

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ
SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI



AKTİF KARBON TEMELLİ ENERJİ DEPOLAMA
SİSTEMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

SERAP YUMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. ABDULKERİM KARABULUT

SİNOP - 2022

TEZ KABUL

SERAP YUMAK tarafından hazırlanan “**AKTİF KARBON TEMELLİ ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı bu çalışma, 18.01.2022 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Doç. Dr., Zarife Sibel ŞAHİN
Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi

**Üye
(Danışman)**

Doç. Dr., Abdulkirim KARABULUT
Erzurum Teknik Üniversitesi / Fen Fakültesi

Üye

Dr. Öğr. Üyesi, Zakir ÇALDIRAN
Ardahan Üniversitesi / Ardahan Teknik Bilimler MYO

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. ERKAL ARSLANOĞLU

ETİK BEYANI

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

Serap YUMAK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKTİF KARBON TEMELLİ ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

SERAP YUMAK

SİNOP ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ
ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: DOÇ. DR. ABDULKERİM KARABULUT

Bu tez çalışmasında atık biyokütle olarak seçilen çam kozalaklarından kimyasal aktivasyon tekniği ile üretilen aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif maddesi olarak kullanımı incelenmiştir. Tez kapsamında öncelikli olarak ticari aktif karbon kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş olup belirlenen optimum koşullarda biyokütle temelli aktif karbonlar farklı elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. CR2032 sistemi için optimum elektrot bileşiminin AC:CB:PVDF % kütlece oranının 80:15:05 olduğu, optimum çalışma potansiyel aralığının 0,7-0,9V arasında olduğu ve optimum elektrot kalınlığının 60 mm olduğu belirlenmiştir. Ticari aktif karbon ve biyokütle temelli aktif karbonlar için hem üç elektrotlu sistem hem de CR2032 sisteminde dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve empedans spektroskopisi teknikleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar spesifik kapasitans, eş-değer seri direnç, Kolombik verim gibi parametreler üzerinden kıyaslanmıştır. Biyokütle temelli aktif karbonlar 1000 mA/g gibi yüksek bir sabit akım yoğunluğunda bile 43,7 F/g spesifik kapasitans ve 105,8 mV ESR değeri ve %98 Kolombik verim sergilemiştir. Sonuç olarak biyokütle temelli aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanımının uygun olduğu ortaya konmuştur.

ANAHTAR KELİMELE: Aktif karbon; Biyokütle; Süperkapasitör; Fabrike edilmiş süperkapasitör; Elektrokimyasal analiz

Ocak 2022, 49 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON-BASED ENERGY STORAGE SYSTEMS

SERAP YUMAK

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF INTERDISCIPLINARY NUCLEAR ENERGY AND
ENERGY SYSTEMS**

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ABDULKERİM KARABULUT

In this thesis, activated carbons produced by chemical activation technique from pine cones which was selected as waste biomass and their electrochemical performance as an electrode active material in supercapacitor applications was investigated. Within this scope, the optimization study was carried out primarily by using commercial activated carbon, and biomass-based activated carbons were subjected to different electrochemical tests under the determined optimum conditions. It has been determined that the optimum electrode composition for the CR2032 system is AC:CB:PVDF, the mass% ratio is 80:15:05, the optimum operating potential range is between 0.7-0.9V, and the optimum electrode thickness is 60 mm. Commercial activated carbon and biomass-based activated carbons were analyzed by cyclic voltammetry, constant current charge-discharge and impedance spectroscopy techniques in both the three-electrode system and the CR2032 system. The obtained results were compared over parameters such as specific capacitance, equivalent series resistance, and columbic efficiency. Biomass-based activated carbons exhibited a specific capacitance of 43.7 F/g and an ESR of 105.8 mV and a 98% Columbic efficiency even at a high constant current density of 1000 mA/g. As a result, it has been demonstrated that the biomass-based activated carbons are regarded as good electrode material in supercapacitor applications.

KEYWORDS: Activated Carbon; Biomass; Supercapacitor; Fabricated Supercapacitor; Electrochemical analysis

January 2021, 49 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında anlayışı, bilgi birikimi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT'a (Erzurum Teknik Üni., Fen Fak., Temel Bilimler Bölümü), bilgi ve tecrübesi ile tezimin bu noktaya gelmesinde önemli katkıları bulunan eşim Dr. Tuğrul YUMAK'a (Sinop Üni., Fen-Edb. Fak., Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına 218M915 numaralı proje ile destek sağlayan TÜBİTAK'a ve Mühendislik Araştırma Grubuna teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalarda bana yardımcı olan çalışma arkadaşım Mehmet Ali ÖZŞANLI'ya teşekkür ederim.

Serap YUMAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ KABUL	ii
ETİK BEYANI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1 Elektrokimyasal Kapasitörler	2
2.1.1 Psödokapasitörler.....	2
2.1.2 Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDCL)	3
2.2 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Performansını Etkileyen Faktörler	4
2.2.1 Elektrot malzemesi	5
2.2.2 Elektrolit tipi	7
2.3 Analiz Teknikleri	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM	11
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler	11
3.2 Aktif Karbon Sentezi	11
3.3 Süperkapasitörlerin Üretimi.....	12
3.4 Karakterizasyon Yöntemleri	13
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	14
4.1 Optimum Elektrot Kütlesi ve Elektrot Kalınlığının Belirlenmesi	14
4.2 Optimum Çalışma Potansiyeli Aralığının Belirlenmesi	19
4.3 Optimum Elektrot Bileşiminin Belirlenmesi	25
4.4 Sentezlenen Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	32
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	48

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Aktif karbonların üretimi ve EDLC uygulamalarında kullanımı ile ilgili yapılan bazı çalışmalar	7
Tablo 4.1 Farklı kütle ve bileşimine sahip elektrotlar ile gerçekleştirilen GCD analizleri sonucu hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri.....	26



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 EDLC ve psödokapasitörlerde yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi	4
Şekil 3.1 Aktif karbon üretiminde kullanılan reaktör ve fırın sisteminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 4.1 Üç elektrotlu sistemde 0,1-0,7 V çalışma potansiyel aralığında 500 mA/g akım yoğunluğunda elde edilen şarj-deşarj eğrileri	15
Şekil 4.2 0,50 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri.....	16
Şekil 4.3 0,60 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri.....	16
Şekil 4.4 0,75 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri.....	17
Şekil 4.5 0,90 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri.....	17
Şekil 4.6 1,00 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri.....	18
Şekil 4.7 100 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi	20

Şekil 4.8 250 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait	
a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve	
spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi	22
Şekil 4.9 500 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait	
a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve	
spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi	23
Şekil 4.10 1000 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına	
ait a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve	
spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi	24
Şekil 4.11 AC:CB:PVDF bileşimi 80:10:10 olan a) 0,0012 gram b) 0,0007 gram	
kütleli elektrotun farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD	
eğrileri	28
Şekil 4.12 AC:CB:PVDF bileşimi 80:15:05 olan a) 0,0007 gram b) 0,0005 gram	
kütleli elektrotun farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD	
eğrileri	30
Şekil 4.13 AC:CB:PVDF bileşimi a) 90:05:05 b) 90:00:10 olan 0,0008 gram	
kütleli elektrotun farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD	
eğrileri	32
Şekil 4.14 NORIT A SUPRA kullanılarak a) CR2032 sistemi içinde fabrike	
edilen süperkapasitörler için, b) üç elektrotlu sistemde GCD eğrileri	
ve hesaplanan ESR değerleri	34
Şekil 4.15 NORIT A SUPRA kullanılarak a) CR2032 sistemi içinde fabrike	
edilen süperkapasitörler için, b) üç elektrotlu sistemde CV eğrileri ve	
iç grafiklerde hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızı	
ile değişimi	35
Şekil 4.16 Çam kozalağından elde edilen aktif karbonlar kullanılarak için üç	
elektrotlu sistemde elde edilen a) GCD eğrileri ve hesaplanan ESR	
değerleri b) CV eğrileri ve tarama hızı ile spesifik kapasitansın	
değişimi	37
Şekil 4.17 CR2032 kapları içinde NORIT A SUPRA temelli elektrotlar	
kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin 0-0,9 V çalışma	
potansiyel aralığında GCD davranışları	38

Şekil 4.18 CR2032 kapları içinde ÇK-AC temelli elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin 0-0,9 V çalışma potansiyel aralığında GCD davranışları	39
Şekil 4.19 NORIT A SUPRA ve ÇK-AC temelli elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları.....	40
Şekil 4.20 a) NORIT temelli elektrotlar, b) ÇK-AC temelli elektrotlar için örnek devre kullanılarak gerçekleştirilen modelleme eğrileri	41



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

F	: Farad
mA	: Miliamper
mV	: Mili volt
F/g	: Gram elektrot kütlesi başına düşen spesifik kapasitans

Kısaltmalar

AC	: Aktif karbon
CB	: Karbon siyahı
CV	: Dönüşümlü (Döngülü) Voltametri
ÇK-AC	: Çam kozalağından üretilen aktif karbon
EDLC	: Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
GCD	: Galvanostatik şarj-deşarj
PVDF	: Polivinilidinflorür

1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan çalışmalar neticesinde dünya nüfusunun artış hızının düşeceği, devrimsel nitelikte teknolojilerin gelişeceği ve küresel çapta büyük çevre sorunlarının yaşanacağı düşünülmektedir. Araştırmalar dünyada toplam enerji talebinin büyüme hızının azalacağını ve kişi başına düşen enerji talebinin 2030 yılında tepe noktasına ulaşacağını ön görmektedir. Mevcut fosil kaynaklı yakıtların olumsuz etkileri ve tükenme aşamasına geldiği, bu nedenle ekonomik olmaktan uzaklaştığı gibi faktörler nedeni ile hem yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına hem de bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanmasına yönelik atılımlar sadece bu alandaki özel şirketlerin değil devletlerin de temel politikalarından biri haline gelmiştir.

Yenilenebilir kaynaklardan enerji edilmesinde atık biyokütleler ciddi birer kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. Termokimyasal ve/veya biyokimyasal biyokütle dönüşümü ile elde edilen katı, sıvı ve gaz formdaki ürünler dolaylı veya direkt yakıt olarak kullanılabilir. Bu sistemler hali hazırda kullanım da olmakta birlikte bu ürünlerin yakıt özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir. Bu tezin konusu olan aktif karbonlar yüksek ısı değerleri sayesinde biyokömür olarak kullanılmakta olup, yüksek yüzey alanı ve eşsiz kimyasal özellikleri nedeni ile hem kataliz hem de adsorpsiyon çalışmalarında da kendisine yer bulmaktadır. Üretim parametrelerine bağlı olarak kısmen kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımı ve yüksek yüzey alanı aynı zamanda elektrokimyasal uygulamalarda da aktif karbonları iyi birer malzeme haline getirmiştir.

Bu tez çalışması hem yenilenebilir bir kaynak olan atık biyokütleden aktif karbonların üretimi hem de bu aktif karbonların enerji depolama sistemlerinde kullanımına yönelik bir yaklaşım üzerine odaklanmıştır. Atık bir biyokütle olan çam kozalağından elde edilen aktif karbonların klasik yöntemlerle elektrokimyasal özelliklerini belirlenmesini takiben pratik bir şekilde süperkapasitörlerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda ilk olarak ticari aktif karbon kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş olup, sentezlenen aktif karbonlar aynı koşullarda test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kıyaslanarak aktif karbonların elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde elektrot aktif maddesi olarak kullanımı tartışılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Günümüzde artan nüfus ile birlikte enerjiye olan ihtiyacın da arttığı bilinmekle birlikte hem insan sağlığı hem de çevresel faktörlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmaktadır. Aynı zamanda temiz enerji söz konusu olduğunda bu enerjinin depolanma ve taşınması ile ilgili konularda sıkça gündeme gelmektedir. Bu tez çalışması hem atık biyokütleden katma değeri yüksek bir malzeme olan aktif karbonların üretimi hem de bu aktif karbonların enerji depolama sistemlerinde kullanımına yönelik bir yaklaşım üzerine odaklanmıştır. Bu nedenle bu bölümde öncelikli olarak enerji depolama sistemleri, süperkapasitörler, kapasitif performansı etkileyen parametreler ve elektrot malzemesi olarak aktif karbonlar hakkında kuramsal bilgilere yer verilmiştir.

2.1 Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrik enerjisi depolama sistemleri yükün depolanma ve salınım mekanizmaları üzerinden değerlendirildiğinde piller ve kapasitörler olmak üzere iki başlık altında incelenebilirler. En basit tanımı ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir pil, enerjiyi doğrusal olarak dağıtarak daha yüksek enerji yoğunluğu sağlar. Aksine, kapasitörler ise enerjiyi pillere nazaran daha kısa sürede serbest bırakarak daha yüksek güç yoğunluğu üretirler. Elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitör, ultra kapasitör) oldukça yüksek spesifik kapasitans değerleri ve görece daha düşük voltaj aralıklarında çalışabilmeleri neticesinde piller ve kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmaktadırlar. Bu nedenle, süperkapasitörler kullanılması planlanan uygulamanın ihtiyacına bağlı olarak diğer enerji depolama cihazlarına tamamlayıcı olarak ya da onların yerine kullanılabilir (Ruiz vd., 2007). Süperkapasitörler, hali hazırda anlık yüksek güç ihtiyacının gerekli olduğu hibrit araç teknolojileri, güç yedekleme ve alarm sistemleri, taşınabilir ve giyilebilir elektronik teknolojileri gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Banerjee vd., 2020). Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre iki gruba ayrılarak incelenebilir, **i)** Psödokapasitörler ve **ii)** Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (Electrochemical Double Layer Capacitors, EDLCs).

2.1.1 Psödokapasitörler

Psödokapasitörler enerjiyi doğrudan elektrot yüzeyinde gerçekleşen tersinir yükseltgenme-indirgenme (redoks) tepkimeleri üzerinden depolamaktadırlar

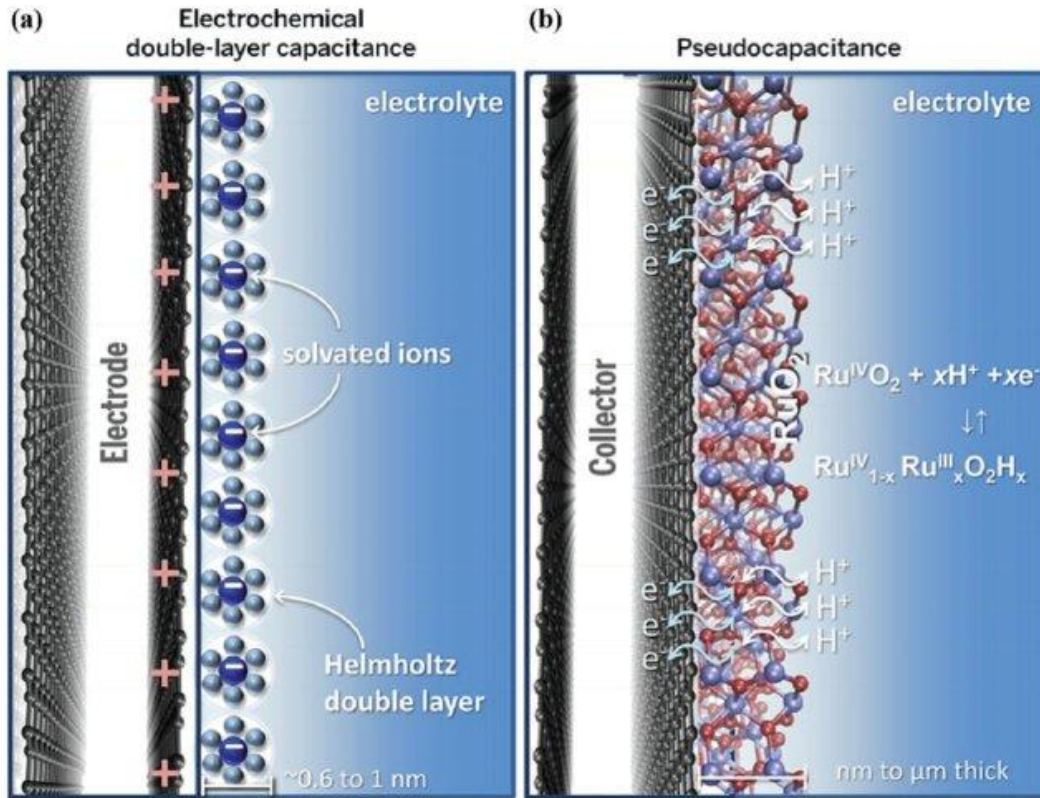
(Balasubramaniam vd., 2020). Psödokapasitörlerde elektrot aktif maddesi olarak iletken polimerler ve metal oksitler/hidroksitler gibi malzemeler kullanılmaktadır (Fleischmann vd., 2020). Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler ile kıyaslandığında daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip olan psödokapasitörler, redoks tepkimelerinin neden olduğu fiziksel değişimlerden dolayı daha düşük mekanik kararlılığa ve görece daha düşük çevrim ömrüne sahip olmaktadır (González vd., 2016; Zhong vd., 2015).

2.1.2 Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDCL)

Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde ise enerji psödokapasitörlerin aksine elektrot elektrolit ara yüzeyinde saf fiziksel birikim ile depolanır (Yumak vd., 2019). EDLC'lerde elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyinde hareketi ve dışarıdan uygulanan potansiyele bağlı olarak hızlı tepki vermesi nedenleri ile yüksek yüzey alanı ve uygun gözenekliliğe sahip karbon temelli malzemeler (aktif karbon, karbon nanotüp, grafen, vs.) elektrot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır (Lekakou vd., 2011; Libich vd., 2018). Genel olarak bir süperkapasitör, iki elektrot, elektrotlar arasındaki teması engelleyen ve elektriksel olarak yalıtkan ancak iyon geçişine olanak sağlayan bir ayırıcı (seperatör) ve uygun bir elektrolitten oluşmaktadır (Obreja, 2008). Ancak hücre tasarımı ve mimarisine bağlı olarak akım toplayıcı ya da *spring* ve *spacer* adı verilen farklı bileşenlerde kullanılabilir.

Şekil 2.1'de EDLC ve psödokapasitörlerde yük depolama mekanizması şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.1'den görüleceği üzere şarj halindeki bir EDLC'de solvate haldeki elektrolit iyonlarının oluşturduğu Helmholtz çift tabakası negatif yüklü ve elektrot yüzeyi ise pozitif yüklü olup enerji tamamen fiziksel bir etkileşim ile depolanmaktadır. EDLC'lerde çift tabaka terimi yüzeyi çevreleyen birbirine paralel iki yük tabakasını ifade etmektedir. Birinci tabaka kimyasal etkileşimlerle yüzeyde adsorplanan iyonlardan, ikinci tabaka ise Coulomb kuvveti sayesinde yüzey yükünü etkileyen ve hareket halindeki dağınık iyonları kapsamaktadır. Çift tabaka üzerine ilk açıklama 1853 yılında Alman fizikçi Hermann von Helmholtz tarafından yapılmış olup sonraki yıllarda birçok farklı bilim adamı tarafından geliştirilmiş ve Rudolph A. Marcus tarafından yapılan elektron yükü transferinin fiziksel ve matematiksel temelleri üzerine çalışmalar ile 1992 yılında Nobel Kimya Ödülü ile taçlanmıştır. Elektrot yüzeyine belirli bir potansiyel fark uygulanarak oluşturulan elektrik alan kuvveti ile çözelti içinde bulunan iyonların ayrışmasında elektriksel çift tabaka oldukça önemlidir. Yüzeyin hacme oranının

büyümesi ile birlikte elektriksel çift tabakanın etkisi de artmaktadır. Bu nedenle EDLC uygulamaları için kullanılan aktif karbonların veya diğer karbon temelli malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olması istenmektedir. Psödokapasitörlerde ise akım toplayıcı üzerinde biriktirilmiş bir redoks aktif maddenin uygulanan potansiyel ile gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri neticesinde oluşan elektronların akım toplayıcılara aktarılması ile enerji depolanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi bu indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri neticesinde elektrot aktif maddesinin mekanik dayanımı zamanla düşmektedir. Buna bağlı olarak EDLC'lere kıyasla daha kısa çevrim ömrüne sahip olmaktadır.



