatay eksenin ikinci kesişme noktaları iç dirençleri (ESR)

gösterir (Ramalingam vd., 2020). Çizelge 30 ve Çizelge 31, elektrokimyasal empedans analizinden elde edilen hesaplanan parametreleri göstermektedir.

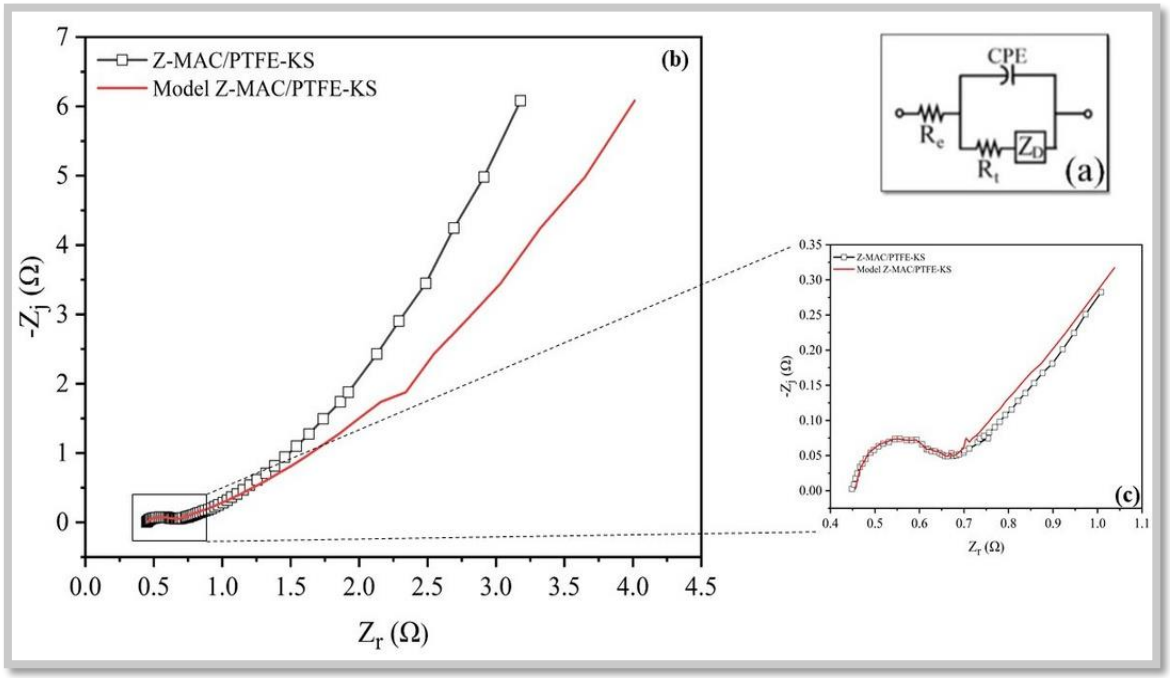
R_e değerleri döngü sırasında belirgin bir değişikliğe sahip değildir; bu, elektrolitin hafif ayrışmasının çözelti direncinin değerini etkilemediğini gösterir.

Genel olarak, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, yüksek frekanslarda saf bir dirençten düşük frekanslarda kapasitif bir davranışa dönüşür. Yüksek frekanslarda, aktif karbonlar dirençli bir davranış gösterir ve Nyquist çiziminde hayali kısım sıfıra yöneldiğinde, eşdeğer seri direnç olarak da bilinen kütle direnci belirlenebilir. Bu direnç, iyonların göçüyle ilişkili temas ve iyonik dirençlerden kaynaklanır, ancak aynı zamanda akım toplayıcı ile elektrolitin getirdiği omik direnci de hesaba katar (Li vd., 2015). Bu davranış aynı zamanda düşük bir empedans modülü değeri ve 0°'ye yakın bir faz açısı ile karakterize edilir. Yüksek ile orta frekanslarda, elektrotun iç direncinin bir sonucu olarak Nyquist grafiğinde basık bir yarım daire belirir. Bu değer ne kadar büyük olursa, elektrot malzemesi o kadar dirençlidir, çünkü bu yarım daire esas olarak gözenekli yapı içindeki elektrolitin iyonik direncinden ve aktif karbonları elektronik direncinden kaynaklanmaktadır (Yang vd., 2013). Numuneler arasında homojen olmamasını önlemek için her iki malzemenin de aynı koşullar altında hazırlandığı düşünüldüğünde, kimyasal olarak aktifleştirilmiş numune, daha iyi elektrot-elektrolit etkileşimi ve daha iyi genel iletkenlik gösteren daha küçük, bastırılmış bir yarım daire sunar (Li vd., 2015).

Orta frekansta, malzeme dirençliden kapasitife değişir. Bu noktada iyonlar, kapasitif davranışa katkıda bulunarak birikir ve empedans modülündeki eğim değişikliğinin yanı sıra faz açısı 0°'den neredeyse -90°'ye değişir. Bu, aktif malzemenin elektrolit ile etkileşimindeki elektrot kalınlığının ve gözenekliliğinin etkisinden kaynaklanır. Bununla birlikte, iyon difüzyonu ve elektrolitin aktif karbonlar içindeki gözeneklere nüfuz etmesinden kaynaklanan, kısa bir frekans aralığında 45°'ye yakın bir eğimle Nyquist grafiğinin iç kısmında bazı difüzyon kontrollü fenomenler gözlemlenebilir.

Düşük frekanslarda, faz açısı sistemin kapasitif tepkisini gösterecek şekilde yaklaşık -85°'ye yaklaşır. Bu, Nyquist çiziminde hayali eksene paralel yarı dikey bir çizgi olarak gözlenir. Bu aktif karbonlar tarafından görüntülenen kapasitif davranış, düşük frekanslarda

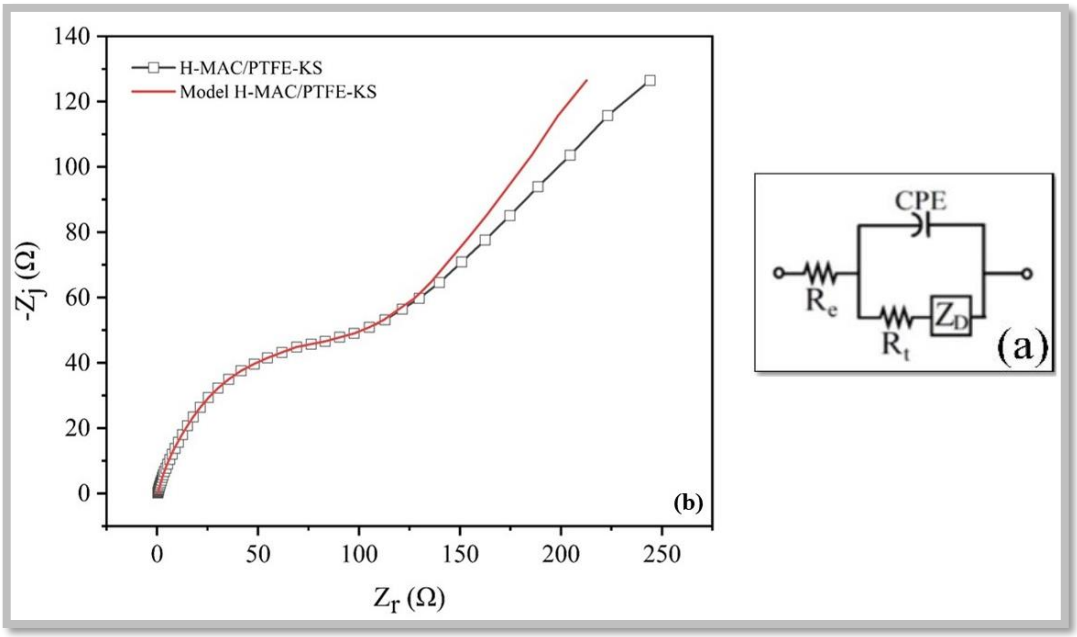
neredeyse idealdir. Yine, kimyasal olarak aktifleştirilmiş malzeme, fiziksel olarak aktifleştirilmiş aktif karbonlardan -90°'ye daha yakın bir faz açısı ile ideal kapasitif davranışa daha yakın bir performans sunar.



