

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BİYOKÜTLEDEN ÜRETİLEN AZOT, KÜKÜRT VE FOSFOR KATKILI  
AKTİF KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSI**

**Süheyla TEKİN**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2021**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BİYOKÜTLEDEN ÜRETİLEN AZOT, KÜKÜRT VE FOSFOR KATKILI AKTİF KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSI

Süheyla TEKİN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Elektrik enerjisi depolama cihazları arasında süperkapasitörler yüksek güç kapasiteleri ve mükemmel döngü kararlılıkları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesinin hem yüksek erişilebilir spesifik yüzey alanı, hem de iyonların/elektronların yüksek aktarım verimliliğine sahip olması gerektiğine inanılmaktadır. Bu yüzden karbon malzemeler gelişmiş gözenek boyut dağılımı, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek kimyasal kararlılığı ve yüksek elektrokimyasal performansı nedeniyle en umut verici elektrot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Son zamanlarda karbon öncüsü olarak biyokütle, ve biyokütle yan ürünlerinden elde edilen yenilenebilir karbon bazlı elektrotlar, düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilmektedirler.

Araştırmada, atık çay (biyokütle) ile önce farklı emdirme oranlarında,  $ZnCl_2$  çözeltisi ile emdirme yapılmıştır ve daha sonra karışımın farklı sıcaklıklarda inert azot atmosferi altında karbonizasyonu ve aktivasyonu yapılmıştır. Ürünler, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek büyüklüğüne sahip aktif karbon, doğrudan kullanıldığında süperkapasitörün performansı istenen düzeyde olmamıştır. Süperkapasitörün performansını iyileştirmek için, aktif karbon yüzeyine azot, kükürt ve fosfor katkılması yapılmıştır. Aktif karbonlar başlıca; BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, FTIR ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri ile karakterize edilmiştir. Süperkapasitörler ise döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) teknikleri ile elektrokimyasal performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal kapasitif performansı  $H_2SO_4$  ve KOH sulu elektrolitinde incelenmiştir. En iyi elektrokimyasal performans kütlece 1:1 oranında potasyum metabisülfid (kükürt) katkılı aktif karbondan KOH sulu elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörde bulunmuştur. Hücre 1 A/g akım yoğunluğunda 167.52 F/g elektrokimyasal kapasite sergilemiştir. Bu nedenle, ekonomik ve sürdürülebilir kükürt katkılı karbon elektrotun yüksek performanslı enerji depolama cihazlarında kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

**Şubat 2021, 100 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, azot/kükürt/fosfor katkılama, süperkapasitör

## ABSTRACT

Master Thesis

### THE SUPERCAPACITOR PERFORMANCE OF NITROGEN, SULPHUR AND PHOSPHORUS DOPED ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM BIOMASS

Süheyla TEKİN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Among electrical energy storage devices, supercapacitors are of great interest due to their high power capacity and excellent long life cycle. It is believed that an ideal electrode material of supercapacitors should include both high accessible specific surface area and high transfer efficiency of ions/electrons and so carbon materials are considered the most promising electrode material due to their improved pore size distribution, large specific surface area, high chemical stability and high electrochemical performance. Recently, renewable carbon-based electrodes derived from biomass and byproducts as carbon precursors have gained attention due to their low cost.

In the study, the waste tea (biomass) was first impregnated with  $ZnCl_2$  solution (activation agent) at different impregnation ratios and then the mixture was carbonised/activated under inert nitrogen atmosphere at different temperatures. The products were used as electrode materials in supercapacitors. The performance of the supercapacitor was not at the desired level with only activated carbon with a high surface area and suitable pore size. Nitrogen, sulfur and phosphorus were doped to the activated carbon surface to improve the performance of the supercapacitor. The activated carbons were characterised by BET surface area, pore size distribution, FTIR and scanning electron microscopy (SEM) analyses. Electrochemical performance tests of supercapacitors were performed using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge/discharge (GCD) techniques.

Electrochemical capacitive performance of the supercapacitors was studied using  $H_2SO_4$  and KOH aqueous electrolytes. The best electrochemical performance was found in the supercapacitor prepared with KOH electrolyte from the activated carbon doped with potassium metabisulphite (sulphur) at a ratio of 1:1 by mass. The supercapacitor cell exhibited 167.52 F/g electrochemical capacity at a current density of 1 A/g. Therefore, it has been proven that the economical and sustainable carbon electrode with sulphur doped can be used in high performance energy storage devices.