Şekil 2.1 EDLC ve psödokapasitörlerde yük depolama mekanizmalarının şematik gösterimi (Ji vd., 2016)

2.2 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Performansını Etkileyen Faktörler

Süperkapasitörlerin kapasitif performanslarını etkileyen faktörler öncelikli olarak kapasitörün türüne bağlıdır. Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde, kullanılan karbon temelli elektrot malzemesinin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, gözenek şekli ve yapısı, elektriksel iletkenlik ve yüzey işlevselliği gibi faktörler ön plana çıkarken

literatürdeki mevcut çalışmalar özel olarak yüzey alanı (Zhu vd., 2011) ve gözenek boyutu (Largeot vd., 2008) üzerine odaklanmaktadır. Mevcut çalışmaların büyük bir çoğunluğunda yüksek yüzey alanının yüksek spesifik kapasitans değerlerine yol açtığı belirtilse de gözenek boyutunun sınırlayıcı bir faktör olduğu düşünülmektedir. Çünkü yüzey alanı ne kadar yüksek olursa olsun eğer karbon temelli malzemenin gözenek boyutu solvatize olan elektrolit iyonlarından daha küçük ise uygun bir enerji depolama gerçekleşmeyecektir. Buna ek olarak karbon temelli malzemelerin yüzeyindeki heteroatom içeren fonksiyonlu gruplar psödokapasitans yaratarak toplam çift tabaka kapasitansın artmasına yardımcı olurlar (Yumak vd., 2019). Özetle elektrokimyasal enerji depolama kapasitesi etkileyen en önemli faktör elektrot malzemesinin yüzey ve gözenek özellikleri olmakla birlikte elektrolitin tipi ve derişimi, hücre mimarisi ve analiz teknikleri de spesifik kapasitansın belirlenmesinde belirleyici rol üstlenmektedir.

Psödokapasitans ise daha önce de belirtildiği gibi elektrot yüzeyinde ya da yüzeye yakın bölgelerde meydana gelen hızlı ve tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinden kaynaklanmaktadır. Psödokapasitans, kullanılan elektrotun yüzey morfolojisinden, elektrolit iyonlarının morfolojiye ne kadar erişebilir olduğundan, çalışma potansiyel aralığından ve yük depolama kinetiğinden etkilenir.

2.2.1 Elektrot malzemesi

Yukarıda belirtildiği gibi EDLC'lerde elektrot malzemesi olarak gözenekli karbon temelli malzemeler, psödokapasitörlerde ise metal oksitler ya da iletken polimerler kullanılmaktadır. Metal oksitlerin yüksek maliyeti ve iletken polimerlerin düşük kararlılıkları nedeni ile ticarileşen ürünlerde genellikle gözenekli karbon temelli malzemelerin elektrot olarak kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca karbon temelli malzemeler görece düşük maliyet, çeşitli formlarda sentezlenebilme (toz, lif, kompozit, monolit, tüp), işlenebilirlik kolaylığı, nispeten inert elektrokimya, deneysel şartlara bağlı olarak kontrol edilebilir gözeneklilik ve çeşitli redoks tepkimeleri için elektrokatalitik aktif bölgeleri içermesi gibi fiziksel ve kimyasal avantajlara sahiptir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Çok duvarlı, tek duvarlı karbon nanotüpler, fullerener, karbon kuantum noktalar gibi üretimi daha zahmetli ve yüksek maliyetli karbon temelli malzemelere nazaran yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar bu alandaki çalışmalarda liderliği elinde tutmaktadır (Zhang ve Zhao, 2009). Petrol kökenli zift ve kömür, ticari aktif karbon üretimi için en yaygın çıkış maddesi olmakla birlikte, fosil yakıtların azalan

mevcudiyeti, artan küresel enerji talebi ve fosil yakıt yanmasının çevresel etkilerine dair artan farkındalık, aktif karbonların fındıkkabuğu, odun, nişasta, sakaroz, selüloz, mısır tanesi, muz kabuğu, kahve tozu, şeker kamışı küspesi gibi sürdürülebilir ve yenilebilir kaynaklardan üretilmesine yol açmıştır (Wei ve Yushin, 2012).

Aktif karbon üretimi genel olarak iki şekilde özetlenebilir: fiziksel ve kimyasal aktivasyon. Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddeleri 600°C-900°C arasında oksijensiz ortamda piroliz edildikten sonra, gözenekliliğin gelişmesi için CO₂, su buharı ya da bunların karışımında 600°C-1200°C'ler arasında ısıtılarak gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyonda ise yüksek sıcaklık karbonizasyonundan önce ya karbon kaynağının kendisi ya da piroliz sonucu elde edilen ürün KOH, H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄ gibi aktive edicilerle karıştırılır. İşlemin tamamlanması için genellikle daha düşük sıcaklıklarda çalışılması ve daha kısa sürelerde tamamlanması nedeni ile kimyasal aktivasyon tercih edilir. Aynı zamanda kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen ürün daha dar bir aralıkta gözenek boyut dağılımına sahiptir (Rose vd., 2011). EDLC uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılan aktif karbonların sentezine ve spesifik kapasitans değerlerine ilişkin genel bir literatür taraması aşağıda Tablo 2.1'de görülmektedir.

Tablo 2.1'de yer alan örneklerin çoğaltılabilmesi mümkün olmakla birlikte genel anlamda akla gelebilecek her türlü organik maddenin karbon kaynağı olarak kullanılabileceği ve karbon kaynağının türü değiştikçe bu maddelerden elde edilen aktif karbonların özelliklerinin de değiştiği görülmektedir. Her ne kadar yükselen yüzey alanı ile birlikte spesifik kapasitans değerinin arttığı genel olarak düşünülse de literatür taramaları sonucu yüzey alanı ve spesifik kapasitans arasında doğrudan ya da dolaylı olarak anlamlı bir korelasyon görülememiştir. Ancak bu noktada sadece yüzey alanı değil elektrot malzemesinin gözenek karakteristikleri de ciddi bir öneme sahiptir. Elektrotun gözenek boyutu, gözenek şekli ve gözenek boyut dağılımının seçilen elektrolit ile uyumlu olması gerekmektedir. Bununla birlikte konu ile ilgili çalışmaların neredeyse hiçbirinde sentezlenen aktif karbonlar bilinen ticari aktif karbonlar ile karşılaştırılmamıştır. Genellikle aktif karbonların sentezi sırasında değişen deneysel parametrelerin aktif karbonların kimyasal ve yüzey özellikleri üzerindeki etkisi ile elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ancak hali hazırda kullanılan ticari aktif karbon ile kıyaslama yapmadan üretilen/sentezlenen aktif karbonların etkinliğinin net olarak belirlenemeyeceği düşünülmektedir.

Tablo 2.1 Aktif karbonların üretimi ve EDLC uygulamalarında kullanımı ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Karbon Kaynağı	Aktive Edici	S _{BET} (m ² /g)	Elektrolit	Potansiyel (V)	Kapasitans (F/g)	Kaynak
Atık lastik	KOH	1625	1M H ₂ SO ₄	0-0,75	135	(Boota vd., 2015)
Atık lastik	H ₃ PO ₄	563	6M KOH	0-1	106	(Boota vd., 2015)
Selvi ağacı	-	1283	1M H ₂ SO ₄	0-1	190	(Ito vd., 2007)
Uçucu kül	-	4487	1M NaNO ₃	0-0,8	92	(Martinović vd., 2017)
Çam kozalağı yaprağı	KOH	3950	1M LiPF ₆	0-3	142	(Karthikeyan vd., 2014)
Çam kozalağı	KOH	1160	1M Na ₂ SO ₄	0-2	137	(Bello vd., 2016)
Muz kabuğu	KOH	1097	1M Na ₂ SO ₄	0-1	74	(Subramanian vd., 2007)
İnsan saçı	KOH	1306	1M LiPF ₆	0-3	126	(Qian vd., 2014)
Koyun yünü	H ₂ O	1140	6M KOH	0-1	163	(Pina vd., 2018)
Kenevir	KOH	1505	İyonik sıvı	0-3	125	(Wang vd., 2013)
Antrasit	KOH	3310	0,5M Na ₂ SO ₄	0-1,8	40	(Piñeiro-Prado vd., 2016)
Balık solungaçları	KOH	2082	6M KOH	0-1	334	(Han vd., 2017)

2.2.2 Elektrolit tipi

Elektrolit ister EDLC ister psödokapasitör isterse de hibrit süperkapsitörler olsun tüm enerji depolama cihazları için toplam kapasitif performansı etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Zhong vd., 2015). Elektrolitler, sulu, organik, iyonik sıvı, katı-hal ya da yarı-katı-hal ve redoks-aktif elektrolitler olmak üzere beş farklı sınıfta incelenebilirler. Enerji yoğunluğu, çalışma potansiyel penceresinin (aralığının) karesi ile doğru orantılı olduğundan, elektrolite bağlı olarak değişen çalışma potansiyel aralığının toplam kapasitif performans üzerinde diğer bileşenlerden çok daha etkili olduğu düşünülebilir. Sulu elektrolit temelli enerji depolama sistemlerinde, suyun kuramsal ayrışma geriliminin (normal koşullarda, 1 atm basınçta ve oda sıcaklığında) 1,23 V olmasından dolayı çalışma potansiyel aralığı 1,0-1,3 V civarında iken; organik elektrolit temelli sistemlerde 2,5-2,7

V; iyonik sıvı temelli sistemlerde 3,5-4,0 V civarındadır (Pal vd., 2019). Enerji yoğunluğunun yanı sıra güç yoğunluğu, iç direnç (internal resistance), oran performansı (rate performance), çalışma sıcaklığı aralığı (operating temperature range), çevrim ömrü (cycling lifetime), kendiliğinden deşarj davranışı (self-discharge behavior) ve geri dönüşüm sırasındaki çevresel etkilerin belirlenmesinde de elektrolit türü önemli bir oynamaktadır (Jiang ve Wu, 2013).

Yukarıda sayılan özelliklere ek olarak, elektrolit ve elektrot arasındaki olası etkileşimler de enerji depolama sistemlerinin kapasitif performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin karbon temelli bir elektrot malzemesinin gözenek boyutu ve elektrolitin iyon çapı arasındaki uyumun ulaşılabilir spesifik kapasitansın üzerinde oldukça etkili olduğu bildirilmektedir (Zhong vd., 2015). Ayrıca karbon temelli elektrot malzemelerinin yüzeylerindeki hetero-atom içeren fonksiyonlu gruplardan ve geçiş metali oksitlerinin indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinden kaynaklanan psödokapasitans da elektrolite güçlü bir şekilde bağlıdır (Andreas ve Conway, 2006). Bu noktada sadece elektrolit türü de değil aynı zamanda elektrolitin derişiminin de etkin bir faktör olduğu unutulmamalıdır (Yumak vd., 2019).

2.3 Analiz Teknikleri

Elektrokimyasal analiz teknikleri temel olarak akım, potansiyel ve direnç değişkenlerinden birinin sabit veya değişken olduğu durumda diğer değişkende meydana gelen farklılıkların ölçümü üzerine kuruludur. Örneğin CV analizlerinde potansiyel farklı tarama hızlarında arttırılarak akım da meydana gelen değişikliklerin bir çevrim boyunca ölçülmesine dayanırken GCD analizleri sabit tutulan akım da potansiyel farkın zamanla değişiminin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Süperkapasitörlerde elektrot yüzeyi ve elektrolit arasında oluşan kimyasal tepkimeleri anlamak için CV analizleri, şarj-deşarj davranışları anlamak ve spesifik kapasitansı hesaplamak için GCD analizleri ve elektrotun elektrolit çözeltisi içinde karşılaştığı/sergilediği direnç davranışları anlamak için EIS analizleri kullanılmaktadır. Bu analizlerin farklılaştırılmış versiyonları da süperkapasitörün çalışması sırasında yani şarj-deşarj sırasında oluşan kimyasal değişiklerin ortaya konması için kullanılabilmektedir.

Dönüşümlü voltametri (CV), voltajın Nernst denklemi tarafından tahmin edilenden fazla olduğu koşullar altında bir elektrokimyasal hücrede gelişen akımı ölçen elektrokimyasal bir tekniktir. CV, çalışan bir elektrotun potansiyelini belirli sınırlar içinde bir veya daha

fazla çevrim boyunca değiştirerek ortaya çıkan akımı ölçerek gerçekleştirilir. Dönüşümlü voltametri, indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde ara maddelerin varlığı, bir tepkimenin tersinir olup olmadığı gibi çeşitli koşullar altında elektrokimyasal prosesler hakkında kalitatif bilgileri incelemek için kullanılabilir. CV ayrıca bir sistemin elektron stokiyometrisini, bir analitin difüzyon katsayısını ve bir tanımlama aracı olarak kullanılabilecek resmi indirgeme potansiyelini belirlemek için kullanılabilir. Ek olarak, tersinir bir sistemde konsantrasyon akımla orantılı olduğundan, bilinmeyen bir çözeltinin konsantrasyonu, akıma karşı konsantrasyonun bir kalibrasyon eğrisi üretilerek belirlenebilir. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların CV voltamogramlarında yüksek kapasitif performansa işaret eden dikdörtgen şekli beklenmekle birlikte özellikle karbon temelli elektrotların yüzey morfolojik yapısı ve kimyası nedeni ile bu dikdörtgen şeklinden bozulmalar meydana gelir. Elektrot yüzeyinde hetero-atom içeren fonksiyonlu grupların varlığı psödokapasitans meydana getireceğinden voltamogramlarda çeşitli yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır.

Galvanostatik (sabit akım) şarj-deşarj (GCD) analizleri bir enerji depolama sisteminin sabit akım altında zamana karşılık potansiyelindeki değişimin ölçülmesidir. GCD, EDLC'ler ile pillerin performansını ve döngü ömrünü test etmek için kullanılan standart tekniktir. Birbirini tekrar eden bir şarj vedeşarj döngüsü bütünü bir çevrim olarak adlandırılır. Her çevrim de yük belirlenerek kapasitans Farad (F) cinsinden hesaplanır. Ölçüm yapılan sistemin tasarımına bağlı olarak spesifik kapasitans değerleri F/g , F/cm^2 ve F/cm^3 cinsinden belirlenebilir. Literatürdeki mevcut çalışmaların büyük bir kısmında EDLC'ler için spesifik kapasitans değerleri F/g cinsinden verilmektedir. Ancak gerçek bir süperkapasitör açısından düşünüldüğünde elektrot kütlesi yanında elektrotun kapladığı hacim ya da elektrot kalınlığı gibi faktörler de ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle önümüzdeki dönem çalışmalarda F/cm^2 ya da F/cm^3 cinsinden değerlere daha sık rastlanacağı düşünülmektedir.

Empedans (Z) temel olarak bir devrenin akıma direnme yeteneğinin ölçüsüdür. Direnç kavramı ideal kavramdır oysa birçok devre daha karmaşıktır (frekanstan bağımsız olarak Ohm Yasasını tam olarak takip etmezler, akım ve voltaj sinyalleri arasında faz kayması yoktur), bu nedenle gerçek direnci tanımlamak için empedans kavramı kullanılır. Empedans, ideal bir dirençle sınırlı tüm hususları ve endüktans, direnç ve kapasitans gibi diğer faktörleri hesaba katar. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde (EIS), bir elektrota farklı frekanslarda bir alternatif akım voltajı uygulanır ve elektrik akımı ölçülür.

Empedans (Z), frekansa bağı potansiyelin (E) frekansa bağı akıma (I) oranı olarak hesaplanabilmektedir. Bu teknik, çoklu frekans ölçümlerine izin verir. Aynı anda meydana gelen farklı elektrokimyasal süreçleri, reaksiyonun elektron transfer hızını, difüzyon sınırlı reaksiyonları veya bir sistemin kapasitif davranışını araştırmak için kullanılabilir. EIS uygulamalarından bazıları, metallerin korozyonunu tespit etmeyi, gıdaların yaşlanmasını karakterize etmeyi, etiketsiz biyosensörlerde bakteri konsantrasyonunu ölçmeyi ve pillerde ve süper kapasitörlerde iyon hareketliliğini incelemeyi içerir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

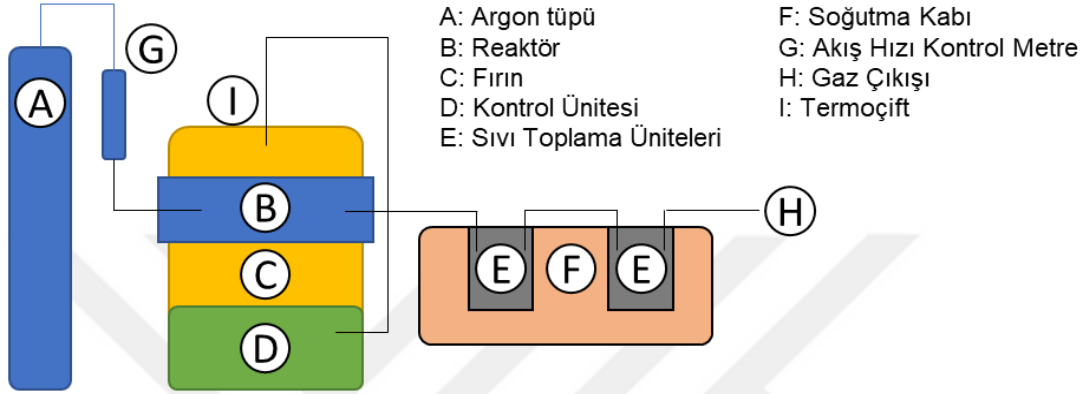
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler

Tez kapsamında etil alkol (C_2H_5OH , CAS No: 64-17-5, Merck), fosforik asit (H_3PO_4 , CAS No: 7664-38-2, Merck), potasyum hidroksit (KOH, CAS No: 1310-58-3, ISOLAB), N-metil-2-pirrolidin (NMP, CAS No: 872-50-4, Merck) herhangi bir saflaştırma veya ek işlem uygulanmadan satın alındığı hali ile kullanılmıştır. Ayrıca, Nafion NRE-212 membran (CAS No: 31175-20-9, 0,05mm kalınlık, ≥ 0.92 meq/g değişim kapasitesi), Ionode marka platin çalışma elektrotu (3 mm çalışma çapı), Ag/AgCl referans elektrot ve platin karşıt elektrot (10mm x 10mm x 0,2mm) ve SS316 paslanmaz çelik levha elektrokimyasal işlemler için kullanılmıştır.