Şekil 7.58. Karbon elektrotların (8:1:1 oranında hazırlanan Z-MAC/PTFE-KS elektrotu) Nyquist eğrileri a)Eşdeğer devre modeli b) Genel görünüm c) Yüksek frekans bölgesindeki görünüm.

Çizelge 7.30. Karbon elektrotların eşdeğer Randles devre modeli sonuçları ve hata payları değerleri.

Parametre	**Z-MAC/PTFE-KS**
R_e (Ω)	0,446±0,008
Q (F $s^{\alpha-1}$)	0,002±0,00
α	0,748±0,050
R_t (Ω)	0,841±0,008
W_d (S $s^{(1/2)}$)	0,220±0,011



Şekil 7.59. Karbon elektrotların (8:0,5:1,5 oranında hazırlanan H-MAC/PTFE-KS elektrotu) Nyquist eğrileri a) Eşdeğer devre modeli b) Genel görünüm.

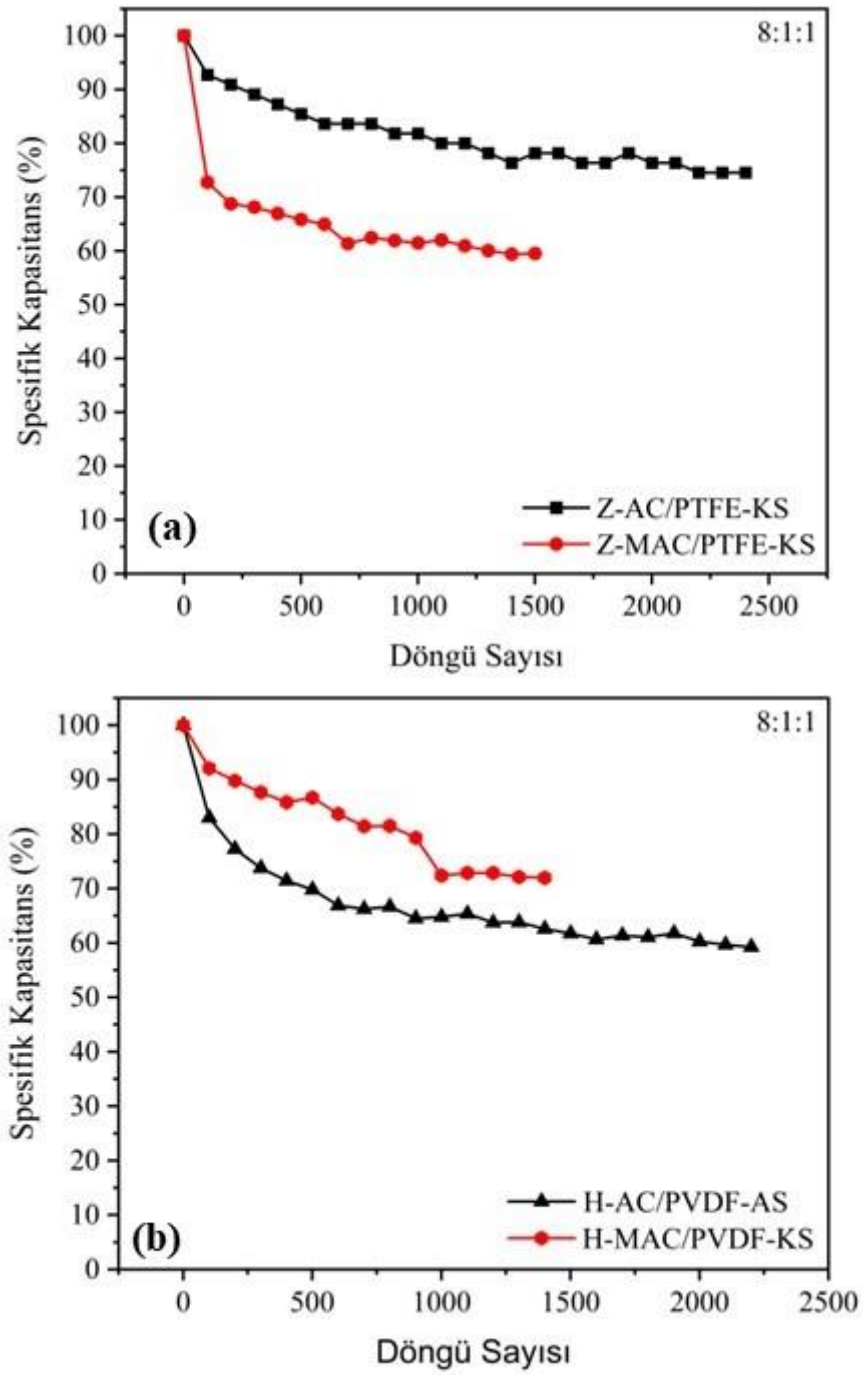
Çizelge 7.31. Karbon elektrotların eşdeğer Randles devre modeli sonuçları ve hata payları değerleri.

Parametre	H-MAC/PTFE-KS
R_e (Ω)	0,453±0,006
Q (F $s^{\alpha-1}$)	0,142±0,040
α	0,602±0,030
R_t (Ω)	0,00±0,040
W_d (S $s^{(1/2)}$)	1,702±524

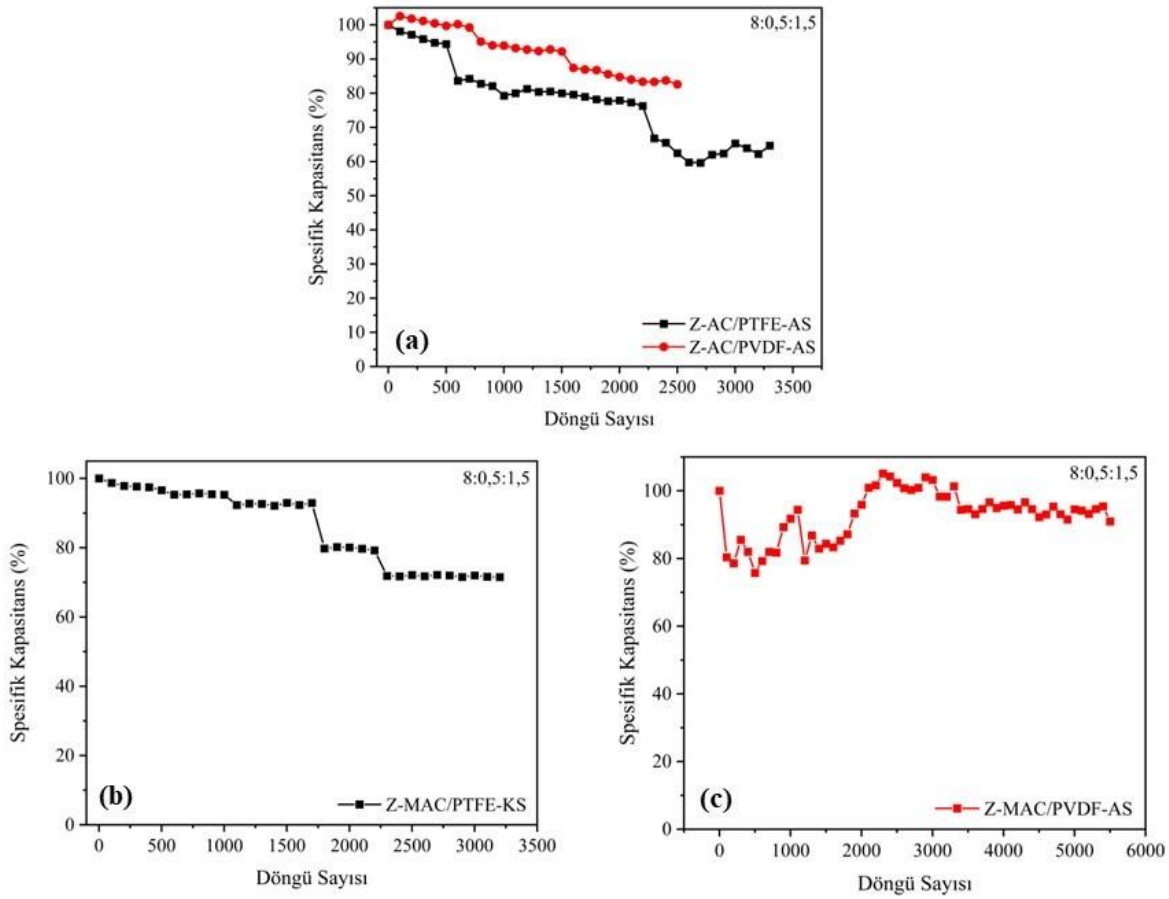
α değeri yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi vermektedir. 1' e ne kadar yakınsa yüzey pürüzlülüğünün daha az olduğu belirtilmektedir. Bundan dolayı da α değerinin 1değerine yakın olması tercih edilmektedir. α değeri bu iki elektrot için karşılaştırıldığında fosforik asit ile aktive edilmiş elektrotun (H-MAC/PTFE-KS) 1' e daha yakın olduğu gözükmektedir. Bu iki elektrot için R_t değeri karşılaştırıldığında ise Z-MAC/PTFE-KS elektrotunun en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.