**February 2021, 100 pages**

**Key Words:** Activated carbon, chemical activation, nitrogen/phosphorus/sulphur doping, supercapacitor

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamın temellerini attığımız ilk günden bu yana gerek çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesinde gerekse teorik ve deneysel aşamalarında yardımlarını esirgemeyen ayrıca bir bilim insanı olarak özgün bakış açısı, hoşgörüsü, samimiyeti ve teşviki ile akademik ve insani boyutta bana kazandırdığı değerler için danışmanım Sayın Prof. Dr. Zeki Aktaş'a;

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini paylaşarak her konuda yardımcı olan samimi desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Emine Yağmur'a; zaman ayırarak fikirleri ile çalışmama yön veren Sayın Dr. Yavuz Gökçe'ye ve Sayın Öğr. Gör. Savaş Yağlıkçı'ya; deneysel çalışmalarına ışık tutan Sayın Dr. İ. Işıl Gürten İnal'a;

Deneysel çalışmam sırasında, aynı laboratuvarı paylaştığım ve her ihtiyacım olduğunda yardımını esirgemeyen sevgili S. Nilay Çabuk'a; desteği ile yanımda olan sevgili Aysima Yiğit'e;

Maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan büyük bir özveriyle bugünlere gelmemi sağlayan, sınırsız sabır ve hoşgörülerini ile her koşulda destek olan aileme; hep başarılı olmamı isteyen ve destekleyen Sayın Haluk Duman'a; her an desteğiyle yanımda hissettiğim Sayın Enes Kahraman'a; en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Süheyla TEKİN  
Ankara, Şubat 2021

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ .....	4
2.1 Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri.....	4
2.2 Kapasitörler .....	6
2.3 Süperkapasitörler.....	10
2.4 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Analizlerinde Kullanılan Yöntemler.....	14
2.5 Elektrokimyasal Kapasitörlerin Uygulama Alanları.....	15
2.5.1 Bellek yedekleme .....	15
2.5.2 Elektrikli ve hibrit elektrikli araçlar.....	15
2.5.3 Güç kalitesi .....	16
2.5.4 Pil iyileştirme .....	16
2.5.5 Taşınabilir güç kaynakları .....	16
2.5.6 Yenilenebilir enerji uygulamaları.....	16
2.6 Aktif Karbon .....	17
2.7 Biyokütle .....	20
2.8 Biyokütle Kaynaklı Karbonların Katkılanması.....	21
2.8.1 Azot katkılama .....	22
2.8.2 Kükürt katkılama .....	24
2.8.3 Fosfor katkılama .....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1 Hammaddenin Hazırlanması .....	28
3.2 Aktif Karbonun Hazırlanması .....	28
3.3 Üretilen Aktif Karbonun Katkılanması.....	31
3.3.1 Aktif karbona azot katkılama .....	31

3.3.2 Aktif karbona kükürt katkılama .....	32
3.3.3 Aktif karbona fosfor katkılama .....	33
3.4 Biyokütle ve Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu .....	34
3.4.1 Nem ve kül analizi .....	34
3.4.2 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi .....	34
3.4.3 Parçacık boyut dağılımı analizi .....	36
3.4.4 FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) analizi .....	36
3.4.5 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrum analizi .....	36
3.5 Süperkapasitör Elektrotların ve Deney Hücresinin Hazırlanması .....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	40
4.1 Çay Atığında Nem ve Kül Analizi .....	40
4.2 Aktif Karbon Üretiminde Aktivasyon Sıcaklıklarının ve Aktivasyon Kimyasal Oranlarının Karşılaştırılması .....	40
4.2.1 Aktivasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması .....	40
4.2.2 Aktivasyon kimyasal oranlarının karşılaştırılması .....	49
4.3 Aktif Karbona Azot, Kükürt ve Fosfor Katkılama .....	53
4.3.1 Azot katkılama .....	53
4.3.2 Kükürt katkılama .....	57
4.3.3 Fosfor katkılama .....	61
4.4 Aktif Karbona Isıl İşlem Uygulanması .....	65
4.5 Aktif Karbonların FTIR Analizi .....	68
4.6 Aktif Karbonların SEM Analizi .....	69
4.7 Aktif Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Performansı .....	72
4.8 Azot, Kükürt ve Fosfor Katkılı Aktif Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Performansı .....	77
4.8.1 Azot katkılı aktif karbon elektrotların elektrokimyasal performansı .....	77
4.8.2 Kükürt katkılı aktif karbon elektrotların elektrokimyasal performansı .....	79
4.8.3 Fosfor katkılı aktif karbon elektrotların elektrokimyasal performansı .....	83
4.9 Isıl İşlemin Elektrokimyasal Performansa Etkisi .....	87
4. TARTIŞMA ve SONUÇ .....	90
KAYNAKLAR .....	93
ÖZGEÇMİŞ .....	100