3.2 Aktif Karbon Sentezi

Tez kapsamında aktif karbon üretiminde kullanılacak karbon kaynağı olarak, atık ve bireysel yakma dışında başka bir amaçla kullanılmayan çam kozalağı kullanılmıştır. Sinop Akliman bölgesindeki çam ağaçlarından kuruyarak yere kendiliğinden düşmüş olan çam kozalakları ağustos ayında toplanarak önce çeşitli toprak kalıntılarından arındırılmak üzere tazyikli su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Kurutulan çam kozalakları analitik değirmen kullanılarak öğütülmüş olup 400 mesh (33 mikron) elekten elenmiştir. En çok 400 mesh boyutuna sahip toz haldeki çam kozalakları kütlege 1:1 oranında fosforik asit (H_3PO_4) ile manyetik karıştırıcı üzerinde 6 saat süre ile karıştırılmış ve $105^{\circ}C$ 'de sabitlenmiş etüvde 1 hafta süre ile kurumaya bırakılmıştır. 1 hafta sonrasında oluşan çamurumsu karışım tartılarak seramik krozelere konmuştur. Seramik kroze SS304 paslanmaz çelikten yapılan bir reaktör içine konarak yatay fırın içerisine uygun şekilde yerleştirilmiştir. Isıtma işlemine başlamadan önce reaktör içerisindeki mevcut oksijenin uzaklaştırılması için reaktör içinden 20 mL/dk akış hızında 10 dk. süre ile Argon (Ar) gazı geçirilmiştir. 10 dk. sonrasında Ar gazı akış hızı 10 mL/dk'ya düşürülerek ısıtma işlemi başlatılmıştır. $10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı ile ortam sıcaklığından $800^{\circ}C$ 'ye kadar reaktör ısıtılmış olup karbonizasyon işleminin tamamlandığından emin olmak için bu sıcaklıkta 60 dk. beklenmiştir. Bu süre sonunda fırın kapatılmış ve reaktörün kendiliğinden oda sıcaklığında kadar soğuması beklenmiştir. Deney sonrası reaktörden alınan katılaşmış numune önce sıcak saf su ardından da yıkama suyunun pH'sı 6,5-7,5 arasında oluncaya kadar 0,1M potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile yıkanmıştır. Son olarak aktif karbon

üzerinde kalması muhtemel potasyum (K^+) ve fosfat iyonlarının (PO_4^{3-}) da uzaklaştırılması adına birkaç kez daha sıcak saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işlemleri sonrası elde edilen aktif karbon örneği $105^\circ C$ 'de 3 gün süre ile kurutulmuş olup elde edilen malzeme ÇK-AC kodu ile işaretlenerek ağzı vidalı kapaklı bir kapta muhafaza edilmiştir. Deneylerde kullanılan reaktör ve fırın sistemi şematik olarak aşağıda Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1 Aktif karbon üretiminde kullanılan reaktör ve fırın sisteminin şematik gösterimi

3.3 Süperkapasitörlerin Üretimi

Süperkapasitörlerin üretimi için gerekli elektrotların hazırlanması için aktif karbon (AC), bağlayıcı olarak kullanılan polivinilidinflorür (PVDF) ve iletkenliği arttırmak için kullanılan karbon siyahından (CB) elektrot çamuru hazırlanmıştır. İlk olarak belirli miktarda N-metil-2-pirrolidin (NMP) içinde PVDF çözündükten sonra AC ve CB ilave edilerek elde edilen çamur halindeki çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan bu elektrot çamuru üç hücreli elektrot sisteminde direkt olarak çalışma elektrotu üzerine sürülerek analizler gerçekleştirilmiştir. Elektrot hazırlanması işleminde ise, hazırlanan elektrot çamuru farklı kalınlıklarda olmak üzere SS316 paslanmaz çelik levha üzerine ince film halinde kaplanmıştır. Hazırlanan filmler 4 gün süre ile açık hava da ardından 24 saat süre ile vakum altında kurutulmuştur. Kuruyan filmler jilet ile paslanmaz çelik levha üzerinden tek parça halinde kazınarak alınmıştır. Daha sonra bu film tabakası üzerinden 13 mm çapında dairesel elektrotlar bir kesme aleti ile kesilerek çıkarılmıştır. Bu sırada elektrotlar arasında kullanılacak olan membran da (Nafion NRE-212) 15 mm çapında kesilerek hazır hale getirilmiştir. Aktif karbon temelli elektrotlar ve Nafion membran elektrolit olarak kullanılacak olan 6M KOH çözeltisi içinde, CR2032 kapları ve akım toplayıcı olarak kullanılacak olan SS316 paslanmaz çelik

levhalar ($\varnothing=13$ mm) ise etil alkol içerisinde 24 saat süre ile bekletilmiştir. Bekleme süresinin sonunda bütün bileşenler uygun sıra ile hizaya getirilerek CR2032 alt ve üst kapağı arasında yerleştirilmiş ve hidrolik pres ile basılarak kapatılmıştır.

3.4 Karakterizasyon Yöntemleri

Ticari aktif karbon (NORIT A SUPRA EUR) ve çam kozalağından kimyasal aktivasyon yolu ile elde edilen aktif karbonların elektrokimyasal özellikleri Gamry Instruments Interface 1010 (E) potentiostat/ galvanostat/ ZRA sistemi ile test edilmiştir. Tez kapsamında ilk olarak NORIT ile hazırlanan elektrotlar önce üç elektrotlu sisteminde daha sonra CR2032 kapları içinde fabrike edilerek hazırlanan sistemde dönüşümlü voltametri (CV), empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bir önceki bölümde açıklandığı üzere süperkapasitörlerin spesifik kapasitansları GCD analizleri üzerinden, toplam kapasitif performansları ise CV, GCD ve EIS analizleri üzerinden tartışılmıştır. Spesifik kapasitans GCD eğrilerinin tümü değil sadecedeşarj eğrisi üzerinden hesaplanmıştır. Elektrokimyasal performansın belirlenmesinde spesifik kapasitans (C_{sp}) yanında hücre içi direnç ve eşdeğer seri direnç değerleri de dikkate alınmıştır. Bununla birlikte hem üç elektrotlu sistemde hem de fabrike edilmiş süperkapasitörlerde enerji verimliliğinin hesaplanması adına kolombik verim hesaplamaları yapılmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm optimizasyon çalışmaları NORIT ile tamamlanmış olup, tezin amacına uygun olarak atık biyokütle olarak seçilen çam kozalağından kimyasal aktivasyon yolu ile elde edilen aktif karbonlar bu şartlarda analiz edilmiştir.

Aşağıda Eşitlik 3.1 ve 3.2’de sırasıyla GCD analizlerinden spesifik kapasitans ve kolombik verim hesapları için kullanılan denklemler verilmiştir.

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

$$\eta = \frac{\text{Alınan enerji}}{\text{Verilen enerji}} \times 100 \quad (3.2)$$

Eşitlik 1’de yer alan i akımı, Δt zaman değişimini, m elektrot kütlesini ve ΔV potansiyel değişimini ifade etmektedir.

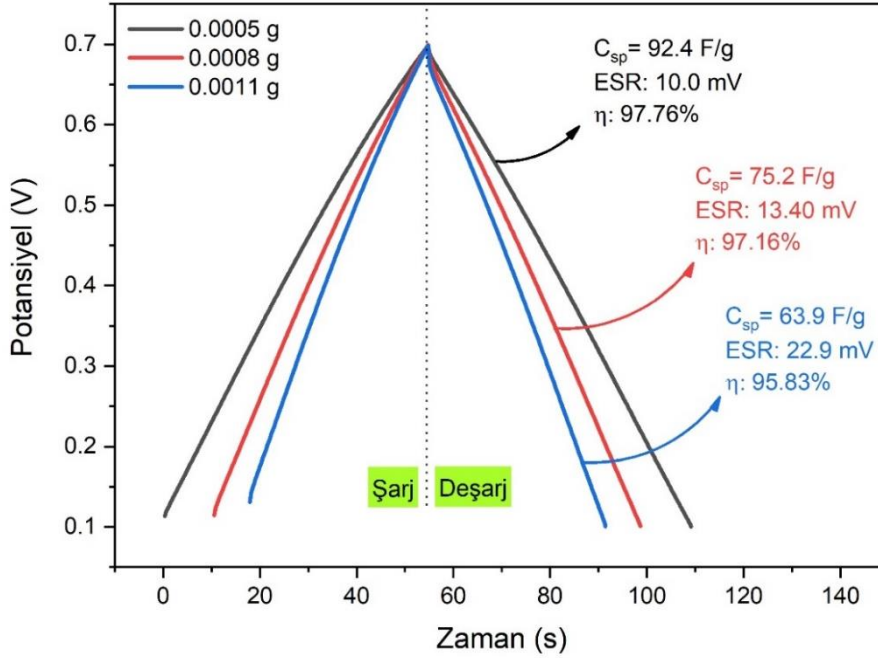
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere tez kapsamında ilk olarak iyi bilinen ticari aktif karbon olan NORIT A SUPRA EUR (NORIT) ile hazırlanan süperkapasitörlerin optimum koşulları belirlenmiştir. Ardından çam kozalağından elde edilen aktif karbonların (ÇK-AC) aynı şartlardaki elektrokimyasal enerji depolama özellikleri incelenmiş olup elde edilen sonuçlar üzerinden kıyaslamalar yapılmıştır. Kuramsal araştırmalar kısmında detayları ile anlatıldığı üzere bir elektrot aktif maddenin elektrokimyasal enerji depolama potansiyelini etkileyen en önemli faktörler –elektrot kütlesi, elektrot kalınlığı, Kolombik verime bağlı olarak çalışma potansiyel aralığı ve elektrot bileşimi- bu tez kapsamında incelenmiş olup sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.1 Optimum Elektrot Kütlesi ve Elektrot Kalınlığının Belirlenmesi

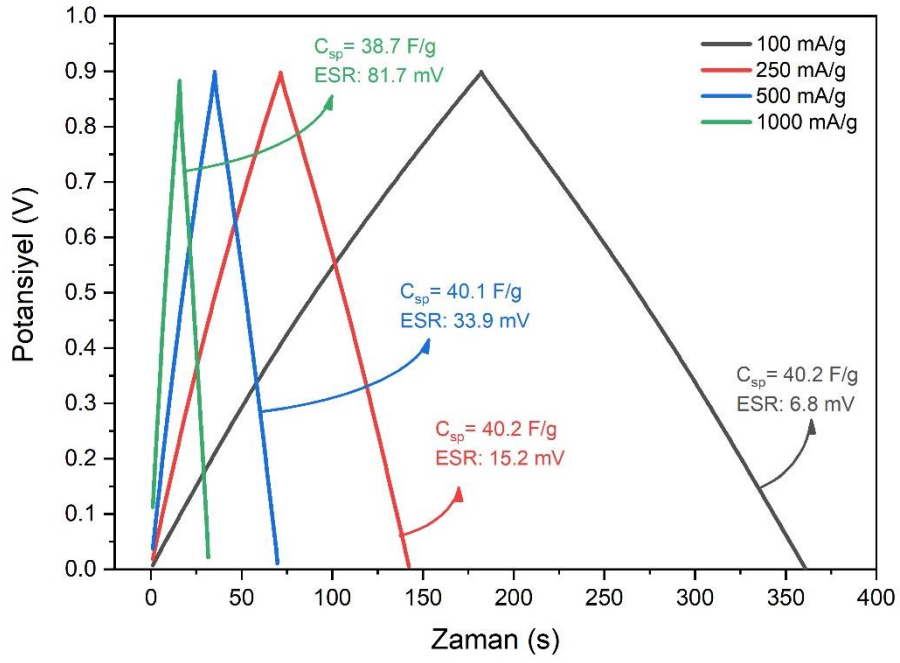
Şekil 4.1’de üç elektrotlu sistemde 0,1-0,7 V çalışma potansiyel aralığında referans olarak alınan bir sistemde 500 mA/g akım yoğunluğunda farklı kütlelerde hazırlanan elektrotların sabit akım şarj-deşarj (GCD) eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans (C_{sp}), gözlemlenen eşdeğer seri direnç (ESR) ve hesaplanan Kolombik verim (η) değerleri görülmektedir. Elektrot kütlesinin 0,0005 g’dan 0,0011 g’a çıkması ile birlikte spesifik kapasitans değerinin 92,4 F/g’dan 63,9 F/g düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde ESR değerlerinde artış ve kolombik verim değerlerinde de azalma gözlenmiştir. Spesifik kapasitans değerindeki azalma yaklaşık olarak %30 gibi yüksek bir değer olmasına rağmen, ESR ve Kolombik verimdeki değişimlerin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bulgular her ne kadar literatürdeki mevcut çalışmalar (Hu vd., 2009; Stoller ve Ruoff, 2010; Wan vd., 2014) ile uyumlu olsa da elektrot kütlesinin en ideal değerine ilişkin net bir değer söyleyebilmek mümkün değildir. Özellikle üç elektrotlu sistemde çalışıldığında elektrot çamurunun çalışma elektrotu üzerine yüklenmesi sırasında bombeleşme oluşmaktadır. Her seferinde eş yükseklikte yükleme/kaplama yapılabilmesi mümkün olmadığı için optimum elektrot kütlesi için net bir değer vermek mümkün olmamaktadır. Ayrıca, gerçek bir süperkapasitör açısından düşünüldüğünde de elektrot kütlesi yanında elektrotun kapladığı hacim ya da elektrot kalınlığı gibi faktörler de ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle CR2032 pil kapları içerisinde üretilen farklı elektrot kalınlıklarına sahip süperkapasitörlerin de GCD analizleri

gerçekleştirilmiş olup beş farklı elektrot kalınlığına ilişkin sonuçlar aşağıda Şekil 4.2 - 4.6 arasında verilmiştir.

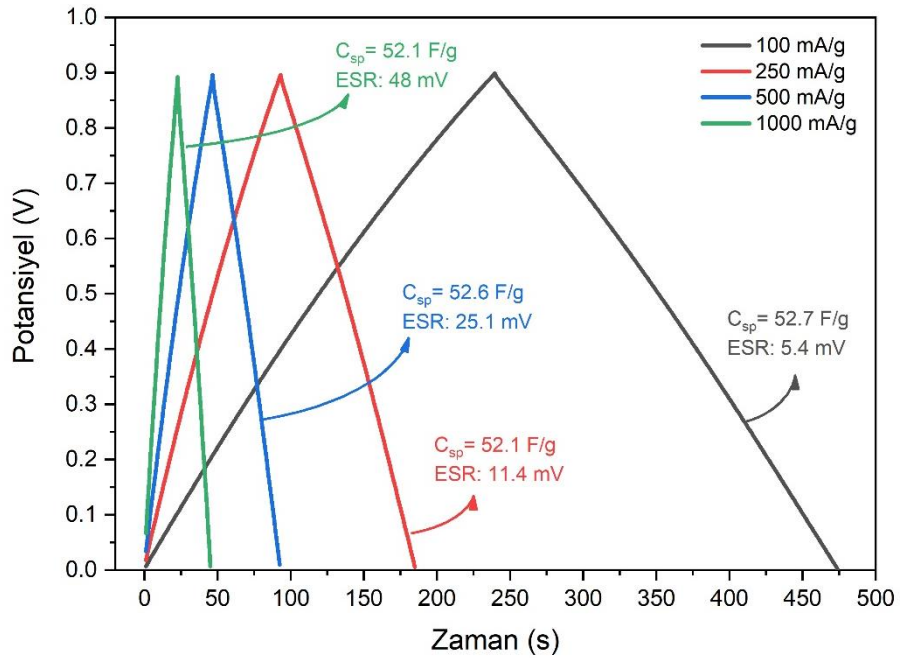


Şekil 4.1 Üç elektrotlu sistemde 0,1-0,7 V çalışma potansiyel aralığında 500 mA/g akım yoğunluğunda elde edilen şarj-deşarj eğrileri

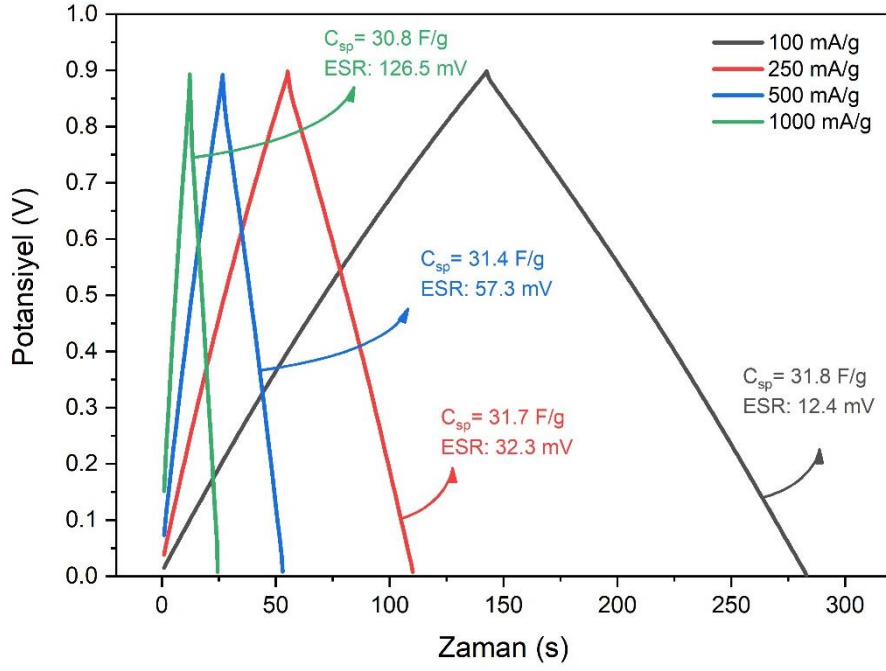
0,50 mm; 0,60 mm; 0,75 mm; 0,90 mm ve 1,0 mm olmak üzere 5 farklı kalınlığına sahip elektrotlar kullanılarak CR2032 kapları içerisinde üretilen süperkapasitörlerin 100; 250; 500 ve 1000 mA/g sabit akım yoğunluklarında şarj-deşarj davranışları ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri sırasıyla Şekil 4.2 - 4.6 arasında sunulmuştur. Elektrot kalınlığının 0,50 mm'den 0,60 mm'ye artması ile birlikte tüm akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerinde artış ve ESR değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Elektrot kalınlığının daha da artması ile birlikte spesifik kapasitans değerinin de orantılı olarak azaldığı, ESR değerinin de orantılı olarak arttığı görülmektedir. Artan elektrot kalınlığı ile birlikte artan ESR değerine bağlı olarak Kolombik verim değerlerinde düşme meydana gelse de hazırlanan tüm süperkapasitörlerde Kolombik verim %90'ın üzerindedir. Bununla birlikte GCD eğrilerinin tüm akım yoğunluklarında dahi görülen simetrik üçgensel şekli süperkapasitörlerin yüksek oranda kapasitif performansa sahip olduğunu ve akım yoğunluğundaki değişim ile birlikte bozulmaya uğramadığını kanıtlamaktadır. Spesifik kapasitans değerindeki değişimin de kabul edilebilir sınırlar içinde kalması bu durumu desteklemektedir.