7.3.4. Karbon elektrotların şarj–deşarj döngü denemeleri

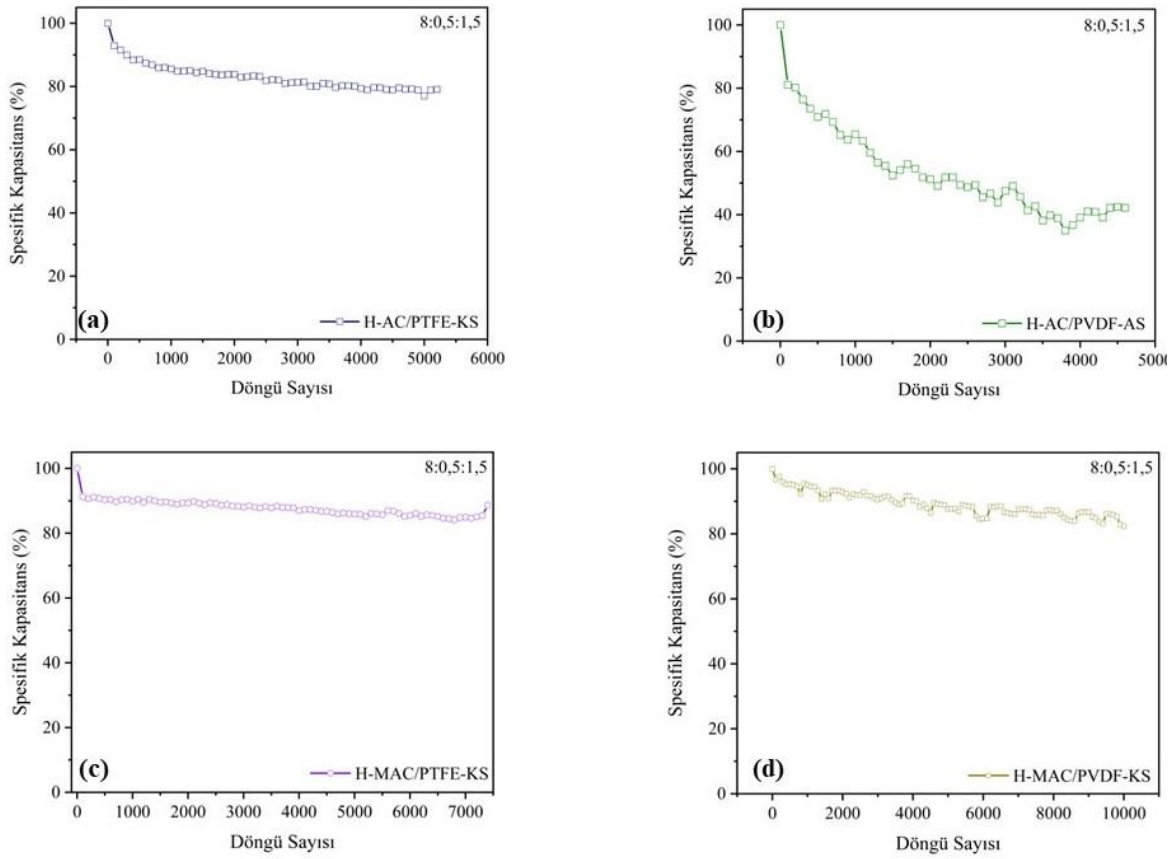
Karbon elektrotlar için döngü denemeleri GCD kapasitanslarında yüksek kapasitans değerine sahip olan elektrotlar seçilmiştir ve bu elektrotlar için denemeler yapılmıştır. Döngü denemeleri 5 A g^{-1} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Dört farklı aktif karbon örneği iki farklı oranda, iki farklı bağlayıcı ve iki farklı iletken ajan için değişik kombinasyonlarla ölçümleri alınmıştır. Burada en yüksek kapasitans değerlerine sahip elektrotlar Çizelge 7.30'da verilmektedir. Döngü denemelerinde amaç kapasitans değerlerini %70 – %80 verimlilikle devam etmektir. 12 elektrot için döngü denemesi yapılmıştır. 8:0,5:1,5 oranında hazırlanan H-AC elektrotlarının kapasite verimlilikleri Z-AC elektrotlarının verimliliklerinden daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde H-MAC ve Z-MAC elektrotları içinde geçerlidir. Bunun sebebi ise fosforik asit ile aktive edilmiş aktif karbonların mezo gözeneklerinin daha fazla olması ve iyon geçişini etkilemesinden kaynaklı denilebilir. Şekil 7.58, 7,59 ve 7,60'ta döngü denemeleri verilmiştir.



Şekil 7.60. 8.1:1 oranından hazırlanan elektrotların döngü deneme grafikleri a)Z-AC/PTFE-KS, Z-MAC/PTFE-KS elektrotları için b) H-AC/PVDF-AS, H-MAC/PVDF-KS elektrotları için.



Şekil 7.61. 8:0,5:1,5 oranından hazırlanan elektrotların döngü deneme grafikleri a)Z-AC/PTFE-AS, Z-AC/PVDF-AS elektrotları için b) Z-MAC/PTFE-KS c)Z-MAC/PVDF-AS elektrotları için.



Şekil 7.62. 8:0,5:1,5 oranından hazırlanan elektrotların döngü deneme grafikleri a) H-AC/PTFE-AS elektrotu için b) H-AC/PVDF-AS elektrotu için c) H-MAC/PTFE-KS elektrotu için d)H-MAC/PVDF-KS elektrotu için.

Çizelge 7.32. Döngü denemesi yapılan elektrotların döngü verileri.

Elektrot Çözeltisi Oranı	Elektrot İsmi	Döngü Sayısı	% Verimlilik
8:1:1	Z-AC/PTFE-KS	2400	%75
	Z-MAC/PTFE-KS	1500	%60
	H-AC/PVDF-AS	2200	%60
	H-MAC/PVDF-KS	1400	%72
8:0,5:1,5	Z-AC/PTFE-AS	3300	%65
	Z-AC/PVDF-AS	2500	%83
	Z-MAC/PTFE-KS	3200	%72
	Z-MAC/ PVDF-AS	5500	%91
	H-AC/PTFE-KS	5200	%80
	H-AC/PVDF-AS	4600	%43
	H-MAC/PTFE-KS	7400	%89
	H-MAC/PVDF-KS	10000	%83

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında aktif karbon üretiminde limon kabukları seçilmiştir. Farklı emdirme oranları ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları ile aktif karbon karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır ve en uygun aktif karbon karbonlar seçilmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonunda 1:1 emdirme oranında 500 °C'deki aktif karbon; H_3PO_4 aktivasyonunda 3:1 emdirme oranında 600 °C'deki aktif karbon seçilmiştir. Tez çalışması süresince bu aktif karbonlar kullanılmaya devam edilmiştir. Optimum aktif karbonlarla demir oksit yardımıyla manyetik aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir.