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	Aktif Karbon
BDAC	Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbon
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	Kapasitans
CNT	Karbon Nano Tüp
CS	Karbon Siyahı
CV	Döngüsel Voltametri
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör
EDS	Enerji Dağılım Spektrumu
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
$\epsilon_0$	Boş Alanın Elektriksel Geçirgenliği
$\epsilon_r$	Dielektrik Sabiti
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GAC	Granül Aktif Karbon
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
IHP	İç Helmholtz Düzlemi
IUPAC	Uluslararası Kimya ve Uygulamalı Kimya Birliği
NLDFT	Non Local Density Functional Theory
NMP	N-Methylpyrrolidinone
OHP	Dış Helmholtz Düzlemi
PAC	Toz Aktif Karbon
PC	Psödokapasitör
Q	Elektrik Yüğü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
U	Potansiyel Fark
WT	Çay Atığı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Farklı enerji depolama sistemlerinin Ragone grafiği.....	5
Şekil 2.2 Yüklü geleneksel bir kapasitör (Burheim 2017).....	7
Şekil 2.3 Çeşitli modellerle pozitif yüklü bir elektrotta elektrik çift tabakasının şematik gösterimi (Zhang ve Zhao 2009b).....	7
Şekil 2.4 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.5 Yüklü (solda) ve deşarj olmuş (sağda) durumları gösteren elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörün şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.6 Elektrot malzemesinin özellikleri ve kapasitörün performansı arasındaki etkileşim (Conder vd 2019).....	19
Şekil 2.7 Elektrokimyasal kapasitör için elektrot olarak BDAC kullanımı (Dubey vd. 2020).....	21
Şekil 3.1 Hammadde olarak kullanılan çay atığı.....	28
Şekil 3.2 Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık programlı ısıl işlem fırını.....	29
Şekil 3.3 Aktif karbon üretiminin aşamaları.....	30
Şekil 3.4 Ouantachrome Nova 2200 serisi volumetrik gaz adsorpsiyon cihazı.....	35
Şekil 3.5 Elektrot görünümü.....	37
Şekil 3.6 Süperkapasitör görünümü.....	38
Şekil 4.1 Çay atığından 400 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 4.2 Çay atığından 450 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.3 Çay atığından 500 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.4 Çay atığından 550 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.5 Çay atığından 600 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.6 Çay atığından farklı aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden).....	43
Şekil 4.7 Çay atığından farklı aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....	44
Şekil 4.8 Çay atığından 400 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı.....	45

Şekil 4.9 Çay atığından 450 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı.....	45
Şekil 4.10 Çay atığından 500 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı.....	46
Şekil 4.11 Çay atığından 550 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı.....	46
Şekil 4.12 Çay atığından 600 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı.....	47
Şekil 4.13 Çay atığından 450 °C’de 1:1.5 aktivasyon oranı ile üretilen aktif karbonun ve 3 saat ultrasonik banyoda bekletilen örneklerin parçacık boyut dağılımı.....	48
Şekil 4.14 Çay atığından 600 °C’de 1:1.5 aktivasyon oranı ile üretilen aktif karbonun ve 3 saat ultrasonik banyoda bekletilen örneklerin parçacık boyut dağılımı.....	48
Şekil 4.15 Çay atığından 600 °C’de 1:1.5 aktivasyon oranı ile üretilen aktif karbonun ve elekten geçirilen örneklerin parçacık boyut dağılımı .....	49
Şekil 4.16 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri.....	50
Şekil 4.17 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden).....	51
Şekil 4.18 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....	51
Şekil 4.19 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımı .....	52
Şekil 4.20 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:1 oranında CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri.....	53
Şekil 4.21 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:3 oranında CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri.....	54
Şekil 4.22 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:10 oranında CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri.....	54
Şekil 4.23 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:25 oranında CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri.....	55
Şekil 4.24 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 1:1, (b) 1:3, (c) 1:10, (d) 1:25 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden).....	55