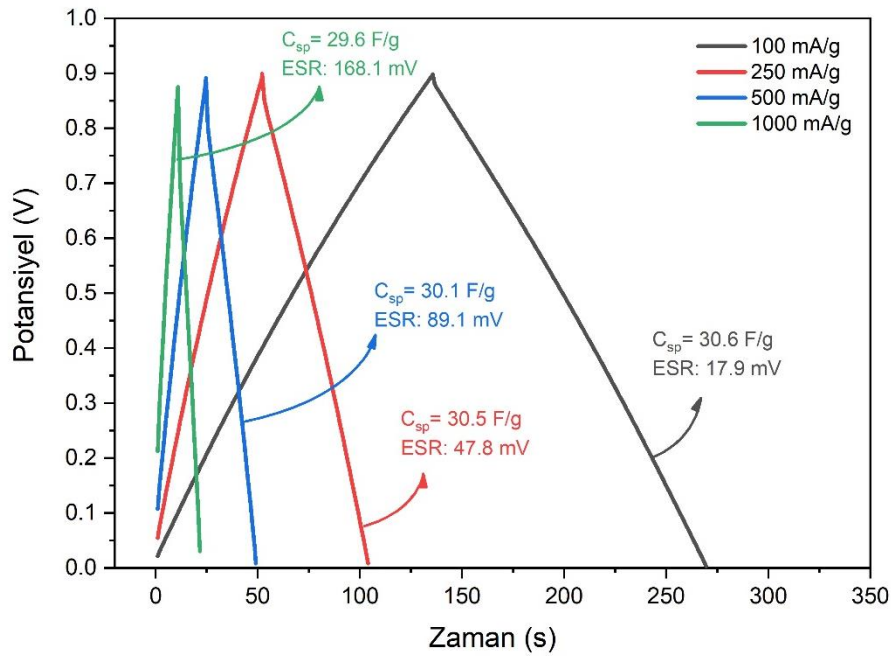
Şekil 4.2 0,50 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri



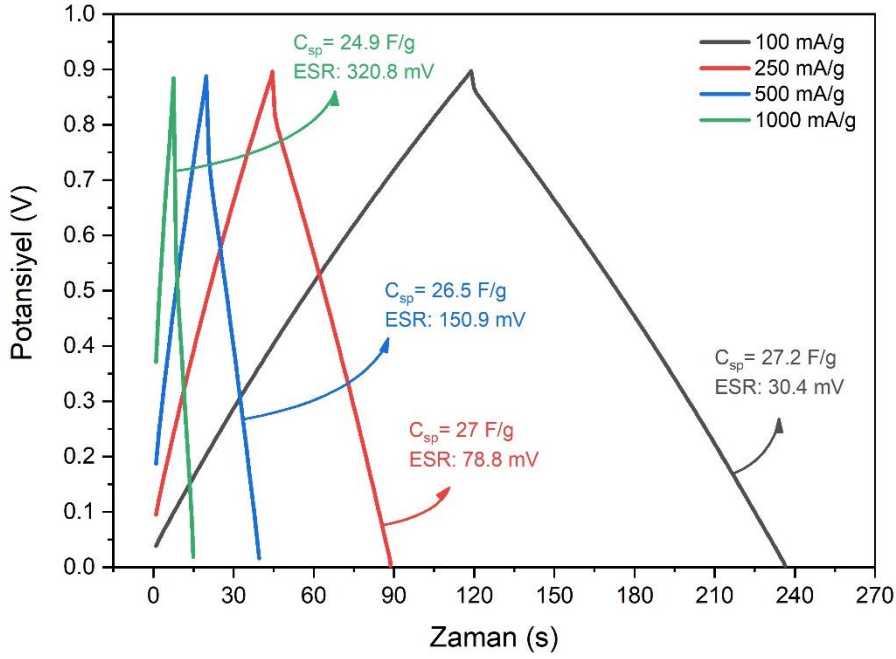
Şekil 4.3 0,60 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri



Şekil 4.4 0,75 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri



Şekil 4.5 0,90 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri



Şekil 4.6 1,00 mm kalınlıkta üretilen elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri

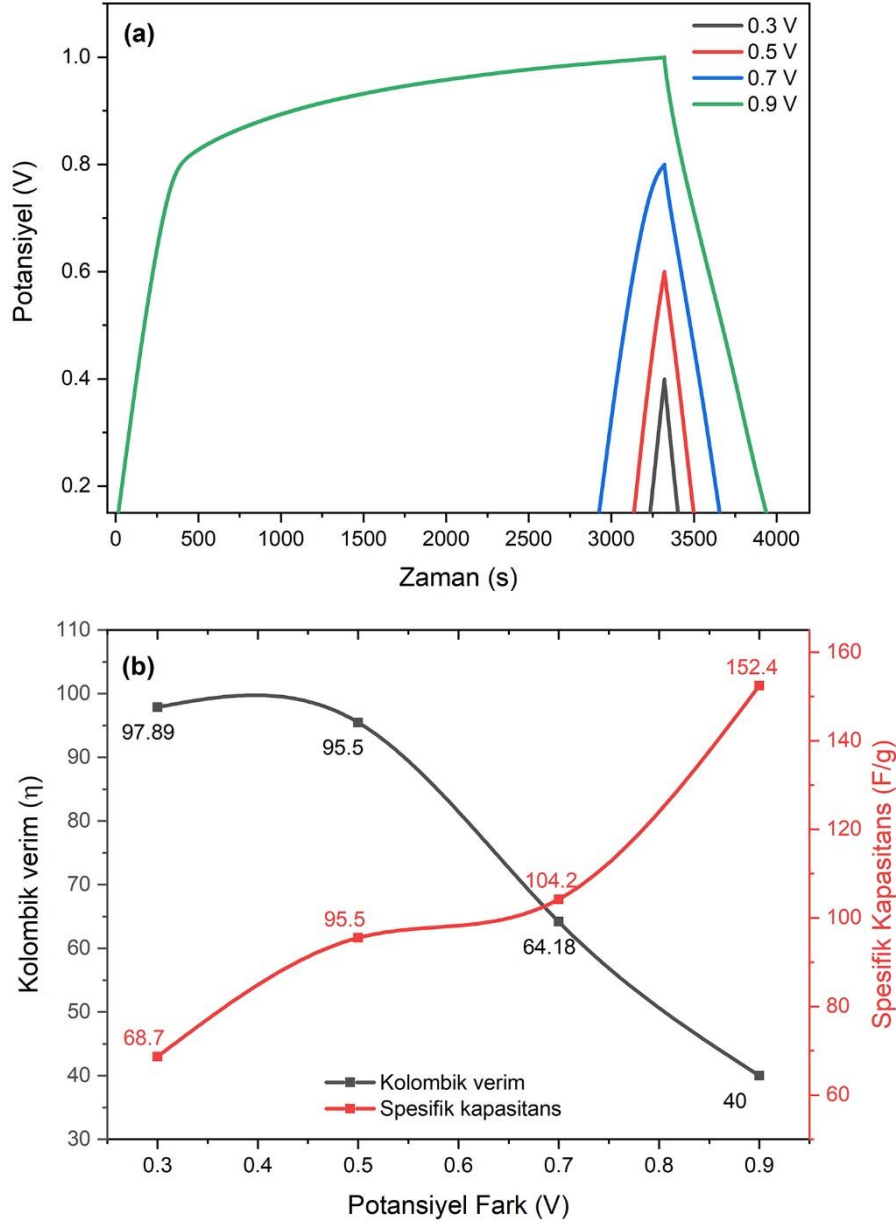
Akım yoğunluğunun 4 katına çıkması (250 mA/g'dan 1000 mA/g'a) ile birlikte 0,50 mm elektrot kalınlığı için spesifik kapasitans değerinde en çok %3,7'lik; 0,60 mm elektrot kalınlığı için %1,1'lik; 0,75 mm elektrot kalınlığı için %3,1'lik; 0,90 mm elektrot kalınlığı için %3,3'lük ve 1,00 mm elektrot kalınlığı için %8,5'lik azalmalar meydana gelmiştir. Gözlemlenen bu değerler fabrike edilmiş süperkapasitörlerin oldukça stabil bir enerji yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, gerçekleştirilen deneylerde optimum elektrot kütlesi 0,0005 gram ve optimum elektrot kalınlığı 0,60 mm bulunmasına rağmen yukarıda tartışılan sebeplerden dolayı CR2032 kapları içinde üretilen süperkapasitörler için belirlenen değerler optimum koşulların kararlaştırılmasında baz alınmıştır. Fabrike edilen süperkapasitörlerde 0,60 mm kalınlığındaki elektrot ortalama olarak 0,0007 grama denk gelmiştir. Ancak sentezlenen aktif karbonların farklı yoğunluklara sahip olabileceği öngörüsü nedeni ile ÇK-AC kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerde sadece elektrot kalınlığı dikkate alınmış olup 0,60 mm kalınlıkta elektrotlar kullanılacaktır.

4.2 Optimum Çalışma Potansiyeli Aralığının Belirlenmesi

Kolombik verim, bir enerji depolama sisteminin ne kadar verimli çalıştığının en önemli göstergelerinden biridir. Temel olarak, belirlenen maximum çalışma potansiyeline kadar verilen enerjinin (şarj), deşarj sırasında alınan enerjiye oranı olarak tanımlanır (Ganesh vd., 2006). Aynı zamanda, bugüne kadar yayımlanan birçok çalışmada sadece şarj-deşarj eğrilerinin şekline bakarak, simetrik üçgen halinde olması durumunda süperkapasitörün yüksek oranda kapasitif performansa sahip olduğu değerlendirilmektedir. Ancak şarj-deşarj analizleri ile çizilen bu grafiklerin matematiksel olarak ne kadar üçgene benzediği de kolombik verim ile net bir şekilde ortaya konabilmektedir. Bu nedenle 100, 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunluklarında, 0,3 V, 0,5 V, 0,7 V ve 0,9 V çalışma potansiyel aralıklarında şarj-deşarj analizleri gerçekleştirilerek kolombik verim hesaplamaları gerçekleştirilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.7 - 4.10 arasında sunulmuştur.

100 mA/g sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneylerde Şekil 4.7a'dan görüldüğü gibi 0,9 V çalışma potansiyel aralığında (0,1-1V) şarj süresinin deşarj süresine oranla oldukça yüksek olduğu, bu nedenle yüksek miktarda şarj depolama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ancak deşarj süresinin şarj süresine göre oldukça kısa olması, depolanan enerjinin hepsinin geri alınamadığını göstermektedir. Çalışma potansiyel aralığının azalması ile birlikte, şarj-deşarj eğrilerinin şekillerinde de üçgene benzerlikler artmaktadır. Şarj ve deşarj süreleri arasındaki farkın azaldığı görülmektedir. Şarj-deşarj analizleri ve hesaplanan Kolombik verim değerlerinin çalışma potansiyel aralığı ile değişimi Şekil 4.7b'de görülmektedir. 0,3 V çalışma potansiyel aralığında %97,89 verimle çalışan elektrotların, çalışma potansiyel aralığı arttıkça veriminin %40'a kadar düştüğü görülmektedir. Her ne kadar spesifik kapasitans değeri 150 F/g'ın üzerine çıkıyor ise de Kolombik verimin %40 olması böyle bir sistemin ticari uygulamalar açısından uygun olmadığını göstermektedir. Buna rağmen 100 mA/g ve/veya daha düşük akım yoğunluklarında sınanan elektrotlar için literatürdeki mevcut çalışmaların oldukça büyük bir kısmında çalışma potansiyel aralığının 0 - 1,0 V ya da 0,1- 1 V olarak seçildiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ile Kolombik verim değerlerinin belirlenmeden akım yoğunluğu ya da çalışma potansiyel aralığı seçilmesinin yanlış sonuçlar doğurabileceği ortaya konmuştur.

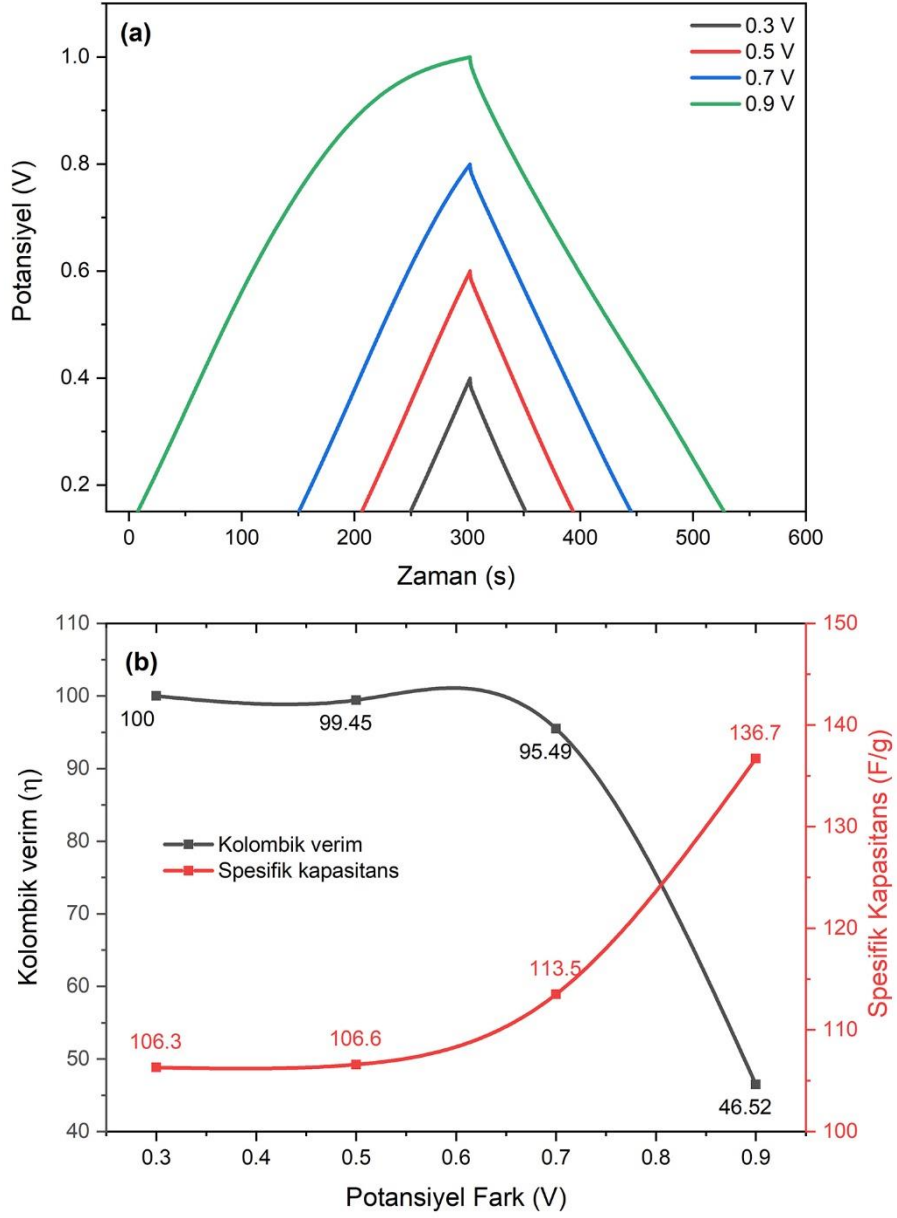


Şekil 4.7 100 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi

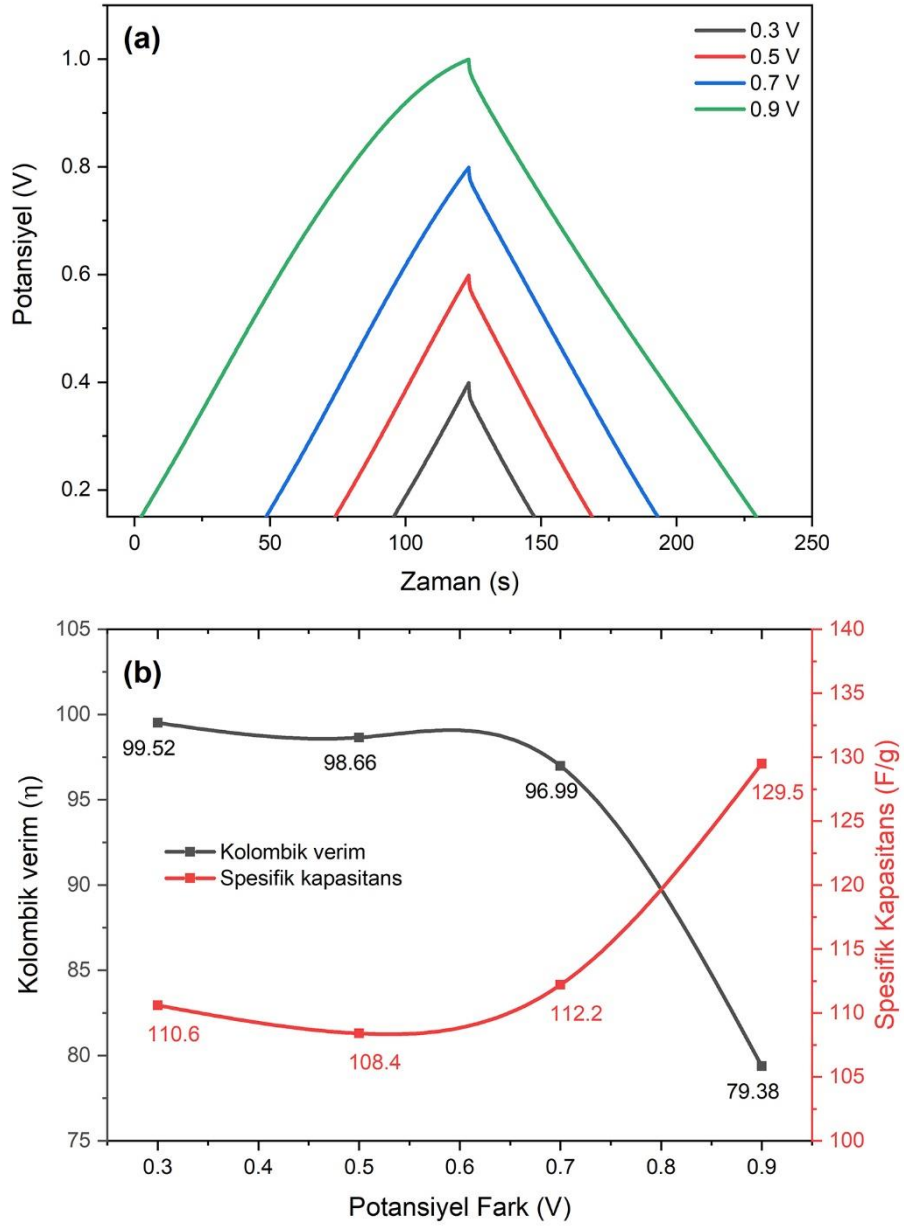
Şekil 4.8’de 250 mA/g sabit akım yoğunluğunda farklı çalışma potansiyel aralıklarına ait GCD eğrileri ile hesaplanan spesifik kapasitans ve Kolombik verim değerleri görülmektedir. Şekil 4.8a’dan açıkça görüleceği gibi akım yoğunluğunun 100 mA/g’dan (bkz. Şekil 4.7a) 250 mA/g çıkması ile birlikte 0,9 V çalışma potansiyel aralığında elde edilen GCD eğrilerinin üçgensel şeklinde düzelmeler meydana gelmektedir. Bu durum akım yoğunluğunun artması ile birlikte kapasitif performansın arttığını ortaya koymaktadır. Keza 0,3 V; 0,5 V ve 0,7 V çalışma potansiyel aralıkları için en düşük

Kolombik verimin %95,49 olması da bu durumu matematiksel olarak kanıtlamaktadır. Ancak 0,9 V çalışma potansiyel aralığının Kolombik verimi %46,52 olup 100 mA/g akım yoğunluğunda elde edilen değerlerden çok farklı değildir. Bu nedenle 250 mA/g akım yoğunluğu için de 0,9 V çalışma potansiyel aralığının uygun olmadığı, grafikte gösterilen diğer tüm akım yoğunluklarının ise uygun olduğu düşünülmektedir. Buna rağmen akım yoğunluğunun artması ile birlikte süperkapasitörlerin daha yüksek bir performans ile çalışmaya başladığı görülmektedir.