$ZnCl_2$ ile aktive edilmiş karbonların yüzey alanları H_3PO_4 ile aktive edilmiş karbonların yüzey alanına göre daha yüksektir. Bu da elektrotlarda daha iyi sonuç vereceği düşünülmüştür. Manyetik aktif karbon üretilmesinin sebebi ise yapılan elektrotlarda normal aktif karbon elektrotlarına göre daha iyi kapasitans sonucu vermesi düşünülmüştür.

Üretimi tamamlanan aktif karbonlar kapasitör elektrotu olarak kullanmak amacı ile hazırlanmıştır. Üçlü elektrot sistemi tercih edilmiştir. Üretilen elektrotlarda; elektrot çözeltisinin oranı, iletken ajan ve bağlayıcının kapasitans değerine etkisi olabileceği düşünülerek analizler gerçekleştirilmiştir.

Tüm yapılan CV analizlerinde, elektrotların çift tabaka kapasitans davranışı gösterdiği ve grafiklerin yarı dikdörtgen şekilde oldukları görülmüştür. Tüm elektrotlarda tarama hızının artması sonucu ile kapasitans değerinde ciddi anlamda azalmalar mevcuttur. Tarama hızının artmasıyla CV eğrilerinin kapladığı alanın büyüdüğü söz konusudur. Bazı elektrotlarda redoks piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da iyonların elektrot yüzeylerinde hızlı geçişinden kaynaklıdır. Yüzeydeki gözeneklere adsorbe olacak zamanı bulamamalarından kaynaklıdır.

Tüm yapılan GCD analizlerinde ise; çift tabaka kapasitörler için oluşması gereken GCD eğrilerinin oluştuğu ve bu şekli koruduğu söylenebilir. Bağlayıcı ve iletken ajanın farkı ise; düşük tarama hızlarında kapasitansın yüksek olduğu her elektrot için geçerlidir.

Elektrotların bazılarında bağlayıcı ve elektrik ajanının değişimi kapasitans değerine etki etmemiştir.

Kapasitans sonuçlarına göre;

- Z-AC ve Z-MAC elektrotlarında bağlayıcı olarak PTFE kullanıldığında karbon siyahının kullanıldığı elektrotlarda daha iyi kapasitans değeri elde edilmiştir, 8:1:1 oranı için bu geçerlidir. 8:0,5:1,5 oranında ise Z-AC için iletken ajan olarak asetilen siyahı, Z-MAC için iletken ajan olarak karbon siyahı kullanılan elektrotun kapasitans değeri daha iyidir.
- Z-AC ve Z-MAC elektrotlarında bağlayıcı olarak PVDF kullanıldığında asetilen siyahının kullanıldığı elektrotlarda daha iyi kapasitans değeri elde edilmiştir.
- H-AC elektrotunda bağlayıcı olarak PTFE kullanıldığında karbon siyahının kullanıldığı elektrotta daha iyi kapasitans değeri elde edilmiştir.
- H-MAC elektrotunda bağlayıcı olarak PTFE kullanıldığında karbon siyahının kullanıldığı elektrotta daha iyi kapasitans değeri elde edilmiştir.
- H-AC elektrotlarında bağlayıcı olarak PVDF kullanıldığında asetilen siyahının kullanıldığı elektrotlarda daha iyi kapasitans değeri elde edilmiştir. Kullanılan her iki oranda da bu geçerlidir.
- H-MAC elektrotlarında bağlayıcı olarak PVDF kullanıldığında karbon siyahının kullanıldığı elektrotlarda daha iyi kapasitans değeri elde edilmiştir. Kullanılan her iki oranda da bu geçerlidir.

H-MAC/PVDF-KS elektrotu 10000 şarj – deşarj döngü denemesinden sonra %83 kapasitesini koruma sergilemiştir. Yapılan döngü denemelerinin birçoğunun da %70'in üzerinde olduğu gözükmektedir.

Bağlayıcı etkisi ve iletkenlik ajanının etkisi incelemek için döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj – deşarj analizleri sonucu kapasitans değerleri Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2'de verilmiştir. Çizelgeler incelediğinde döngüsel voltametri analizinde en düşük tarama hızında ve galvanostatik şarj – deşarj analizinde en düşük akım yoğunluğundayken en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 8:0,5:1,5 oranında hem CV hem de PWRCCD analizlerinde iyi sonuçlar alınmıştır.

Çizelge 8.1. Karbon elektrotların galvanostatik şarj – deşarj eğrilerinde düşük akım yoğunluğunda (1 A g^{-1}) hesaplanan spesifik kapasitans değeri.

Bağlayıcı-İletken Ajan	Spesifik kapasitans (F g^{-1})							
	Z-AC		Z-MAC		H-AC		H-MAC	
	8:1:1	8:0,5:1,5	8:1:1	8:0,5:1,5	8:1:1	8:0,5:1,5	8:1:1	8:0,5:1,5
PTFE-KS	104,40	111,75	106,10	138,10	77,62	130,83	74,85	130,35
PTFE-AS	107,95	148,95	90,35	124,22	89,14	92,16	62,55	127,26
PVDF-KS	98,35	86,25	89,85	76,70	96,92	95,51	122,91	161,87
PVDF-AS	117,12	125,22	94,47	91,30	93,20	110,13	120,97	123,10

Çizelge 8.2 Karbon elektrotların döngüsel voltametri eğrilerinde düşük tarama hızında (5 mV s^{-1}) hesaplanan spesifik kapasitans değeri.

Bağlayıcı-İletken Ajan	Spesifik kapasitans (F g^{-1})							
	Z-AC		Z-MAC		H-AC		H-MAC	
	8:1:1	8:0,5:1,5	8:1:1	8:0,5:1,5	8:1:1	8:0,5:1,5	8:1:1	8:0,5:1,5
PTFE-KS	179,67	121,45	157	152,70	105,13	181,10	101,75	156,50
PTFE-AS	123,77	194,62	130,73	148,30	113,06	132,60	75,80	156,63
PVDF-KS	128,35	96,10	104,03	63,81	126,81	122,40	183	195,80
PVDF-AS	156,82	157,24	104,87	96,31	114,76	139,60	141,73	143,80

Bu çalışma kapsamında; limon kabuklarının yüzey özellikleri ve yüzey morfolojisi belirlenmiştir. Aktif karbon üretimi için uygun bir biyokütle olduğu belirlenmiştir. Bu aktif karbonlar kullanılarak kapasitörler için gözenekli elektrot malzemesi üretilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır ve değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucu laboratuvar ortamında yapılan elektrotun kapasitans sonuçlarının kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir. Biyokütlenin çevre dostu olması elektrot malzemesi olarak kullanımı için uygundur. Yeşil kimyaya uygun bir çalışmadır.

Limon kabuğu atığını geri kazanmak ve süperkapasitif elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları için aktif karbona dönüştürmek için en uygun alternatif gibi görünmektedir. Son olarak, bu yaklaşım, sürdürülebilir, düşük etkili nötr sulu elektrolit kullanarak sonradan geri kazanımı ve geri dönüştürülebilirliği de destekler ve döngüsel ekonomi kapsamına uygun, iyi malzeme ömrü ve döngü stabilitesine sahip fonksiyonel bir malzemeyi yeniden kullanıma sunar.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdullah, N., Gerhauser, H. (2008). *Bio-oil derived from empty fruit bunches*. Fuel, 87(12), 2606-2613. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.011

Abdullah, N., Sulaiman, F. (2013). *The properties of the washed empty fruit bunches of oil palm*. Journal of Physical Science, 24(2).