Şekil 4.25 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 1:1, (b) 1:3, (c) 1:10, (d) 1:25 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....	56
Şekil 4.26 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında $\text{K}_2\text{SO}_4$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	57
Şekil 4.27 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	58
Şekil 4.28 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:1 oranında $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	58
Şekil 4.29 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) $\text{K}_2\text{SO}_4$ 1:0.5, (b) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1:0.5, (c) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1:1 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden).....	59
Şekil 4.30 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) $\text{K}_2\text{SO}_4$ 1:0.5, (b) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1:0.5, (c) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1:1 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....	60
Şekil 4.31 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:05 oranında $\text{KH}_2\text{PO}_4$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	61
Şekil 4.32 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:1 oranında $\text{KH}_2\text{PO}_4$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	62
Şekil 4.33 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.1 oranında $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 4.34 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 4.35 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda fosfor (P) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1:0.5, (b) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1:1, (c) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:0.1, (d) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:0.5 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden).....	63
Şekil 4.36 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda fosfor (P) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1:0.5, (b) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1:1, (c) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:0.1, (d) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:0.5 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....	64
Şekil 4.37 Çay atığından üretilen aktif karbona 700 °C’de ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 4.38 Çay atığından üretilen aktif karbona 800 °C’de ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	66

Şekil 4.39 Çay atığından üretilen aktif karbona ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 700 °C, (b) 800 °C BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden) .....	66
Şekil 4.40 Çay atığından üretilen aktif karbona ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 700 °C, (b) 800 °C NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....	67
Şekil 4.41 Orijinal aktif karbon, azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbonların FTIR analizi .....	68
Şekil 4.42 Orijinal aktif karbon ve sırasıyla azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbonların SEM analizi .....	69
Şekil 4.43 Orijinal aktif karbon örneğinin EDS analizi .....	70
Şekil 4.44 Kütlece 1:3 oranında CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (azot) katkılı aktif karbon örneğinin EDS analizi .....	71
Şekil 4.45 Kütlece 1:1 oranında K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kükürt) katkılı aktif karbon örneğinin EDS analizi .....	71
Şekil 4.46 Kütlece 1:0.5 oranında NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (fosfor) katkılı aktif karbon örneğinin EDS analizi .....	72
Şekil 4.47 Çay atığından (ZnCl <sub>2</sub> - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin farklı elektrolitler ile (a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) KOH hazırlanan elektrotların CV eğrileri, turuncu 2 mV/s, yeşil 10 mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s .....	73
Şekil 4.48 Çay atığından (ZnCl <sub>2</sub> - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin farklı elektrolitler ile (a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) KOH hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri .....	73
Şekil 4.49 Çay atığından (ZnCl <sub>2</sub> - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektroliti ile hazırlanan elektrotunun farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri .....	74
Şekil 4.50 Çay atığından (ZnCl <sub>2</sub> - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotunun farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri .....	75
Şekil 4.51 Çay atığından (ZnCl <sub>2</sub> - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörün döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi (1 A/g) .....	76
Şekil 4.52 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkılı aktif karbon örneklerinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri; turuncu 2mV/s, yeşil 10mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s .....	78
Şekil 4.53 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkılı aktif karbon örneklerinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri .....	78
Şekil 4.54 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkılı aktif karbon örneklerinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotların GCD eğrileri (1 A/g) .....	79