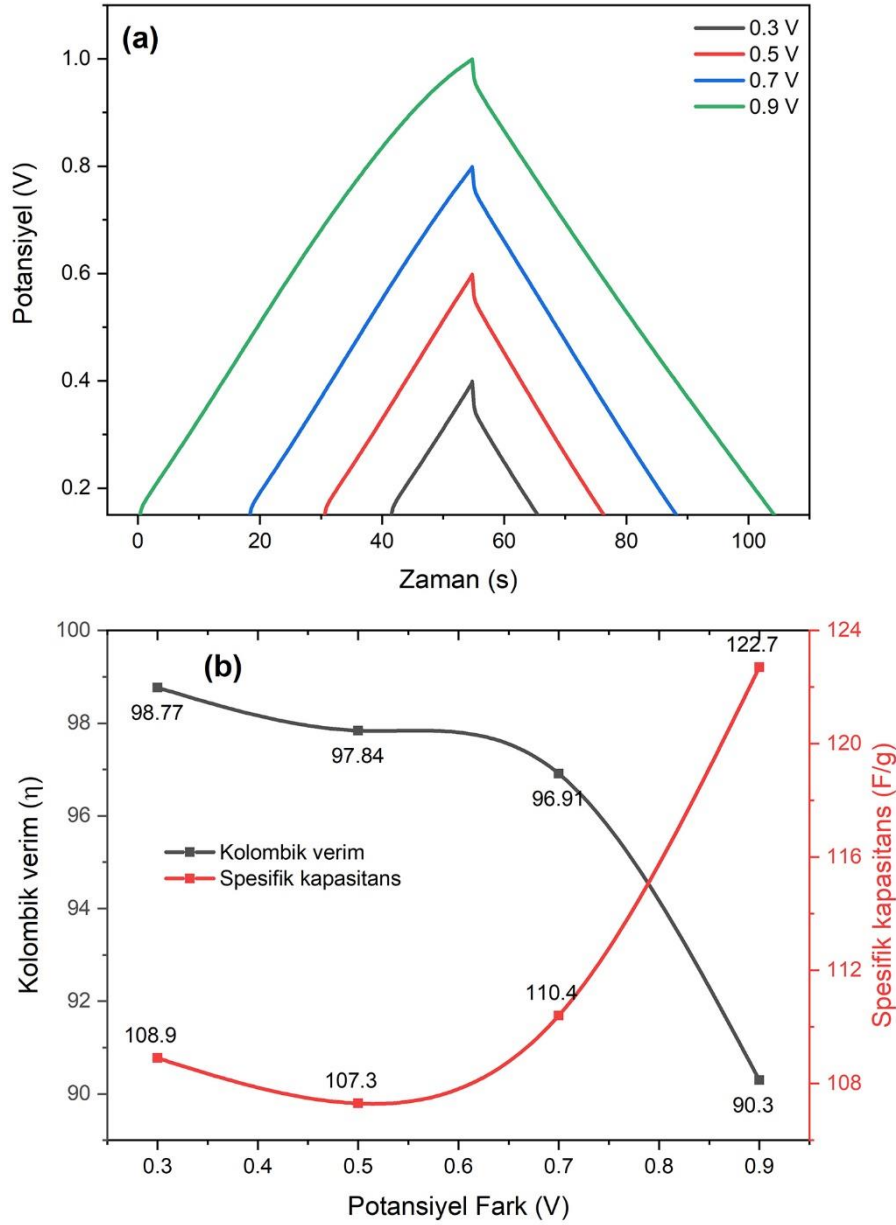
Şekil 4.9'da 500 mA/g sabit akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri ile Kolombik verim ve spesifik kapasitans değerinin çalışma potansiyel aralığı ile değişimi görülmektedir. GCD eğrilerinin üçgensel şeklindeki düzelme trendi devam etmekle birlikte gözlemlenen ESR değerlerinin arttığı da görülmektedir. Şekil 4.9b'den görüleceği gibi 0,9 V çalışma potansiyel aralığında Kolombik verim %80'e yaklaşmaktadır. %80 Kolombik verimin büyük ölçekli uygulamalar açısından kabul edilebilir olmadığı düşünülerek 500 mA/g akım yoğunluğu için de 0,3; 0,5 ve 0,7 V çalışma potansiyel aralıklarının uygun olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.8 250 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi



Şekil 4.9 500 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi



Şekil 4.10 1000 mA/g akım yoğunluğunda, 4 farklı çalışma potansiyel aralığına ait a) sabit akım şarj-deşarj eğrileri, b) hesaplanan kolombik verim ve spesifik kapasitansın potansiyel aralığı ile değişimi

1000 mA/g sabit akım yoğunluğunda farklı potansiyel çalışma aralıklarında elde edilen GCD eğrileri ile Kolombik verim ve spesifik kapasitansın değişimi Şekil 4.10'da görülmektedir. GCD eğrilerinin simetrik üçgensel şeklini koruyor olması NORIT temelli elektrotların akım yoğunluğu artışına karşı oldukça stabil bir şekilde kapasitif performansını sürdürmekte olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte ESR değerlerindeki artış daha dikkat çekici hale gelmiştir. Ayrıca, 0,9 V potansiyel çalışma

aralığı için Kolombik verim %90'ların üzerine ulaşarak bu şartlarda çalışacak elektrotlar için kabul edilebilir bir oran haline gelmiştir.

Çalışma potansiyel aralığının belirlenmesi üzerine gerçekleştirilen deneyler sonucunda, düşük akım yoğunluklarında ($< 250 \text{ mA/g}$) ve yüksek çalışma potansiyel aralıklarında ($> 0,7 \text{ V}$) gerçekleştirilen deneylerde elde edilen düşük Kolombik verimin uzun süren şarj süresinden kaynaklandığı (Şekil 4.7a), bir başka deyişle elektrot üzerine uygulanan akımın elektrotu istenilen potansiyele kadar şarj etme konusunda yetersiz olduğu; etkin ve verimli çalışan bir süperkapasitör üretebilmek için yüksek çalışma potansiyel aralıkları için ($> 0,7 \text{ V}$) yüksek akım yoğunluklarının ($> 500 \text{ mA/g}$) seçilmesi gerektiği görülmektedir. Kolombik verim açısından değerlendirildiğinde en uygun çalışma potansiyel aralığının $0,6 \text{ V}$ ($0,1-0,7 \text{ V}$) arasında olduğu düşünülmese de akım yoğunluğunun artması ile birlikte $0,9 \text{ V}$ çalışma potansiyel aralığında da Kolombik verimin %90'ların üzerine çıkması ve literatürdeki mevcut çalışmaların büyük bir çoğunluğunda $0,9 \text{ V}$ çalışma potansiyel aralığı kullanılması nedeni ile karşılaştırmaların anlamlı olabilmesi için tez kapsamında üretilen süperkapasitörler için optimum çalışma potansiyel aralığı $0,9 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca kapasitif performansın değerlendirilmesinde 500 mA/g ve 1000 mA/g sabit akım yoğunlukları dikkate alınmıştır.

4.3 Optimum Elektrot Bileşiminin Belirlenmesi

Daha önce kuramsal temeller/literatür özeti bölümünde de belirtildiği gibi elektrot bileşimi kapasitif performansı doğrudan etkilemektedir. Örneğin elektrot aktif maddesi olarak kullanılan aktif karbonun (AC) miktarının az olması ve/veya bağlayıcı olarak kullanılan Polivinilidin Florür (PVDF) miktarının fazla olması, elektro aktif merkezlerin miktarını azalttığı için daha düşük spesifik kapasitans değerlerine yol açarken; iletkenliği arttırması için kullanılan karbon siyahının (CB) yüksek miktarları eş değer seri direncinin (ESR) artmasına yol açmaktadır. Bu nedenle optimum elektrot bileşiminin belirlenmesi süperkapasitör araştırmaları için önemli parametre olarak görülmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen ön denemeler ve literatür taramaları dikkate alınarak 9 farklı elektrot bileşimi belirlenmiş olup, üç elektrotlu sisteminde GCD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elektrot bileşimi, Aktif karbon (AC): Karbon siyahı (CB): bağlayıcı (PDVF) miktarlarının % kütlece oranı şeklinde kodlanmıştır. Örneğin AC:CB:PDVF oranı 80:05:10 olan elektrotta aktif karbon oranı kütlece %80, karbon siyahı oranı %5, PVDF oranı ise kütlece %10'dur. Farklı elektrot bileşimleri ve farklı elektrot kütleleri ile

gerçekleştirilen deneylerden hesaplanan spesifik kapasitans (Csp) ve ESR (mV) sonuçları Tablo 4.1’de sunulmuştur.

Tablo 4.1 Farklı kütle ve bileşimine sahip elektrotlar ile gerçekleştirilen GCD analizleri sonucu hesaplanan spesifik kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri

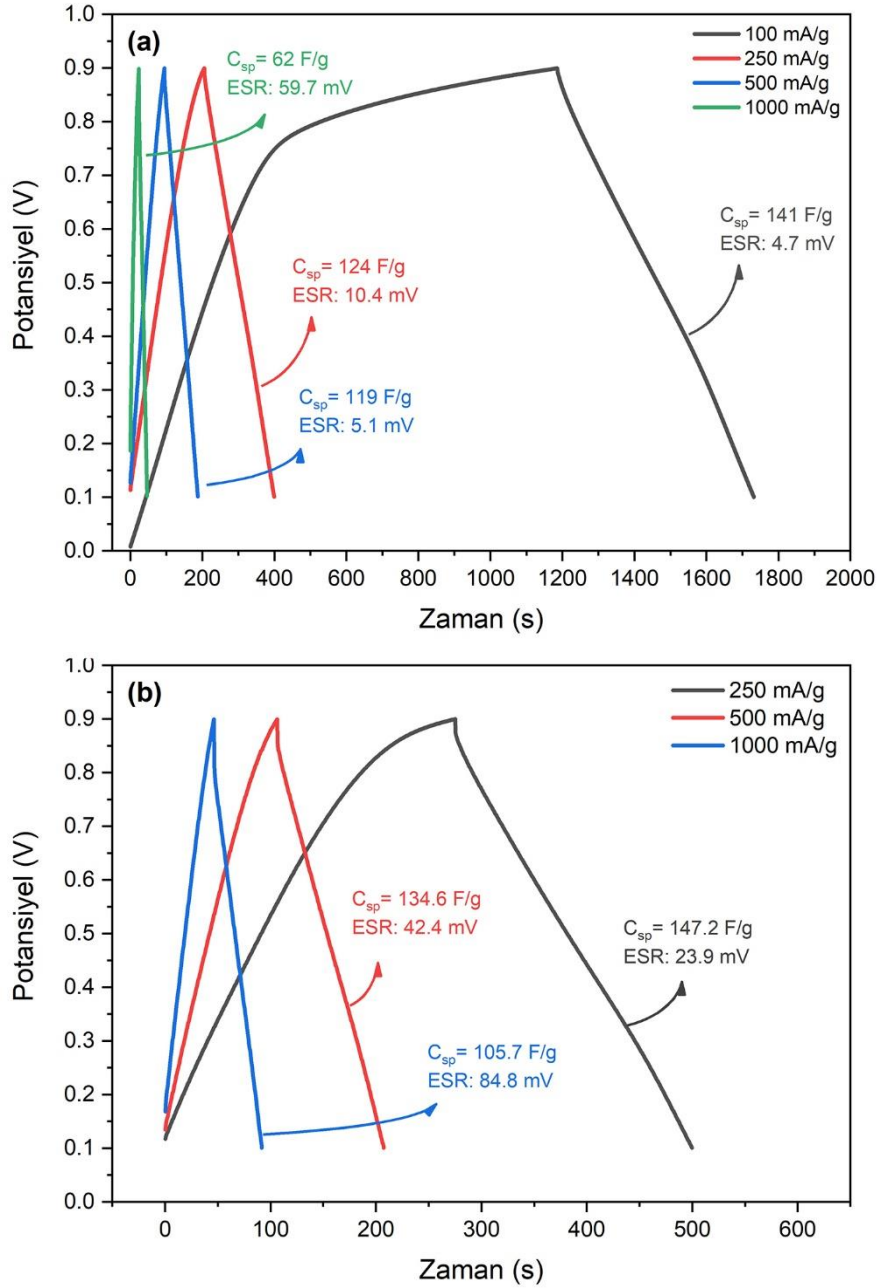
AC:CB:PVDF	Kütle	100 mA/g		250 mA/g		500 mA/g		1000 mA/g	
		Csp	ESR	Csp	ESR	Csp	ESR	Csp	ESR
80:10:10	0,0012	141.0	4.7	124.0	10.4	119.0	5.1	62.0	59.7
80:10:10	0,0007	-	-	147.2	23.9	134.6	42.4	105.7	84.8
80:05:15	0,0012	92.7	8.7	80.0	21.0	76.6	40.3	72.7	79.6
80:05:15	0,0007	-	-	93.0	17.2	85.4	33.4	80.9	65.8
80:15:05	0,0005	261.4	4.3	210.3	9.9	201.7	20.0	96.6	117.5
80:15:05	0,0007	-	-	134.1	12.3	121.6	23.9	114.8	46.3
80:00:20	0,0007	124.0	41.4	107.3	125.1	95.0	293.1	59.9	671.6
85:05:10	0,0010	114.3	9.5	99.6	15.2	95.6	29.3	91.5	58.9
85:05:10	0,0007	-	-	139.1	15.8	124.8	31.7	113.7	60.1
85:10:05	0,0008	125.7	5.1	111.4	12.7	107.0	24.3	102.7	50.0
85:7,5:7,5	0,0012	154.1	3.3	132.1	6.7	127.0	12.9	122.5	24.5
85:7,5:7,5	0,0008	-	-	154.1	15.6	140.9	30.4	134.3	59.8
90:05:05	0,0009	128.0	3.1	116.2	6.8	111.8	12.4	108.1	25.6
90:05:05	0,0008	-	-	156.9	31.7	139.2	63.8	126.3	128.2
90:00:10	0,0008	151.9	5.4	139.1	12.6	132.5	23.4	124.8	47.9

Tablo 4.1’de her bir elektrot bileşimi için akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerlerinin azaldığı ve ESR değerlerinin arttığı; elektrot kütlesi azaldıkça da spesifik kapasitans değerlerinin arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Her bir elektrot bileşimi başlı başına bir değerlendirmeye tabi tutulabilse de tezin amacına bağlı olarak optimum

elektrot bileşiminin 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunluklarında 80:15:5 (AC:CB:PVDF) olduğu düşünülmektedir. Optimum elektrot bileşiminin değerlendirilmesinde daha önce de belirtildiği gibi sadece spesifik kapasitans değerleri dikkate alınmamıştır. Keza 80:10:10, 85:05:10, 90:05:05 oranlarındaki elektrotların spesifik kapasitansları 80:15:05 bileşiminden daha yüksektir. Ancak ESR değeri de bir süperkapasitörün ne kadar verimli çalıştığına dair önemli bir parametre olduğundan (Taberna vd., 2006) en düşük ESR değerlerine sahip olan 80:15:5 oranları optimum elektrot bileşimi olarak belirlenmiştir.

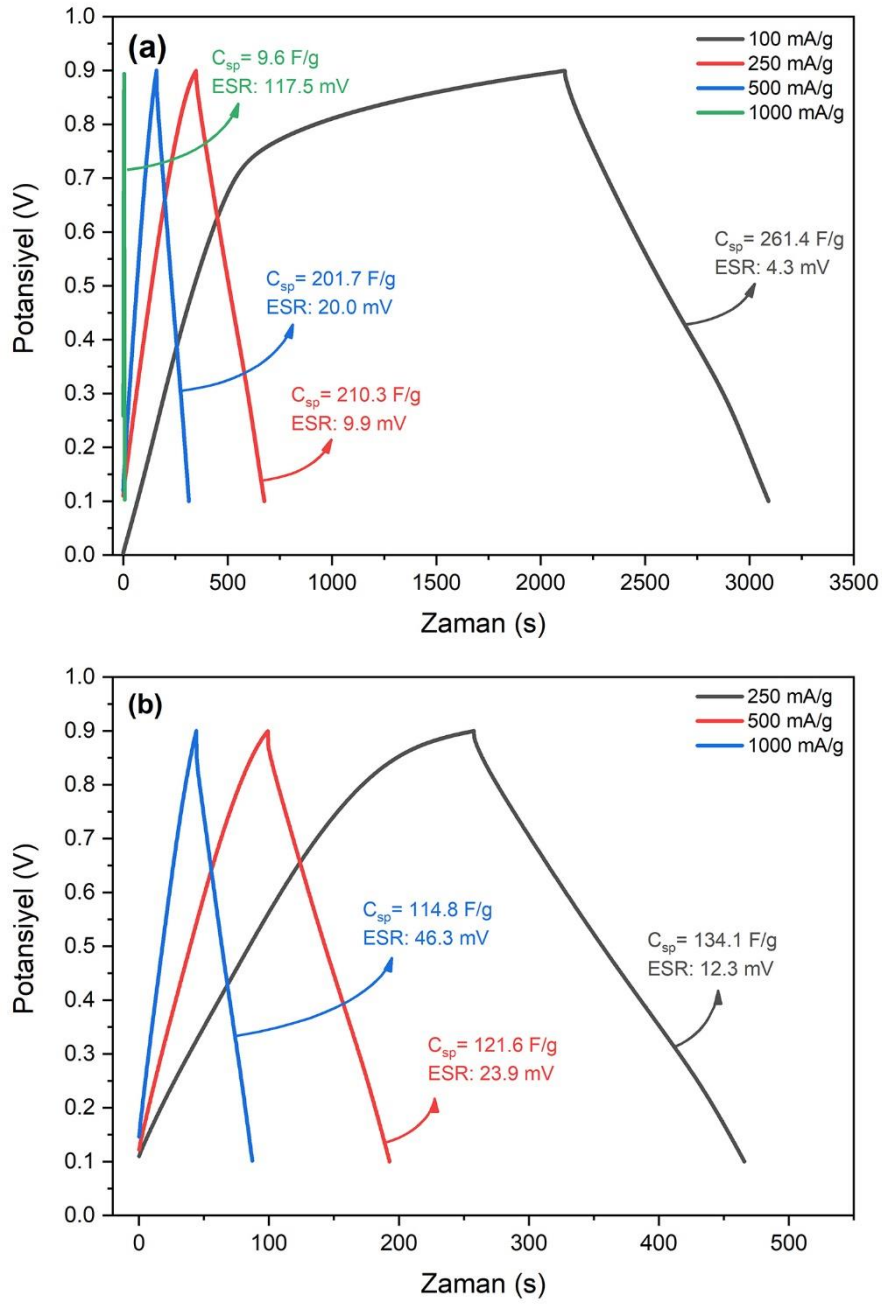
Şekil 4.11 - 4.13 arasında sırasıyla AC:CB:PVDF oranları 80:10:10, 80:15:05 ve 90:05:05 ile 90:00:10 olan farklı kütlelere sahip elektrotlara ait GCD eğrileri yer almaktadır. Şekil 4.11a'da görülen ve AC:CB:PVDF oranları 80:10:10 olan 0,012 gram kütleleri elektrotun GCD eğrileri incelendiğinde 100 mA/g sabit akım yoğunluğunda simetrik üçgensel şekilde bozulmaların meydana geldiği bir başka deyişle Kolombik verimin oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.11a ve 4.11b birlikte incelendiğinde aynı bileşime sahip elektrotlarda elektrot kütlesinin azalması ile birlikte spesifik kapasitans değerlerinin dikkate değer bir şekilde arttığı görülmektedir (500 mA/g akım yoğunluğu için 124 F/g'dan 147,2 F/g'a; 1000 mA/g akım yoğunluğu için 62 F/g'dan 105,7 F/g'a). ESR değerlerinde ise düşük akım yoğunluklarında yani 250 mA/g'da artış yaklaşık olarak %200 iken, 1000 mA/g gibi yüksek akım yoğunluğundaki artış ise %42'dir. Ayrıca 0,0012 gram kütleyle sahip elektrotların, akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerindeki değişim en çok %92 seviyelerinde iken (100 mA/g akım yoğunluğu değerlendirme dışı bırakılmıştır), 0,0007 gram kütleyle sahip elektrotta bu değişim %40 civarındadır. Gerçek bir süperkapasitörün çalışması esnasında akım yoğunluğundaki değişime karşılık spesifik kapasitans değişiminin çok az olması istenmektedir. Zira artan akım yoğunluğu ile birlikte spesifik kapasitans değerindeki değişim miktarına bağlı olarak oran yeteneği (rate capability) belirlenmektedir. Akım yoğunluğundaki artış ile birlikte spesifik kapasitans değerinin düşüşü literatür taramalarında da göze çarpmakta olup bu değişimin sebepleri şöyle açıklanabilir: **i)** artan akım yoğunluğu yüklere, gözeneklerden geçmesi/içine girmesi için yeterli zaman tanımamaktadır, bir başka deyişle elektrot-elektrolit teması için yeterli zaman olmayışı (Karade vd., 2019; Mishra vd., 2013), **ii)** ESR düşüşünün verdiği katkı ve yüksek akım yoğunluklarında elektrokimyasal aktivitelerin yavaşlayan kinetiği (Mishra vd., 2013), **iii)** elektrot yüzeyinde adsorplanan iyonların yoğunluğu ve pseudokapasitif türlerin

aktivasyon enerjisi elektrokimyasal çift tabaka tarafından kontrol edilmektedir ve artan akım yoğunluğu ile elektrokimyasal çift tabakanın kalınlığının azaldığı için spesifik kapasitans değerinde düşmeleri görülmüştür (Alkhalaf vd., 2017; Sarkar ve Gopal Khan, 2018).