Abioye, A. M., Ani, F. N. (2015). *Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review*. Renewable and sustainable energy reviews, 52, 1282-1293.

Adiletta, G., Senadeera, W., Liguori, L., Crescitelli, A., Albanese, D., Russo, P., (2015). *The influence of abrasive pretreatment on hot air dry-ing of grape.* Food and Nutrition Sciences, 6, 355–364.

Adinaveen, T., John Kennedy, L., Judith Vijaya, J., Sekaran, G. (2015). *Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass (rice straw) by two-stage procedure and its applications in supercapacitor electrodes*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 17(4), 736-747.

Ahmed, S., Ahmed, A., Rafat, M. (2019). *Investigation on activated carbon derived from biomass Butnea monosperma and its application as a high performance supercapacitor electrode*. Journal of Energy Storage, 26, 100988.

Ali, F., Liu, X., Zhou, D., Yang, X., Xu, J., Schenk, T., Müller, J., Schroeder, U., Cao, F., Dong, X. (2017). *Silicon-doped hafnium oxide anti-ferroelectric thin films for energy storage.* Journal of Applied Physics, 122(14), 144105. https://doi.org/10.1063/1.4989908

Anothumakkool, B., Torris AT, A., Veeliyath, S., Vijayakumar, V., Badiger, M. V., Kurungot, S. (2016). *High-performance fenile solid-state supercapacitor with an extended nanoregime interface through in situ polymer electrolyte generation.* ACS applied materials & interfaces, 8(2), 1233-1241. https://doi.org/10.1021/acsami.5b09677

Ates, M. (2011). *Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces*. Progress in Organic Coatings, 71(1), 1-10.

Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. (2014). *Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage*. Energy & Environmental Science, 7(5), 1597-1614.

Azad, M., Hussain, Z., Baig, M. M. (2020). *MWCNTs/NiS2 decorated Ni foam based electrode for high-performance supercapacitors.* Electrochimica Acta, 345, 136196.

Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003). *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal of Hazardous Materials, 97(1-3), 219-243. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Baig, M. M., Gul, I. H., Baig, S. M., Shahzad, F. (2021). *The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors*. Journal of Energy Storage, 44, 103370.

Baig, M. M., Gul, I. H., Khan, M. Z., Mehran, M. T., Akhtar, M. S. (2020). *Binder-free heterostructured MWCNTs/Al2S3 decorated on NiCo foam as highly reversible cathode material for high-performance supercapacitors*. Electrochimica Acta, 340, 135955.

Bala, H., Kukuła, I., Giza, K., Marciniak, B., Różycka-Sokołowska, E., Drulis, H. (2012). *Evaluation of electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of LaNi5-based materials using galvanostatic charge/discharge measurements*. International journal of hydrogen energy, 37(22), 16817-16822.

Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoeckli, F. (1988), *Active carbon.*

Bard, A. J., Faulkner, L. R., White, H. S. (2022*). Electrochemical methods: fundamentals and applications.* John Wiley & Sons.

Basri, N. H., Dolah, B. N. M. (2013). *Physical and electrochemical properties of supercapacitor electrodes derived from carbon nanotube and biomass carbon*. Int. J. Electrochem. Sci, 8, 257-273.

Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., Frackowiak, E. (2014). *Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors.* Advanced materials, 26(14), 2219-2251.

Benavente-Garcia, O., Castillo, J. (2008). *Update on uses and properties of citrus flavonoids: new findings in anticancer, cardiovascular, and anti-inflammatory activity*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(15), 6185-6205. https://doi.org/10.1021/jf8006568

Bhatnagar, A., Minocha, A. K., Sillanpää, M. (2010). *Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent*. Biochemical Engineering Journal,48(2), 181–186. https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.005

Borghei, S. A., Zare, M. H., Ahmadi, M., Sadeydi, M. H., Marjani, A., Shirazian, S., Ghadiri, M. (2021). Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode. Arabian Journal of Chemistry, 14(2), 102958.

Boujibar, O., Ghosh, A., Achak, O., Chafik, T., Ghamouss, F. (2019). *A high energy storage supercapacitor based on nanoporous activated carbon electrode made from Argan shells with excellent ion transport in aqueous and non-aqueous electrolytes*. Journal of Energy Storage, 26, 100958.

Brousse, K., Pinaud, S., Nguyen, S., Fazzini, P. F., Makarem, R., Josse, C., Thimont, Y., Chaudret, B., Taberna, P. L., Respaud, M., Simon, P. (2020). *Facile and scalable preparation of ruthenium oxide-based flexible micro-supercapacitors*. Advanced Energy Materials, 10(6), 1903136.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, S. J. (2000). *Metal removal from wastewater using peat*. Water research, 34(16), 3907-3916. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00152-4

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

Byrne, J. F., Marsh, H. (1995). *Porosity in carbons: Characterization and Applications*. Edward Arnold, Inc., London.

Chang, B. Y., Park, S. M. (2010). *Electrochemical impedance spectroscopy.* Annual Review of Analytical Chemistry, 3(1), 207.

Chatzivasileiadi, A., Ampatzi, E., Knight, I. (2013). *Characteristics of electrical energy storage technologies and their applications in buildings.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 25, 814-830. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.023

Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y. (2009). *Progress in electrical energy storage system: A critical review*. Progress in natural science, 19(3), 291-312. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014

Chen, X., Paul, R., Dai, L. (2017). *Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage*. National Science Review, 4(3), 453-489. https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009

Cheng, J., Hu, S. C., Sun, G. T., Kang, K., Zhu, M. Q., Geng, Z. C. (2021). *Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application*. Energy, 215, 119144.

Choi, C., Lee, J. A., Choi, A. Y., Kim, Y. T., Lepró, X., Lima, M. D., Baughman, R. H., Kim, S. J. (2014). *Flexible supercapacitor made of carbon nanotube yarn with internal pores*. Advanced Materials, 26(13), 2059-2065.

Chuah, T. G., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Choong, S. T. (2005). *Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview.* Desalination, 175(3), 305-316. https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014

Chuang, C. M., Huang, C. W., Teng, H., Ting, J. M. (2010). *Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors*. Energy & Fuels, 24(12), 6476-6482. https://doi.org/10.1021/ef101208x

Crini, G. (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, 97(9), 1061-1085. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001

Cui, L., Li, J., Zhang, X. G. (2009). *Preparation and properties of Co3O4 nanorods as supercapacitor material. Journal of applied electrochemistry*, 39(10), 1871-1876.

Conway, B. E. (1991). *Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage*. Journal of the Electrochemical Society, 138(6), 1539.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

de Klerk, N. J., van der Maas, E., Wagemaker, M. (2018). *Analysis of diffusion in solid-state electrolytes through MD simulations, improvement of the Li-ion conductivity in β-Li3PS4 as an example.* ACS applied energy materials, 1(7), 3230-3242. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00457

Dhakal, G., Mohapatra, D., Kim, Y. I., Lee, J., Kim, W. K., Shim, J. J. (2022). *High-performance supercapacitors fabricated with activated carbon derived from lotus calyx biowaste.* Renewable Energy, 189, 587-600.

Divyashree, A., Hegde, G. (2015). *Activated carbon nanospheres derived from bio-waste materials for supercapacitor applications–a review*. Rsc Advances, 5(107), 88339-88352.

Dolah, B. N. M., Deraman, M., Othman, M. A. R., Farma, R., Taer, E., Basri, N. H., Talib I. A., Omar, R., Awidrus, Nor, N. S. M. (2014). *A method to produce binderless supercapacitor electrode monoliths from biomass carbon and carbon nanotubes*. Materials Research Bulletin, 60, 10-19.

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. (2018). *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. Journal of chemical education*, 95(2), 197-206. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361

Elmouwahidi, A., Zapata-Benabithe, 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.

Evans, L., Guthrie, G., Lu, A. (2013). *The role of storage in a competitive electricity market and the effects of climate change*. Energy Economics, 36, 405-418. https://doi.org/10.1016/j.eneco.2012.09.016

Faraji, S., Ani, F. N. (2015). *The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42, 823-834.

Farhadi, M., Mohammed, O. (2014). *Adaptive energy management in redundant hybrid DC microgrid for pulse load mitigation*. IEEE Transactions on Smart Grid, 6(1), 54-62.

Farhadi, M., Mohammed, O. A. (2014*). Real-time operation and harmonic analysis of isolated and non-isolated hybrid DC microgrid*. IEEE Transactions on Industry Applications, 50(4), 2900-2909.

Feng, Z., Chen, H., Li, H., Yuan, R., Wang, F., Chen, Z., Zhou, B. (2020). *Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon for treatment of biologically treated papermaking wastewater*. Science of The Total Environment, 713, 136423.

Forouzandeh, P., Kumaravel, V., Pillai, S. C. (2020). *Electrode materials for supercapacitors: a review of recent advances.* Catalysts, 10(9), 969.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fu, M., Chen, W., Ding, J., Zhu, X., Liu, Q. (2019). *Biomass waste derived multi-hierarchical porous carbon combined with CoFe2O4 as advanced electrode materials for supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 782, 952-960.

Gan, S. H., Ng, M. X., Tham, T. C., Chua, L. S., Aziz, R., Baba, M. R., Abdullah, L. C., ONG, S. P., Law, C. L. (2017). *Drying characteristics of Orthosiphon stamineus Benth by solar-assisted heat pump drying*. Drying technology, 35(14), 1755-1764. https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1275673

Genc, R., Alas, M. O., Harputlu, E., Repp, S., Kremer, N., Castellano, M., Colak, S. G., Ocakoglu, K., Erdem, E. (2017). *High-capacitance hybrid supercapacitor based on multi-colored fluorescent carbon-dots.* Scientific reports, 7(1), 1-13.

Ghazanfari, A., Hamzeh, M., Mokhtari, H., Karimi, H. (2012). *Active power management of multihybrid fuel cell/supercapacitor power conversion system in a medium voltage microgrid.* IEEE Transactions on Smart Grid, 3(4), 1903-1910.

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

Gopalakrishnan, A., Raju, T. D., Badhulika, S. (2020). Green synthesis of nitrogen, sulfur-co-doped worm-like hierarchical porous carbon derived from ginger for outstanding supercapacitor performance. Carbon, 168, 209-219.

Guney, M. S., Tepe, Y. (2017). *Classification and assessment of energy storage systems.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 75, 1187-1197.

Guo, J., Liu, J. (2019). *A binder-free electrode architecture design for lithium–sulfur batteries: a review*. Nanoscale Advances, 1(6), 2104-2122.

Guo, Y., Qi, J., Jiang, Y., Yang, S., Wang, Z., Xu, H. (2003). *Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk.* Materials Chemistry and Physics, 80(3), 704-709.

Guo, Y., Rockstraw, D. A. (2006). Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H3PO4 activation. Carbon, 44(8), 1464-1475.

Gupta, V. K., Ali, I. (2006). *Adsorbents for water treatment: development of low-cost alternatives to carbon*. Encyclopedia of surface and colloid science, 2, 149-184.

Halper, M. S.,Ellenbogen, J. C. (2006). Supercapacitors: A brief overview. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1.

Han, X., Funk, M. R., Shen, F., Chen, Y. C., Li, Y., Campbell, C. J., Dai, J., Yang, X., Kim, J. W., Liao, Y., Connel, J., W., Barone, V., Chen, Z., Lin, Y., Hu, L. (2014). *Scalable holey graphene synthesis and dense electrode fabrication toward high-performance ultracapacitors.* ACS nano, 8(8), 8255-8265.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., Sillanpää, M. (2020). *Methods for preparation and activation of activated carbon: a review*. Environmental Chemistry Letters, 18(2), 393-415.

Ho, M. Y., Kâhile, P. S., Isa, D., Tan, T. K., Chiu, W. S., Chia, C. H. (2014). *A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors*. Nano, 9(06), 1430002. https://doi.org/10.1142/S1793292014300023

Hou, C. H., Liu, N. L., Hsi, H. C. (2015). *Highly porous activated carbons from resource-recovered Leucaena leucocephala wood as capacitive deionization electrodes*. Chemosphere, 141, 71-79.

Hou, J., Shao, Y., Ellis, M. W., Moore, R. B., Yi, B. (2011). *Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics, 13(34), 15384-15402.

Huang, V. M., Wu, S. L., Orazem, M. E., Pébère, N., Tribollet, B., Vivier, V. (2011). *Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments*. Electrochimica Acta, 56(23), 8048-8057.

Huang, Y., Zhao, G. (2016). *Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation*. Holzforschung, 70(3), 195-202.

Hung, K., Masarapu, C., Ko, T., Wei, B. (2009). *Wide-temperature range operation supercapacitors from nanostructured activated carbon fabric.* Journal of Power Sources, 193(2), 944-949. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.083

Ibrahim, H., Ilinca, A., Perron, J. (2008). *Energy storage systems—Characteristics and comparisons*. Renewable and sustainable energy reviews, 12(5), 1221-1250.

Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007). *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review*. Renewable and sustainable energy reviews, 11(9), 1966-2005.

Islam, M. A., Ahmet, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., Hameed, B. H. (2017). *Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (Lacosperma secundiflorum) hydrochar for methylene blue removal*. Ecotoxicology and environmental safety, 138, 279-285. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010

Jain, A., Ghosh, M., Krajewski, M., Kurungot, S., Michalska, M. (2021). *Biomass-derived activated carbon material from native European deciduous trees as an inexpensive and sustainable energy material for supercapacitor application*. Journal of Energy Storage, 34, 102178.

Joshi, P. S., Sutrave, D. S. (2019). *Supercapacitor: basics and overview*. J. Inf. Comput. Sci, 9, 12.

Karthikeyan, S., Narenthiran, B., Sivanantham, A., Bhatlu, L. D., Maridurai, T. (2021). *Supercapacitor: Evolution and review*. Materials Today: Proceedings, 46, 3984-3988. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.526

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Khadhri, N., Saad, M. E. K., ben Mosbah, M., Moussaoui, Y. (2019). *Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(1), 102775.

Khalili, N. R., Campbell, M., Sandi, G., Golaś, J. (2000). *Production of micro-and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation.* Carbon, 38(14), 1905-1915.

Koshizuka, N., Ishikawa, F., Nasu, H., Murakami, M., Matsunaga, K., Saito, S., Saito, O., Nakamura, Y., Yamamoto, H., Takahata, R., Itoh, Y., Ikezawa, H., Tomita, M. (2003). *Progress of superconducting bearing technologies for flywheel energy storage systems*. Physica C: Superconductivity, 386, 444-450. https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02206-2

Kötz, R., Carlen, M. J. E. A. (2000). *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica acta, 45(15-16), 2483-2498.

Kumagai, S., Sato, M., Tashima, D. (2013). *Electrical double-layer capacitance of micro- and mesoporous activated carbon prepared from rice husk and beet sugar*. Electrochimica Acta, 114, 617-626.

Kumar, M. A., Ravikumar, C. R., Murthy, H. A., Alam, M. W., Nagaswarupa, H. P., Mohan, B. R., Santosh, M.S., Rudresh, M., Murugan, A., Boppana, S. B. (2021). *Fabrication of carbonized flakes epoxy electrode using lemon rind for supercapacitor applications.* Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 3, 100090.

Kuperman, A., Aharon, I., Malki, S., Kara, A. (2012). *Design of a semiactive battery-ultracapacitor hybrid energy source.* IEEE Transactions on Power Electronics, 28(2), 806-815.

Küçük, İ., Önal, Y. (2021). *Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Highly Microporous Structured Activated Carbon*. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, 8(3), 821-834. https://doi.org/10.18596/jotcsa.753579

Lafi, W. K. (2001). *Production of activated carbon from acorns and olive seeds.* Biomass and Bioenergy, 20(1), 57-62. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00062-3

Li, K. B., Shi, D. W., Cai, Z. Y., Zhang, G. L., Huang, Q. A., Liu, D., Yang, C. P. (2015). *Studies on the equivalent serial resistance of carbon supercapacitor*. Electrochimica Acta, 174, 596-600.