Şekil 4.11 AC:CB:PVDF bileşimi 80:10:10 olan a) 0,0012 gram b) 0,0007 gram kütleli elektrotun farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri

Şekil 4.12’de AC:CB:PVDF bileşimi 80:15:05 olan elektrotlar için elektrot kütlelerinin spesifik kapasitans ve ESR değişimi üzerine etkisi görülmektedir. Diğer elektrot bileşimlerinde olduğu gibi 100mA/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinde şarj miktarının deşarj miktarına oranının oldukça yüksek olduğu yani Kolombik verimin düşük olduğu görülmektedir. 80:15:05 oranına sahip elektrotlarda elektrot kütlelerinin azalması ile birlikte spesifik kapasitans değerlerinde (tüm akım yoğunluklarında) azalma meydana gelmiştir. Azalma miktarlar 250 ve 500 mA/g akım yoğunlukları için sırasıyla %36 ve %66 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrot kütlelerinin optimum değerinin ticari aktif karbon olan NORİT A SUPRA için 0,0007 gram ile 0,0005 gram arasında olduğunu göstermektedir. Ancak biyokütle temelli aktif karbonlar için deney şartlarına bağlı olarak yoğunluk değiştiğinden fabrike edilen süperkapasitörler için elektrot kalınlığının dikkate alınmasının gerekli olduğu düşünülmektedir.



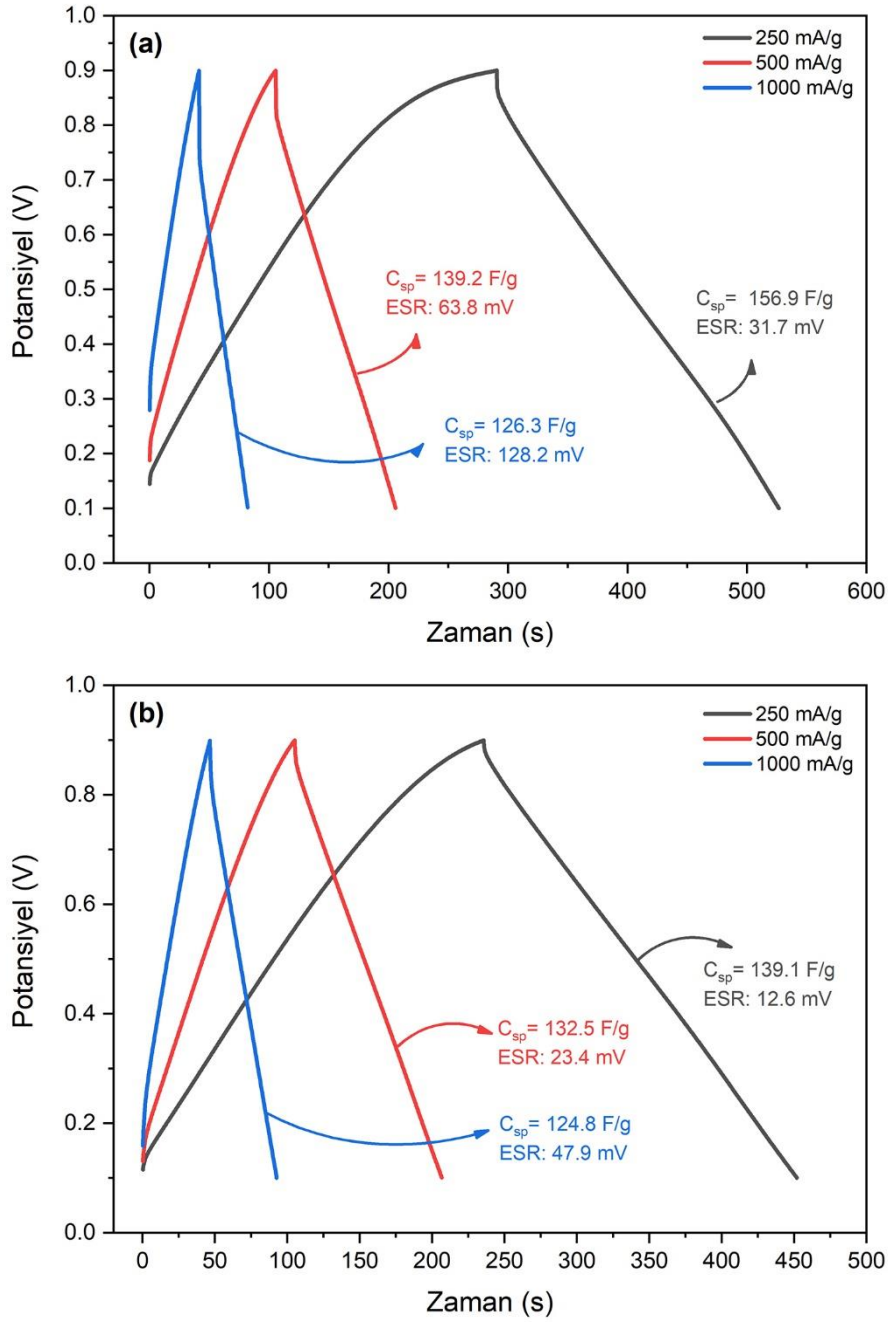
Şekil 4.12 AC:CB:PVDF bileşimi 80:15:05 olan a) 0,0007 gram b) 0,0005 gram kütleli elektrotun farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri

Şekil 4.13'te 0,0008 gram kütleli, 90:05:05 ve 90:00:10 bileşimlerine sahip elektrotların GCD eğrileri görülmektedir. Bağlacı miktarının kütlece %5 artması ile birlikte spesifik kapasitans değerinin 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunluklarında sırasıyla %11'lik bir azalma ile 156,9 F/g'dan 139,1 F/g'a; %5'lik bir azalma ile 139,2 F/g'dan 132,5 F/g'a ve %1'lik bir azalma ile 126,3 F/g'dan 124,8 F/a düştüğü gözlenmiştir. Benzer şekilde elektrot içinde iletkenliği arttırmak için kullanılan karbon siyahının kütlece oranının %5

artması ile birlikte ESR değerleri 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunlukları için sırasıyla 12,6 mV'tan 31,7 mV'a; 23,4 mV'dan 63,8 mV'a ve 47,9 mV'dan 128,2 mV'a artmıştır.

Optimum elektrot bileşiminin belirlenmesi adına gerçekleştirilen deneyler bir bütün halinde değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar şöyle sıralanabilir: **i)** elektrot bileşiminde sadece aktif karbon miktarının değil, bağlacı ve karbon siyahı miktarının da spesifik kapasitans üzerinde oldukça etkili olduğu, **ii)** hücre mimarisinin değişimi ile birlikte sistemden geçen akımın karşılaştığı dirençlerin de değiştiği ve buna bağlı olarak hem spesifik kapasitans hem de toplam kapasitif performansın önemli ölçüde değiştiği, **iii)** hiç bağlacı veya karbon siyahı kullanılmadan daha yüksek spesifik kapasitans beklentisi yönündeki genel kanının doğru olmadığı görülmektedir.

Bu bulgular ışığında, süperkapasitör araştırmalarında kullanılan/tasarlanan her bir sistem ve yeni elektrot aktif maddeler için Kolombik verim, optimum elektrot bileşimi ve çalışma potansiyel aralığı gibi parametrelerin yeniden optimize edilmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Elektrot bileşiminde yer alan bağlayıcının homojen bir dağılım sağlanması durumunda elektrot aktif maddesinin yüzeyini daha düzenli ve kararlı hale getirerek; karbon siyahının ise ekstra iletkenlik katarak elektrot yüzeyinden geçen akım için olası yolların sayısının arttırarak kapasitif performansa katkı sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 4.13 AC:CB:PVDF bileşimi a) 90:05:05 b) 90:00:10 olan 0,0008 gram kütleli elektrotun farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri

4.4 Sentezlenen Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

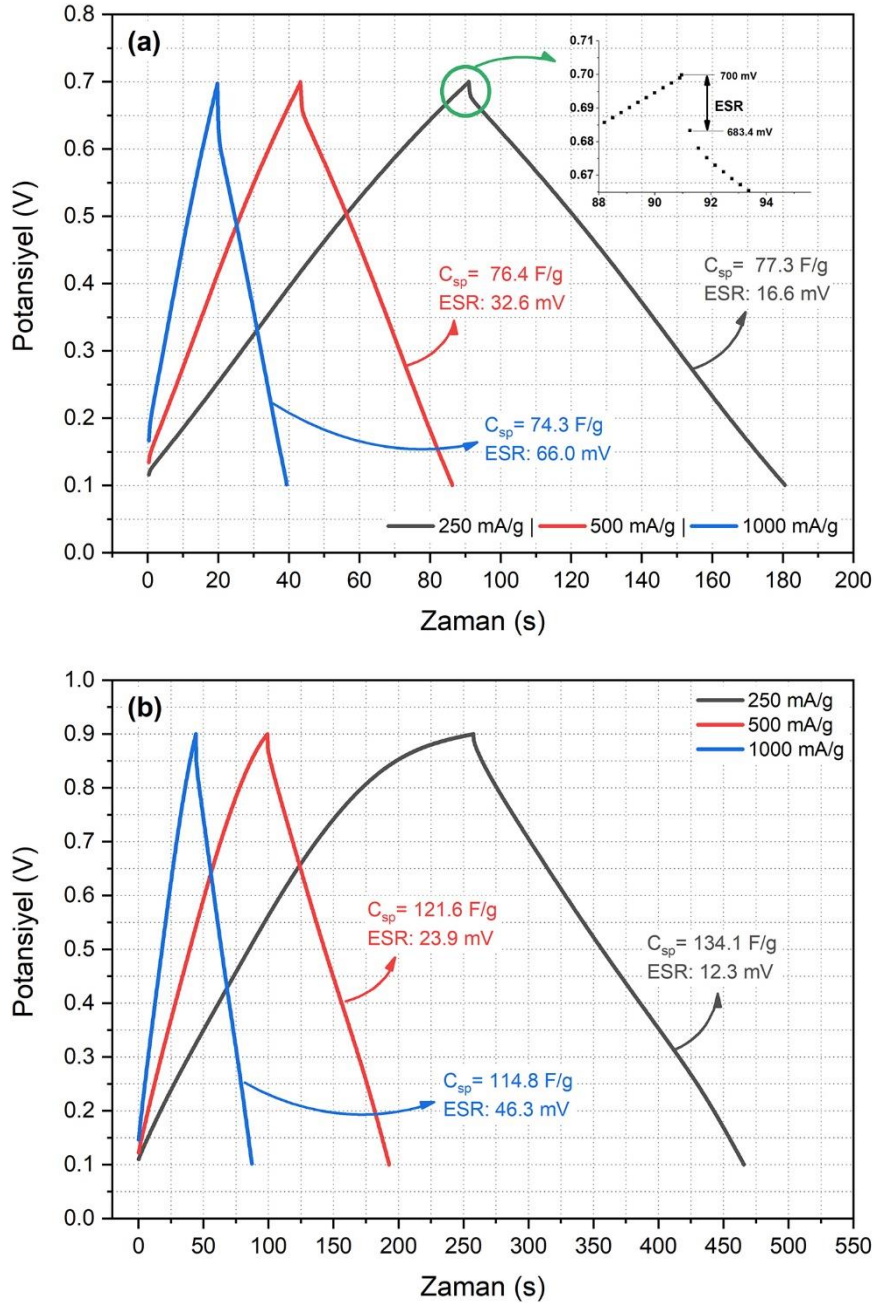
Tez kapsamında sentezlenen aktif karbonların hem 3 elektrot sisteminde hem de CR2032 kapları içerisinde fabrike edilen sistemde elde edilen sonuçlarının NORIT ile daha kolay kıyaslanabilmesi adına ilk olarak Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te sırasıyla NORIT A SUPRA ile hazırlanan elektrotların üç elektrotlu sistem ve CR2032 sistemine ait GCD ve CV

sonuçları verilmiştir. Şekiller incelendiğinde ilk göze çarpan noktalardan bir tanesinin CR2032 sisteminde elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin üç elektrotlu sisteme göre oldukça düşük olduğudur. Bu durum beklenen bir sonuç olmakla birlikte hücre mimarisinin temel farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Üç elektrotlu sistemde sınırsız elektrolit içinde açık bir sistemde, çok daha az dirence sahip ve sadece tek bir elektrot üzerinden geçen akıma bağlı olarak hesaplama yapılabilir. Oysa CR2032 sistemi kapalı bir sistem olup sınırlı miktarda elektrolit ile çok sayıda temas noktasına sahip olarak çok sayıda direnç içermekte ve iki simetrik elektrottan geçen akım miktarına bağlı olarak hesaplanmaktadır. Endüstriyel uygulamalar açısından daha doğru değerler sağlayacağı nedeni ile tez kapsamında oldukça pratik bir şekilde CR2032 kapları arasında fabrike edilen süperkapasitörlerden elde edilen sonuçlar değerlendirmeye esas kabul edilmiştir.

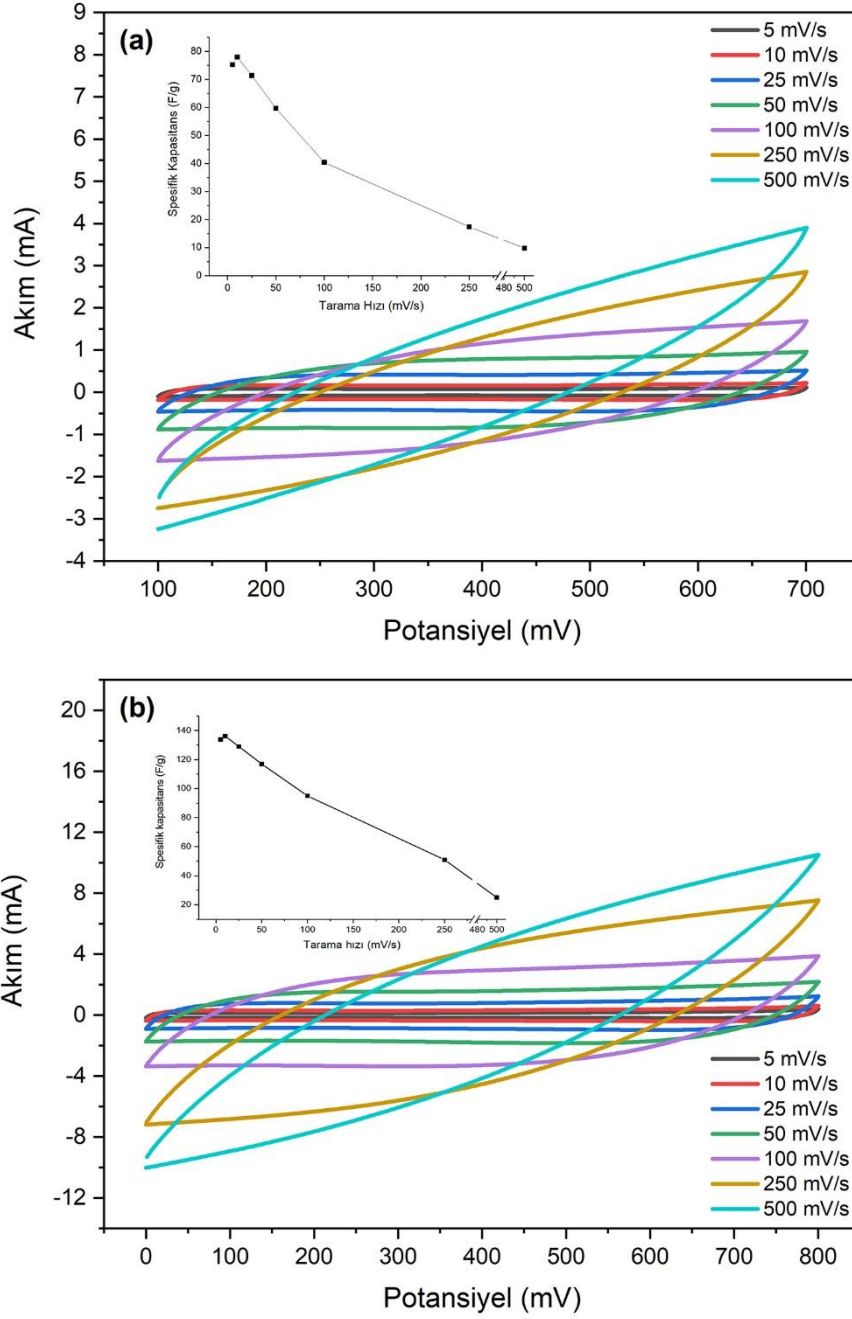
CR2032 sisteminde NORIT temelli elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörler için akım yoğunluğunun 250 mA/g'dan 1000 mA/g'a değişimi ile birlikte spesifik kapasitans değerindeki azalma %3,8 iken üç elektrotlu sistemde bu değişim %14,4 olarak belirlenmiştir. Bu durum CR2032 sisteminde fabrike edilen süperkapasitörlerin daha stabil şekilde çalıştığını ortaya koymaktadır. Keza üç elektrotlu sistemde elde edilen GCD eğrilerinin simetrik üçgensel şekillerinin de görece daha fazla bozulmaya sahip olduğu açıktır. Bu bulgu da CR2032 sisteminde fabrike edilen süperkapasitörlerin daha yüksek çalışma oran performansına (rate performance) sahip olduğunu göstermektedir. CR2032 sisteminde daha önce bahsedildiği üzere temas noktalarının fazla olmasından kaynaklı olarak artan dirence bağlı olarak ESR değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiş olsa da mevcut ESR değerlerinin oldukça düşük ve kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu değerlendirilmektedir.