Li, W., Ding, Y., Zhang, W., Shu, Y., Zhang, L., Yang, F., Shen, Y. (2016). *Lignocellulosic biomass for ethanol production and preparation of activated carbon applied for supercapacitor*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 64, 166-172.

Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S. Z., Lu, G. Q. (2011). *Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell.* Bioresource technology, 102(2), 1118-1123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Li, Y., Zhang, Q., Zhang, J., Jin, L., Zhao, X., Xu, T. (2015). *A top-down approach for fabricating free-standing bio-carbon supercapacitor electrodes with a hierarchical structure.* Scientific reports, 5(1), 1-10.

Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., Sedlaříková, M. (2018). *Supercapacitors: Properties and applications*. Journal of Energy Storage, 17, 224-227.

Liu, C. F., Liu, Y. C., Yi, T. Y., Hu, C. C. (2019). *Carbon materials for high-voltage supercapacitors.* Carbon, 145, 529-548.

Liu, H., He, P., Li, Z., Liu, Y., Li, J. (2006). *A novel nickel-based mixed rare-earth oxide/activated carbon supercapacitor using room temperature ionic liquid electrolyte.* Electrochimica Acta, 51(10), 1925-1931.

Liu, S., Wei, L., Wang, H. (2020). *Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications*. Applied Energy, 278, 115436.

Lokhande, P. E., Chavan, U. S., Pandey, A. (2020). *Materials and fabrication methods for electrochemical supercapacitors: overview*. Electrochemical Energy Reviews, 3(1), 155-186.

Luo, W., Zheng, B. (2017). *Improved electrochemical performance of LiNi0. 5Co0. 2Mn0. 3O2 cathode material by double-layer coating with graphene oxide and V2O5 for lithium-ion batteries*. Applied Surface Science, 404, 310-317.

Machida, K., Suematsu, S., Ishimoto, S., Tamamitsu, K. (2008). *High-voltage asymmetric electrochemical capacitor based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon.* Journal of the Electrochemical Society, 155(12), A970.

Mangaraj, M., Panda, A. K., Penthia, T. (2016). *Supercapacitor supported DSTATCOM for harmonic reduction and power factor correction.* In 2016 IEEE Students' Conference on Electrical, Electronics and Computer Science (SCEECS) (pp. 1-6). IEEE.

Mensah-Darkwa, K., Zequine, C., Kahol, P. K., Gupta, R. K. (2019). *Supercapacitor energy storage device using biowastes: A sustainable approach to green energy*. Sustainability, 11(2), 414.

Miller, J. R., Simon, P. (2008). *Electrochemical capacitors for energy management.* Science, 321(5889), 651-652. https://doi.org/10.1126/science.1158736

Mohan, D., Gupta, V. K., Srivastava, S. K., Chander, S. (2001). *Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 177(2-3), 169-181.

Mohan, D., Pittman Jr, C. U. (2006). *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water*. Journal of hazardous materials, 137(2), 762-811. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., Thirumalai, J. (2019). *A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 101, 123-145. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026

Najib, S., Erdem, E. (2019). *Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review*. Nanoscale Advances, 1(8), 2817-2827.

Naoi, K., Simon, P. (2008). *New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors*. The Electrochemical Society Interface, 17(1), 34.

Nechache, A., Cassir, M., Ringuedé, A. (2014). *Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review*. Journal of Power Sources, 258, 164-181.

Njoku, V. O., Foo, K. Y., Asif, M., Hameed, B. H. (2014). *Preparation of activated carbons from rambutan (Nephelium lappaceum) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption*. Chemical Engineering Journal, 250, 198-204.

Pandolfo, A. G., Hollenkamp, A. F. (2006). *Carbon properties and their role in supercapacitors.* Journal of power sources, 157(1), 11-27.

Paraskeva, P., Kalderis, D., Diamadopoulos, E. (2008). *Production of activated carbon from agricultural by-products*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 83(5), 581-592.

Peng, C., Yan, X. B., Wang, R. T., Lang, J. W., Ou, Y. J., Xue, Q. J. (2013). *Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes.* Electrochimica Acta, 87, 401-408.

Pollard, S. J. T. Fowler, G. D., Sollars, C. J., Perry, R. (1992). *Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review*. Science of the total environment, 116(1-2), 31-52.

Puizy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J. M. D. (2002). *Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion bonding properties*. Carbon, 40(9), 1493-1505.

Qie, L., Chen, W., Xu, H., Xiong, X., Jiang, Y., Zou, F., Hu, X., Xin, Y., Zhang, Z., Huang, Y. (2013). *Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors.* Energy & Environmental Science, 6(8), 2497-2504.

Rajeevan, S., John, S., George, S. C. (2021). *Polyvinylidene fluoride: A multifunctional polymer in supercapacitor applications*. Journal of Power Sources, 504, 230037.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ramalingam, R. J., Sivachidambaram, M., Vijaya, J. J., Al-Lohedan, H. A., *Muthumareeswaran, M. R. (2020). Synthesis of porous activated carbon powder formation from fruit peel and cow dung waste for modified electrode fabrication and application*. Biomass and Bioenergy, 142, 105800.

Ramesh, A., Lee, D. J., Wong, J. W. C. (2005). *Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents*. Journal of Colloid and Interface Science, 291(2), 588-592.

Rawat, M. S., Vadhera, S. (2019). *A comprehensive review on impact of wind and solar photovoltaic energy sources on voltage stability of power grid.* Journal of Engineering Research, 7(4).

Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A., Kwon, E. E. (2018). *Recent advancements in supercapacitor technology*. Nano Energy, 52, 441-473. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013

Ribeiro, P. F., Johnson, B. K., Crow, M. L., Arsoy, A., Liu, Y. (2001). *Energy storage systems for advanced power applications*. Proceedings of the IEEE, 89(12), 1744-1756.

Rodrigues-Reinoso, F. (1997). *Introduction to Carbon Technologies*, Chapter 2, ed. H. Marsh, EA Heinz, and Rodrígues-Reinoso.

Safari, M., Delacourt, C. (2010). *Mathematical modeling of lithium iron phosphate electrode: galvanostatic charge/discharge and path dependence.* Journal of The Electrochemical Society, 158(2), A63.

Sarac Oztuna, F. E., Unal, O., Erdem, E., Yagci Acar, H., Unal, U. (2019). *Layer-by-layer grown electrodes composed of cationic Fe3O4 nanoparticles and graphene oxide nanosheets for electrochemical energy storage devices.* The Journal of Physical Chemistry C, 123(6), 3393-3401. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11772

Schneuwly, A. (2009). *Ultracapacitors improve reliability for wind turbine pitch systems.* White paper-Maxwell Technologies, www. maxwell.com.

Schneuwly, A., Gallay, R. (2000). *Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends*. In Proceeding PCIM (Vol. 2000). Citeseer.

Schulze, B., Hubbermann, E. M., Schwarz, K. (2014). *Stability of querce-tin derivatives in vacuum impregnated apple slices after drying (micro-wave vacuum drying, air drying, freeze drying) and storage*. LWT—FoodScience and Technology, 57, 426–433.

Selvaraj, A. R., Chinnadurai, D., Cho, I., Bak, J. S., Prabakar, K. (2022). *Bio-waste wood-derived porous activated carbon with tuned microporosity for high performance supercapacitors.* Journal of Energy Storage, 52, 104928.

Sharma, P., & Bhatti, T. S. (2010). *A review on electrochemical double-layer capacitors*. Energy conversion and management, 51(12), 2901-2912. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shi, F., Li, L., Wang, X. L., Gu, C. D., Tu, J. P. (2014). *Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors.* Rsc Advances, 4(79), 41910-41921. https://doi.org/10.1039/C4RA06136E

Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P., Margrave, J. L., Shukla, S. S. (2002). *The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water*. Journal of Hazardous materials, 95(1-2), 137-152. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00089-4

Simon, P., Gogotsi, Y. (2008). *Materials for electrochemical capacitors*. Nature materials, 7(11), 845-854.

Solum, M. S., Pugmire, R. J., Jagtoyen, M., Derbyshire, F. (1995). *Evolution of carbon structure in chemically activated wood.* Carbon, 33(9), 1247-1254.

Song, H. K., Hwang, H. Y., Lee, K. H., Dao, L. H. (2000). *The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes*. Electrochimica Acta, 45(14), 2241-2257.

Soysal, Y. (2004). *Microwave characteristics of parsley*. Biosystems Engineering, 89, 167–173. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.07.008

Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S. (2008). *Graphene-based ultracapacitors*. Nano letters, *8*(10), 3498-3502. https://doi.org/10.1021/nl802558y

Su, X. L., Chen, J. R., Zheng, G. P., Yang, J. H., Guan, X. X., Liu, P., Zheng, X. C. (2018). *Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications*. Applied Surface Science, 436, 327-336.

Subramanian, V., Luo, C., Stephan, A. M., Nahm, K. S., Thomas, S., Wei, B. (2007). *Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers*. The Journal of Physical Chemistry C, 111(20), 7527-7531.

Sudaryanto, Y., Hartono, S. Á., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S. (2006). *High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation.* Bioresource technology, 97(5), 734-739. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.029

Sulaiman, F., Abdullah, N., Rahman, A. A. (2011). Basic properties of washed and unwashed oil palm wastes. In Proceedings of the 3rd CUTSE international conference, Miri, Sarawak (pp. 8-9).

Sun, W., Zheng, R., Chen, X. (2010). *Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes.* Journal of Power Sources, 195(20), 7120-7125.

Surya, K., Michael, M. S. (2021). *Hierarchical porous activated carbon prepared from biowaste of lemon peel for electrochemical double layer capacitors.* Biomass and Bioenergy, 152, 106175.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tsay, K. C., Zhang, L., Zhang, J. (2012). *Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor*. Electrochimica Acta, 60, 428-436.

Vangari, M., Pryor, T., Jiang, L. (2013). *Supercapacitors: Review of Materials*. JOURNAL OF ENERGY ENGINEERING (Ç), 2, 72-79.

Vinayagam, M., Babu, R. S., Sivasamy, A., de Barros, A. L. F. (2020). *Biomass-derived porous activated carbon from Syzygium cumini fruit shells and Chrysopogon zizanioides roots for high-energy density symmetric supercapacitors.* Biomass and Bioenergy, 143, 105838.

Vol'fkovich, Y. M., Serdyuk, T. M. (2002). *Electrochemical capacitors.* Russian journal of electrochemistry, 9(38), 935-959.

Wang, G., Lei, Z., Jiujun, Z. (2012). The Royal Society of Chemistry 2012. Chem Soc Rev, 41, 797-828.

Wang, H. W., Hu, Z. A., Chang, Y. Q., Chen, Y. L., Wu, H. Y., Zhang, Z. Y., Yang, Y. Y. (2011). *Design and synthesis of NiCo 2 O 4–reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors.* Journal of Materials Chemistry, 21(28), 10504-10511. https://doi.org/10.1039/C1JM10758E

Wang, Y. H., Lin, S. H., Juang, R. S. (2003). *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents*. Journal of hazardous materials, 102(2-3), 291-302. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00218-8

Wang, Q., Yan, J., Fan, Z. (2016). *Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities*. Energy & Environmental Science, 9(3), 729-762.

Weingarth, D., Noh, H., Foelske-Schmitz, A., Wokaun, A., Kötz, R. (2013). *A reliable determination method of stability limits for electrochemical double layer capacitors.* Electrochimica Acta, 103, 119-124.

Wu, F. C., Tseng, R. L., Hu, C. C., Wang, C. C. (2005). *Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam-and KOH-activated carbons for supercapacitors.* Journal of Power Sources, 144(1), 302-309.

Xie, Z., Guan, W., Ji, F., Song, Z., Zhao, Y. (2014). Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology. Journal of Chemistry, 2014.

Xiong, G., Kundu, A., Fisher, T. S. (2015). *Thermal management in electrochemical energy storage systems.* In Thermal Effects in Supercapacitors (pp. 1-10). Springer, Cham.

Xiong, G., Meng, C., Reifenberger, R. G., Irazoqui, P. P., Fisher, T. S. (2014). *A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors.* Electroanalysis, 26(1), 30-51.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xu, J., Tan, Z., Zeng, W., Chen, G., Wu, S., Zhao, Y., Ni, K., Tao, Z., Ikram, M., Ji, H., Zhu, Y. (2016). A hierarchical carbon derived from sponge-templated activation of graphene oxide for high-performance supercapacitor electrodes. Advanced Materials, 28(26), 5222-5228.

Yagmur, E., Gokce, Y., Tekin, S., Semerci, N. I., Aktas, Z. (2020). *Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (Elaeagnus angustifolia L.) fruit using KOH and ZnCl2*. Fuel, 267, 117232

Yang, C., Li, C. Y. V., Li, F., Chan, K. Y. (2013). *Complex impedance with transmission line model and complex capacitance analysis of ion transport and accumulation in hierarchical core-shell porous carbons*. Journal of the Electrochemical Society, 160(4), H271.

Yoo, K. M., Lee, K. W., Park, J. B., Lee, H. J., Hwang, I. K. (2004). *Variation in major antioxidants and total antioxidant activity of Yuzu (Citrus junos Sieb ex Tanaka) during maturation and between cultivars*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, *52*(19), 5907-5913. https://doi.org/10.1021/jf0498158

Yoon, S., Lee, J., Hyeon, T., Oh, S. M. (2000). *Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon*. Journal of the Electrochemical Society, 147(7), 2507.

Yu, J., Lu, W., Pei, S., Gong, K., Wang, L., Meng, L., Huang, Y., Smith, J. P., S. Booksh, K., Li, Q., Byun, J. H., Oh, Y., Yan, Y., Chou, T. W. (2016). Omnidirectionally stretchable high-performance supercapacitor based on isotropic buckled carbon nanotube films. ACS nano, 10(5), 5204-5211.

Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., Thomas, J. (2015). *Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions*. Energy & Environmental Science, 8(3), 702-730. https://doi.org/10.1039/C4EE03229B

Zhang, L. L., Zhao, X. S. (2009). *Carbon-based materials as supercapacitor electrodes.* Chemical Society Reviews, 38(9), 2520-2531.

Zhang, G., Chen, Y., Chen, Y., Guo, H. (2018*). Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors.* Materials Research Bulletin, 102, 391-398.

Zhang, S., Pan, N. (2015). *Supercapacitors performance evaluation.* Advanced Energy Materials, 5(6), 1401401.

Zhang, W., Wang, J., Bao, L., Gao, Z., Yu, J. (2019). *Nanopores created by carbon onion conductive agent providing enhanced capacitance in supercapacitors*. Diamond and Related Materials, 96, 231-236.

Zhang, Y. L., Li, S. Y., Tang, Z. S., Song, Z. X., Sun, J. (2019). *Xanthoceras sorbifolia seed coats derived porous carbon with unique architecture for high rate performance supercapacitor*s. Diamond and Related Materials, 91, 119-126.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhu, J., Yang, J., Deng, B. (2010). *Ethylenediamine-modified activated carbon for aqueous lead adsorption*. Environmental Chemistry Letters, 8(3), 277-282

Zhu, Z. Z., Wang, G. C., Sun, M. Q., Li, X. W., Li, C. Z. (2011). *Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications.* Electrochimica Acta, 56(3), 1366-1372. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.070

Zhu, Z., Tang, S., Yuan, J., Qin, X., Deng, Y., Qu, R., Haarberg, G. M. (2016). *Effects of various binders on supercapacitor performances.* Int. J. Electrochem. Sci, 11(10), 8270-8279.