Şekil 4.15'te NORIT A SUPRA kullanılarak hazırlanan elektrotlar ile CR2032 sisteminde ve üç elektrotlu sistemde elde edilen CV eğrileri ile tarama hızı ile birlikte hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin değişimi görülmektedir. Beklendiği üzere tarama hızının artışı ile birlikte CV eğrileri tarafından taranan alanın arttığı ve CV eğrilerinin şekillerinin dikdörtgen şeklinde bozularak elipsoit haline dönüştüğü görülmektedir. Bu durum tarama hızındaki artış ile birlikte kapasitif performansın düşmeye başladığını ortaya koymaktadır. Kapasitif performanstaki bu değişim iç grafikte verilen hesaplanan spesifik kapasitansın tarama hızı ile değişimi ile de kanıtlanmaktadır. GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerlerine benzer şekilde (Şekil 4.14) CR2032

sisteminde elde edilen değerler beklendiği üzere üç elektrotlu sisteme göre daha düşüktür. Ayrıca düşük tarama hızlarında CV analizlerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin GCD eğrilerinden spesifik kapasitans değerlerine yakın olduğu ancak tarama hızının artışı ile birlikte aradaki farkın önemli ölçüde açıldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.14 NORIT A SUPRA kullanılarak a) CR2032 sistemi içinde fabrike edilen süperkapasitörler için, b) üç elektrotlu sistemde GCD eğrileri ve hesaplanan ESR değerleri



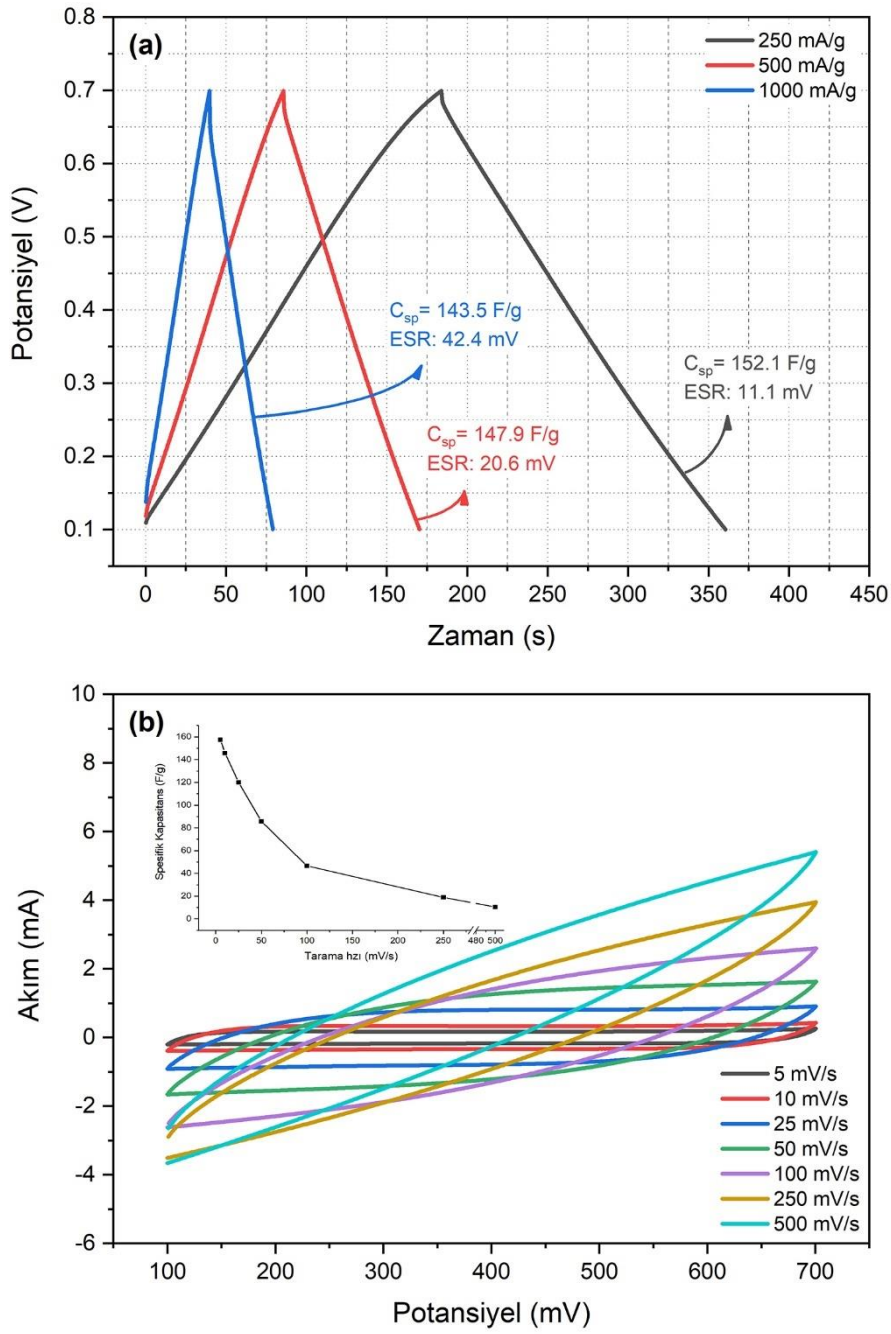
Şekil 4.15 NORIT A SUPRA kullanılarak a) CR2032 sistemi içinde fabrike edilen süperkapasitörler için, b) üç elektrotlu sistemde CV eğrileri ve iç grafiklerde hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızı ile değişimi

Şekil 4.16'da çam kozalağından elde edilen aktif karbonlar (ÇK-AC) kullanılarak hazırlanan elektrotların üç elektrotlu sistemde GCD ve CV eğrileri ile hesaplanan kapasitans ve gözlemlenen ESR değerleri görülmektedir. Şekil 4.16a'da akım yoğunluğunun 250 mA/g'dan 1000 mA/g çıkması ile birlikte spesifik kapasitans meydana gelen azalma %5,6 olup oldukça düşük bir değer olarak değerlendirilmektedir. Ticari

aktif karbondan elde edilen sonuçlara benzer şekilde akım yoğunluğundaki artış ile birlikte ESR değerlerinde artış meydana gelmiştir. Üç elektrotlu sistemde çam kozalağından elde edilen aktif karbon ile gerçekleştirilen GCD analizleri ile NORIT A SUPRA'dan daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Daha önceden de belirtildiği sadece üç elektrotlu sistemden elde edilen sonuçlar ile herhangi bir elektrot aktif malzemesinin daha iyi olabileceğini söylemek mümkün olmadığı için tez kapsamında belirlenen optimum koşullarda CR2032 kapları içerisinde fabrike edilen süperkapasitörlerin kıyaslanmasının daha anlamlı olacağı düşünülmüş olup ilgili sonuçlar aşağıda tartışılmıştır. Buna rağmen elde edilen bu sonuçlar çam kozalağından elde edilen aktif karbonların fabrike edilen süperkapasitörlerde uygun bir elektrot malzemesi olabileceğini düşündürmektedir.

Şekil 4.16b'de ÇK-AC'den üç elektrotlu sistemde farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri ile CV eğrileri tarafından alan kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızı ile değişimi görülmektedir. Ticari aktif karbona benzer şekilde tarama hızının artışı ile birlikte CV eğrilerinin şekilleri dikdörtgenden elipsoide dönmektedir. Benzer CV şekillerin varlığı, elektrolit ve elektrot aktif malzemesi arasında benzer etkileşimlerin olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum ticari aktif karbon ve çam kozalağından elde edilen aktif karbonun benzer yüzey kimyasına sahip olduğunu düşündürmektedir. Bu iki farklı aktif karbona ait farklı kapasitif performansların temel olarak yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımlarından kaynaklandığı düşünülmekte olup bu farklılıklar aşağıda detaylandırılacaktır. Şekil 4.16b'de iç grafik olarak yer alan ve tarama hızı ile spesifik kapasitans değerlerinin değişimini gösteren grafik incelendiğinde düşük tarama hızları için hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerlerine yakın olduğu ancak tarama hızının artışı ile birlikte büyük oranda azaldığı görülmektedir.

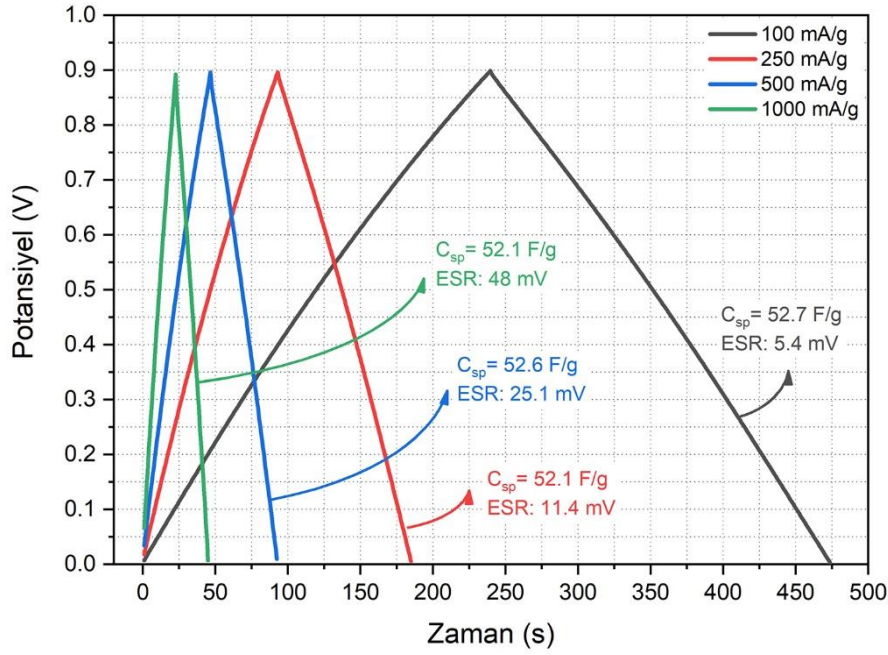
Sonuç olarak çam kozalağından elde edilen aktif karbonlardan elektrotların üç elektrotlu sistemde yüksek oranda kapasitif performansa sahip olduğu ve pahalı ticari aktif karbonların yerine alternatif olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.16 Çam kozalağından elde edilen aktif karbonlar kullanılarak için üç elektrotlu sistemde elde edilen a) GCD eğrileri ve hesaplanan ESR değerleri b) CV eğrileri ve tarama hızı ile spesifik kapasitansın değişimi

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde belirlenen optimum koşullarda yani 0-0,9 V çalışma potansiyel aralığında, 0,60 mm elektrot kalınlığında ve AC:CB:PVDF oranı 80:15:05 olan elektrot bileşimine sahip NORIT A SUPRA ve ÇK-AC temelli elektrotların GCD eğrileri Şekil 4.17 ve 4.18’de sunulmuştur. Şekil 4.17 incelendiğinde NORIT A SUPRA temelli elektrotlar akım yoğunluğu değişimine karşı

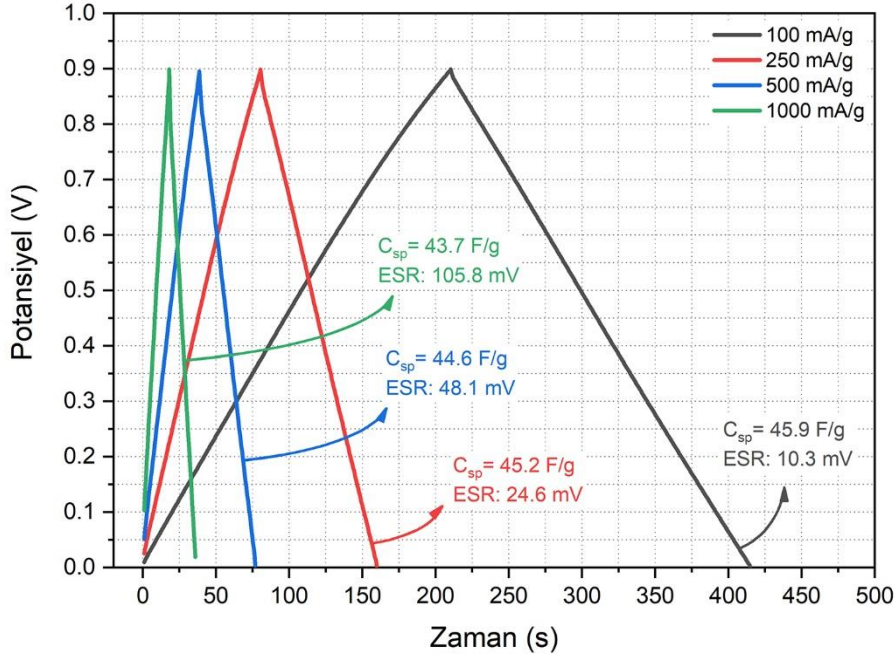
%1,14'lük bir değişim ile (100 mA/g'dan 1000 mA/g'a) oldukça yüksek bir oran performansına sahiptir. Gözlemlenen ESR değerleri de en çok 48 mV olup gerçek bir süperkapasitör için önemli ölçüde düşük bir değerdir. GCD eğrilerinin simetrik üçgensel şekli süperkapasitörlerin yüksek bir kapasitif performansa sahip ve stabil bir şekilde çalıştığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.17 CR2032 kapları içinde NORIT A SUPRA temelli elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin 0-0,9 V çalışma potansiyel aralığında GCD davranışları

Şekil 4.18'de ÇK-AC temelli elektrotların optimum koşullarda elde edilen GCD eğrileri incelendiğinde, akım yoğunluğu değişimi ile birlikte spesifik kapasitans değerinde en çok %4,7'lik bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Bu durum çam kozalağından elde edilen aktif karbonların da oldukça yüksek bir oran performansına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Her ne kadar bu değişim miktarı NORIT A SUPRA'ya göre fazla olsa da atık biyokütle olan çam kozalağından elde edilen aktif karbonların oldukça pahalı olan ticari aktif karbonlara kıyasla fiyat/performans açısından oldukça ciddi bir alternatif olabileceğini düşündürmektedir. Gözlemlenen ESR değerlerinde de benzer bir değişim söz konusu olup kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu değerlendirilmektedir. Bunlara ek olarak GCD eğrilerinin simetrik üçgensel şekilleri de atık biyokütle temelli aktif

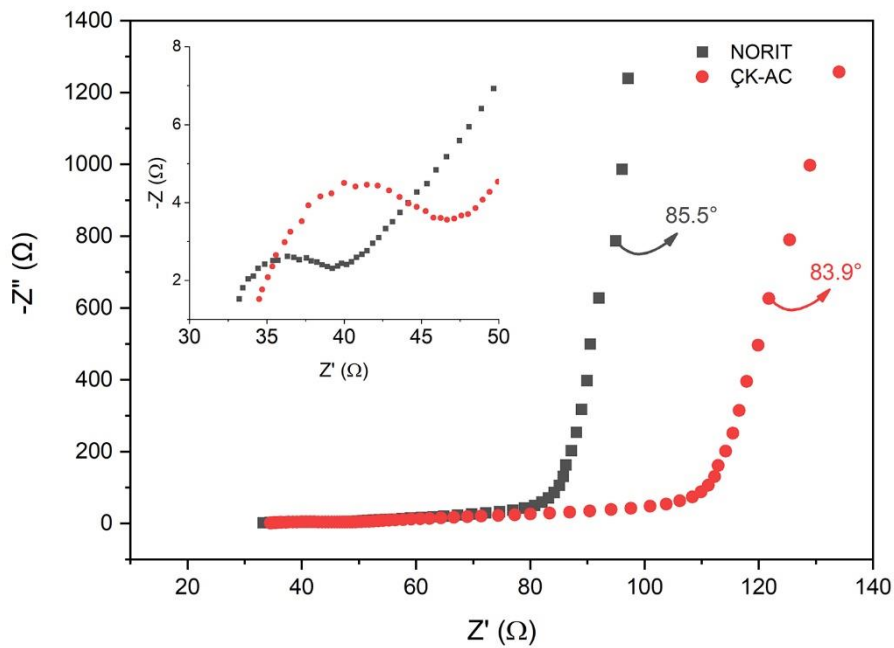
karbonlardan hazırlanan elektrotlar ile fabrike edilen süperkapasitörlerin yüksek bir kapasitif performansa sahip ve stabil bir şekilde çalıştığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.18 CR2032 kapları içinde ÇK-AC temelli elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin 0-0,9 V çalışma potansiyel aralığında GCD davranışları

Şekil 4.19’da CR2032 kapları içinde NORIT A SUPRA ve ÇK-AC temelli elektrotlar kullanılarak fabrike edilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal empedans analizleri sonucu elde edilen Nyquist eğrileri ve iç grafikte de yüksek frekans bölgesinin yakınlaştırılmış görüntüsü yer almaktadır. Buna göre NORIT ve ÇK-AC numunelerinin benzer özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde görülen dikmenin açısının 90° ’ye yakın olması ideal kapasitör davranışına işaret etmekte, dolayısıyla 90° ’den sapma miktarının da süperkapasitörün ideal davranıştan ne kadar saptığının bir ölçüsüdür (Yumak vd., 2021). Bode grafiklerinden görülen dikme açısı NORIT ve ÇK-AC temelli elektrotlar için sırasıyla $85,5^\circ$ ve $83,9^\circ$ ’dir. Bu durum biyokütle temelli aktif karbonların ticari aktif karbonlara çok yakın kapasitif performansa sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Nyquist grafiklerinden elde edilen sonuçlar GCD analizinden elde edilen sonuçlar ile büyük uyum sağlamaktadır. Buna ek olarak orta frekans bölgesinde yaklaşık 45° ’lik eğim ile seyreden Warburg direnci, elektrotun elektriksel iletkenliği ve elektrot yüzeyinde adsorplanan iyonlar konusunda önemli bilgiler sunmaktadır (Liu vd., 2016). Warburg direnci ÇK-AC temelli elektrotlarda

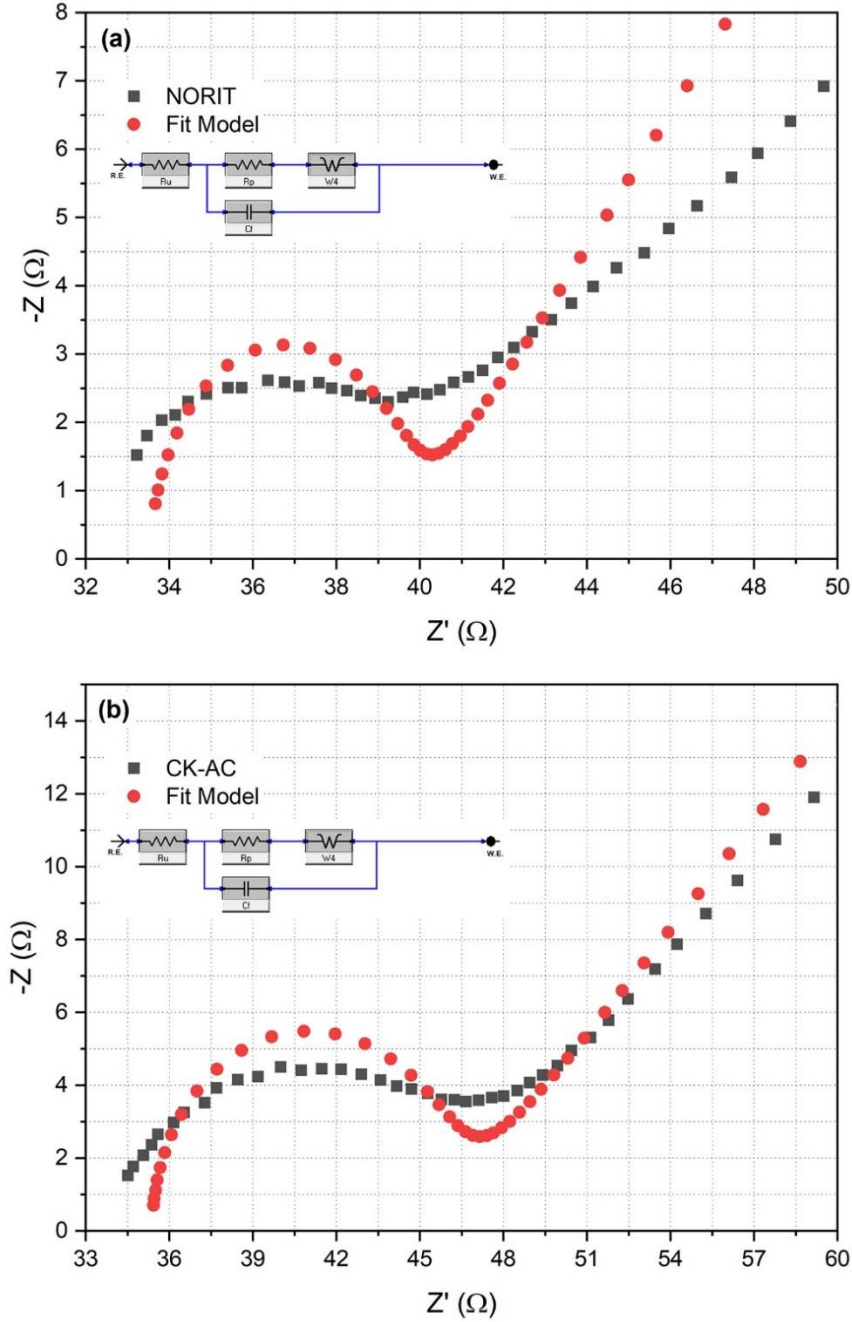
NORIT temelli elektrotlara oranla daha uzun olup bu durum ÇK-AC numunesinin daha düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen yarım dairenin daha küçük çapa sahip olması ve dönüm noktasının daha solda olması NORIT temelli elektrotların ÇK-AC temelli elektrotlara göre daha düşük iç dirence ve daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu miktarların hesaplanabilmesi ve ÇK-AC temelli elektrotların NORIT temelli elektrotlara ne kadar yaklaşabildiğini belirlemek adına örnek devre modeli üzerinden modelleme yapılmış olup sonuçlar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.19 NORIT A SUPRA ve ÇK-AC temelli elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları

Şekil 4.20’de EIS spektrumlarından elde edilen Nyquist grafikleri üzerinde örnek devre modeli üzerinden gerçekleştirilen model grafikleri yer almaktadır. Yüksek frekans bölgesinde gerçekleştirilen modelleme işlemi iki önemli bilgi sunmaktadır: i) yarım dairenin gerçek empedans eksenini (x eksen) kestiği nokta, elektrotun içsel direnci, elektrolitin iyonik direnci ile elektrot ve akım toplayıcı arasındaki temas dirençlerinin toplamı olan bileşik direnci (R_s); ii) yarım dairenin çapı ise elektrotun elektriksel iletkenliği ve yük transfer direncini (R_{ct}) göstermektedir (Gong vd., 2015). Buna göre, Şekil 4.20a’da gösterilen NORIT temelli elektrotlar için R_s değeri $33,56 \pm 0,4 \Omega$ ve R_{ct} değeri $5,98 \pm 0,4 \Omega$ iken; Şekil 4.20b’de gösterilen ÇK-AC temelli elektrotlar için R_s

değeri $35,39 \pm 0,3 \, \Omega$ ve R_{ct} değeri $10,49 \pm 0,4 \, \Omega$ olarak belirlenmiştir. Buna göre ÇK-AC temelli elektrotlar bileşik direnç açısından NORIT temelli elektrotlara oldukça benzer iken, daha düşük elektriksel iletkenlik ve daha yüksek yük transfer direnci göstermektedir. Bu sonuçlar neticesinde ÇK-AC temelli elektrotların daha düşük kapasitif performansa sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.20 a) NORIT temelli elektrotlar, b) ÇK-AC temelli elektrotlar için örnek devre kullanılarak gerçekleştirilen modelleme eğrileri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında atık biyokütlelerden kimyasal aktivasyon tekniği ile sentezlenen biyokütle temelli aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Biyokütle temelli aktif karbonların hali hazırda süperkapasitörlerde kullanılan ticari aktif karbon olan NORIT A SUPRA ile kıyaslanarak büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak NORIT kullanılarak hazırlanan elektrotların elektrokimyasal özellikleri ve optimum elektrot bileşimi ile bu elektrotlar kullanılarak CR2032 kapları arasında basit bir şekilde fabrike edilen süperkapasitörlerin optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Biyokütle temelli aktif karbonlardan optimum bileşimde hazırlanan elektrotlar hem üç elektrotlu sistem hem de CR2032 kapları içerisinde fabrike edilen sistem de optimum koşullarda CV, GCD ve EIS analizlerine tabi tutulmuştur.

NORIT ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları neticesinde üç elektrotlu sistemde optimum elektrot kütlesinin 0,0007 gram ile 0,0005 gram arasında değiştiği, Kolombik verime bağlı olarak optimum çalışma potansiyel aralığının düşük akım yoğunluklarında 0,3-0,7V arasında olduğu, yüksek akım yoğunluklarında ise 0,5-0,8V arasında olduğu belirlenmiştir. CR2032 kapları içerisinde fabrike edilen süperkapasitörler için ise optimum elektrot kalınlığının 0,60 mm olduğu ve optimum çalışma potansiyel aralığının 0,7-0,9V aralığında olduğu ortaya konmuştur. Optimum elektrot bileşimi ise her iki sistem için de AC:CB:PVDF kütlece oranları 80:15:05 olacak şekilde belirlenmiştir.

Optimizasyon sonucu belirlenen koşullarda biyokütle temelli aktif karbonlardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- i. Biyokütle temelli aktif karbonlar hem üç elektrotlu hem de CR2032 sisteminde ticari aktif karbona çok yakın spesifik kapasitans değerlerine ulaşabilmiştir.
- ii. ESR değerleri açısından bakıldığında CR2032 sistemi için biyokütle temelli aktif karbonların ticari aktif karbona kıyasla hemen hemen 2 kat fazla değerler sergilediği ancak bu değer 10,3 mV olup, 900 mV çalışma potansiyelinin yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu düşünülmektedir.
- iii. EIS analizleri sonucunda her iki aktif karbonunda yaklaşık olarak aynı bileşik direnca sahip olduğu ancak biyokütle temelli aktif karbonların NORIT'e göre daha düşük elektriksel iletkenliğe ve daha yüksek yük transfer direncine sahip olduğu ortaya konmuştur.

Biyokütle temelli aktif karbon ve ticari aktif karbon arasında görülen bu farkın temel olarak yüzey alanları arasındaki fark ve yüzey kimyasının farklılığından kaynaklandığı açıktır. Zira NORIT A SUPRA 1700 m²/g yüzey alanına sahip iken tez kapsamında çam kozalağından sentezlenen aktif karbonlar 1267 m²/g yüzey alanı sahiptir.

Sonuç olarak çam kozalağından elde edilen aktif karbonlar kullanılarak hazırlanan elektrotların bu hali ile bile toplam kapasitif performans açısından süperkapasitör uygulamalarında kullanılabileceği belirlenmiştir. Daha yüksek spesifik kapasitans ve/veya kapasitif performans verilerine ulaşabilmek için farklı biyokütle tiplerinin, farklı deneysel şartların ve biyokütlenin termal dönüşümünde farklı yaklaşımların kullanılmasının gerektiği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Alkhalaf, S., Ranaweera, C. K., Kahol, P. K., Siam, K., Adhikari, H., Mishra, S. R., Peroz, F., Gupta, B.K., Ramasamy, K. & Gupta, R. K. (2017). Electrochemical energy storage performance of electrospun CoMn₂O₄nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.005>
- Andreas, H. A., & Conway, B. E. (2006). Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs. *Electrochimica Acta*, 51(28), 6510–6520. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2006.04.045>
- Balasubramaniam, S., Mohanty, A., Kannan Balasingam, S., Kim, S. J., Ramadoss, A., & Saravanakumar, B. (2020). Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapatteries. *Nano-Micro Letters*, 12, 85. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0413-7>
- Banerjee, S., De, B., Sinha, P., Cherusseri, J., & Kar, K. K. (2020). Applications of supercapacitors. In *Springer Series in Materials Science* (Vol. 300, pp. 341–350). https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_13
- Bello, A., Manyala, N., Barzegar, F., Khaleed, A. A., Momodu, D. Y., & Dangbegnon, J. K. (2016). Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *RSC Advances*, 6, 1800–1809. <https://doi.org/10.1039/c5ra21708c>
- Boota, M., Paranthaman, M. P., Naskar, A. K., Li, Y., Akato, K., & Gogotsi, Y. (2015). Waste tire derived carbon-polymer composite paper as pseudocapacitive electrode with long cycle life. *ChemSusChem*, 8(21), 3576–3581. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500866>
- Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D., Presser, V., & Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chemical Reviews*, 120(14), 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C00170>
- Ganesh, V., Pitchumani, S., & Lakshminarayanan, V. (2006). New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. *Journal of Power Sources*, 158(2 SPEC. ISS.), 1523–1532. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.090>
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., & Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(5), 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.10.004>
- 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>
- Han, Y., Shen, N., Zhang, S., Li, D., & Li, X. (2017). Fish gill-derived activated carbon for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 636–642. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.10.013>
- Hu, L., Choi, J. W., Yang, Y., Jeong, S., La Mantia, F., Cui, L. F., & Cui, Y. (2009).

- Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(51), 21490–21494. <https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106>
- Ito, E., Mozia, S., Okuda, M., Nakano, T., Toyoda, M., & Inagaki, M. (2007). Nanoporous carbons from cypress II . Application to electric double layer capacitors. *New Carbon Materials*, 22(4), 321–326. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(08\)60003-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(08)60003-7)
- Ji, L., Meduri, P., Agubra, V., Xiao, X., & Alcoutlabi, M. (2016). Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 6(16), 1502159. <https://doi.org/10.1002/AENM.201502159>
- Jiang, D. E., & Wu, J. (2013). Microscopic Insights into the Electrochemical Behavior of Nonaqueous Electrolytes in Electric Double-Layer Capacitors. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(8), 1260–1267. <https://doi.org/10.1021/JZ4002967>
- Karade, S. S., Agarwal, A., Pandit, B., Motghare, R. V., Pande, S. A., & Sankapal, B. R. (2019). First report on solution processed α -Ce₂S₃ rectangular microrods: An efficient energy storage supercapacitive electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.076>
- Karthikeyan, K., Amaresh, S., Lee, S. N., Sun, X., Aravindan, V., Lee, Y. G., & Lee, Y. S. (2014). Construction of high-energy-density supercapacitors from pine-cone-derived high-surface-area carbons. *ChemSusChem*, 7(5), 1435–1442. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301262>
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730–2731. <https://doi.org/10.1021/ja7106178>
- Lekakou, C., Moudam, O., Markoulidis, F., Andrews, T., Watts, J. F., & Reed, G. T. (2011). Carbon-based fibrous EDLC capacitors and supercapacitors. *Journal of Nanotechnology*, 409382. <https://doi.org/10.1155/2011/409382>
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlaříková, M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage*, 17, 224–227. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2018.03.012>
- Liu, P. I., Chung, L. C., Ho, C. H., Shao, H., Liang, T. M., Chang, M. C., Ma, M.C. & Horng, R. Y. (2016). Comparative insight into the capacitive deionization behavior of the activated carbon electrodes by two electrochemical techniques. *Desalination*, 379, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.10.008>
- Martinović, S., Vlahović, M., Ponomaryova, E., Ryzhkov, I. V., Jovanović, M., Bušatlic, I., Husovic, T.V. & Stević, Z. (2017). Electrochemical behavior of supercapacitor electrodes based on activated carbon and fly ash. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(8), 7287–7299. <https://doi.org/10.20964/2017.08.63>
- Mishra, N., Shinde, S., Vishwakarma, R., Kadam, S., Sharon, M., & Sharon, M. (2013). MWCNTs synthesized from waste polypropylene plastics and its application in super-capacitors. *AIP Conference Proceedings*, 1538, 228–236. <https://doi.org/10.1063/1.4810063>

- Obreja, V. V. N. (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 40(7), 2596–2605. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.09.044>
- Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., & Jose, R. (2019). Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *Nanoscale Advances*, 1(10), 3807–3835. <https://doi.org/10.1039/C9NA00374F>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Pina, A., Amaya, A., Marcuzzo, J., Rodrigues, A., Baldan, M., Tancredi, N., & Cuña, A. (2018). Supercapacitor Electrode Based on Activated Carbon Wool Felt. *Journal of Carbon Research*, 4(2), 24. <https://doi.org/10.3390/c4020024>
- Piñeiro-Prado, I., Salinas-Torres, D., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2016). Design of Activated Carbon/Activated Carbon Asymmetric Capacitors. *Frontiers in Materials*, 3(March), 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00016>
- Qian, W., Sun, F., Xu, Y., Qiu, L., Liu, C., Wang, S., & Yan, F. (2014). Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors. *Energy and Environmental Science*, 7(1), 379–386. <https://doi.org/10.1039/c3ee43111h>
- Rose, M., Korenblit, Y., Kockrick, E., Borchardt, L., Oschatz, M., Kaskel, S., & Yushin, G. (2011). Hierarchical micro- and mesoporous carbide-derived carbon as a high-performance electrode material in supercapacitors. *Small*, 7(8), 1108–1117. <https://doi.org/10.1002/smll.201001898>
- Ruiz, V., Blanco, C., Raymundo-Piñero, E., Khomenko, V., Béguin, F., & Santamaría, R. (2007). Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 52(15), 4969–4973. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.071>
- Sarkar, A., & Gopal Khan, G. (2018). Synthesis of BiFeO₃ nanoparticle anchored TiO₂-BiFeO₃ nano-heterostructure and exploring its different electrochemical aspects as electrode. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 10177–10184. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.016>
- Stoller, M. D., & Ruoff, R. S. (2010). Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science*, 3, 1294–1301.
- Subramanian, V., Luo, C., Stephan, A. M., Nahm, K. S., Thomas, S., & Wei, B. (2007). Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7527–7531. <https://doi.org/10.1021/jp067009t>
- Taberna, P. L., Chevallier, G., Simon, P., Plée, D., & Aubert, T. (2006). Activated carbon-carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*, 41(3), 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.09.029>
- Wan, C., Yuan, L., & Shen, H. (2014). Effects of Electrode Mass-loading on the Electrochemical Properties of Porous MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 4024–4038.

- Wang, H., Xu, Z., Kohandehghan, A., Li, Z., Cui, K., Tan, X., Stephenson, T.J., Kingondy, C.K., Holt, C.M.B, Olsen, B.C., Tak, J.K, Harfield, D., Anyia, A.O., & Mitlin, D. (2013). Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy. *ACS Nano*, 7(6), 5131–5141. <https://doi.org/10.1021/nn400731g>
- Wei, L., & Yushin, G. (2012). Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy*, 1, 552–565. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.002>
- Yumak, Tugrul, Bragg, D., & Sabolsky, E. M. (2019). Effect of synthesis methods on the surface and electrochemical characteristics of metal oxide/activated carbon composites for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 469, 983–993. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.079>
- Yumak, Tuğrul, Yumak, S., & Karabulut, A. (2021). Surface and chemical characteristics of platinum modified activated carbon electrodes and their electrochemical performance. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(5), 1488–1503. <https://doi.org/10.3906/kim-2103-14>
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 38(29), 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., & Ruoff, R. S. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332(6037), 1537–1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serap YUMAK

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ege Lisesi, 2011

Lisans : Ankara Üniversitesi, 2016

Yüksek Lisans : Sinop Üniversitesi, 2022

Yayın Listesi :

Tuğrul Yumak, **Serap Yumak**, Abdulkerim Karabulut (2021). Surface and chemical characteristics of Platinum modified activated carbon electrodes and their electrochemical performance. Turkish Journal of Chemistry, 45, 1488-1503. doi: 10.3906/kim-2103-14

Yumak Serap, Şekerli Deniz, Özşanlı Mehmet Ali, Karabulut Abdulkerim, Yumak Tuğrul (2019). Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Test Tekniklerinin Karşılaştırılması (TR) - Comparison of The Electrochemical Testing Methods of Supercapacitors (EN). 8. Uluslararası Meslek Yüksekokulları Sempozyumu (UMYOS 2019) (Sözlü Sunum-Tam Metin)

Şekerli Deniz, **Yumak Serap**, Özşanlı Mehmet Ali, Karabulut Abdulkerim, Yumak Tuğrul (2019). Atık Biyokütlelerden Yüksek Alanına Sahip Aktif Karbon Üretimi (Tr) - Production of Activated Carbon With High Surface Area From Waste Biomass (En). 8.

Uluslararası Meslek Yüksekokulları Sempozyumu (UMYOS 2019) (Sözlü Sunum-Tam Metin)

Serap Yumak, Tuğrul Yumak, Mehmet Ali Özşanlı, Deniz Şekerli, Abdulkerim Karabulut (2020). Electrochemical Properties of Hazelnut Shell-Based Activated Carbons Obtained via Oxidative Thermo-Stabilization And Chemical Activation. 3rd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials (PCFM 2020) 22-24 Eylül 2020 Malatya (Sözlü Sunum)

Serap Yumak, Tuğrul Yumak, Mehmet Ali Özşanlı, Deniz Şekerli, Abdulkerim Karabulut (2020). Electrochemical properties of air-stabilized hazelnut shell-based activated carbon in supercapacitor applications. Virtual Conference on Chemistry and its Applications (VCCA-2020) 1-31 Ağustos 2020 (Sözlü Sunum).

Mehmet Ali Özşanlı, **Serap Yumak**, Deniz Şekerli, Abdulkerim Karabulut, Tuğrul Yumak (2020). Electrochemical Properties of H₃PO₄-activated Lignin-based Activated Carbon. Virtual Conference on Chemistry and its Applications (VCCA-2020) 1-31 Ağustos 2020 (Sözlü Sunum).