Şekil 4.55 Kükürt (S) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) $K_2SO_4$ 1:0.5 $H_2SO_4$ , (b) $K_2SO_4$ 1:0.5 KOH, (c) $K_2S_2O_5$ 1:1 KOH CV eğrileri; turuncu 2mV/s, yeşil 10mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s.....	80
Şekil 4.56 Kükürt (S) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) $K_2SO_4$ 1:0.5 $H_2SO_4$ , (b) $K_2SO_4$ 1:0.5 KOH, (c) $K_2S_2O_5$ 1:1 KOH Nyquist eğrileri .....	81
Şekil 4.57 Kükürt (S) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) $K_2SO_4$ 1:0.5 $H_2SO_4$ , (b) $K_2SO_4$ 1:0.5 KOH, (c) $K_2S_2O_5$ 1:0.5 KOH (d) $K_2S_2O_5$ 1:1 KOH GCD eğrileri (1 A/g) .....	82
Şekil 4.58 Kütlece 1:1 oranında $K_2S_2O_5$ katkılanması ile üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörün döngü sayısına karşılık gelen spesifik kapasitans değişimi (1 A/g) .....	83
Şekil 4.59 Fosfor (P) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) $KH_2PO_4$ 1:0.5 $H_2SO_4$ , (b) $KH_2PO_4$ 1:0.5 KOH, (c) $KH_2PO_4$ 1:1 KOH (d) $NH_4H_2PO_4$ 1:0.5 KOH CV eğrileri; turuncu 2mV/s, yeşil 10mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s .....	84
Şekil 4.60 Fosfor (P) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) $KH_2PO_4$ 1:0.5 $H_2SO_4$ , (b) $KH_2PO_4$ 1:0.5 KOH, (c) $KH_2PO_4$ 1:1 KOH (d) $NH_4H_2PO_4$ 1:0.5 KOH Nyquist eğrileri .....	85
Şekil 4.61 Fosfor (P) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) $KH_2PO_4$ 1:0.5 $H_2SO_4$ , (b) $KH_2PO_4$ 1:0.5 KOH, (c) $KH_2PO_4$ 1:1 KOH (d) $NH_4H_2PO_4$ 1:0.1 KOH (e) $NH_4H_2PO_4$ 1:0.5 KOH GCD eğrileri .....	86
Şekil 4.62 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbon örneklerinin (a) $H_2SO_4$ , (b) KOH elektrolitleri ile hazırlanan elektrotların CV eğrilerinin karşılaştırılması.....	88
Şekil 4.63 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbon örneklerinin (a) $H_2SO_4$ , (b) KOH elektrolitleri ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması.....	88
Şekil 4.64 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbon örneklerinin (a) $H_2SO_4$ , (b) KOH elektrolitleri ile hazırlanan elektrotların GCD eğrilerinin karşılaştırılması (1 A/g) .....	89

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Süperkapasitör, elektrostatik kapasitör ve pillerin farklı yönlerden karşılaştırılması (Kurzweil 2015).....	6
Çizelge 2.2 Süperkapasitörlerin avantaj ve dezavantajları .....	12
Çizelge 2.3 Farklı biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonlar ve maksimum kapasitans (Cs) değerleri .....	22
Çizelge 3.1 Çay atığından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında aktif karbon üretimi .....	30
Çizelge 3.2 Çay atığından farklı $ZnCl_2$ miktarlarında aktif karbon üretimi .....	31
Çizelge 3.3 Aktif karbona azot katkılama için uygulanan koşullar .....	32
Çizelge 3.4 Aktif karbona kükürt katkılama için uygulanan koşullar .....	33
Çizelge 3.5 Aktif karbona fosfor katkılaması için uygulanan koşullar.....	33
Çizelge 4.1 Çay atığından farklı aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin analiz sonuçları .....	44
Çizelge 4.2 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları.....	52
Çizelge 4.3 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda $CH_4N_2O$ (üre) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları .....	57
Çizelge 4.4 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda $K_2SO_4$ ve $K_2S_2O_5$ katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları .....	60
Çizelge 4.5 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda $KH_2PO_4$ ve $NH_4H_2PO_4$ katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları.....	64
Çizelge 4.6 Çay atığından üretilen aktif karbona ikinci ısıl işlem uygulanarak üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları .....	67
Çizelge 4.7 Çay atığından ( $ZnCl_2$ - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbondan $H_2SO_4$ ve KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri .....	76
Çizelge 4.8 Ultrasonik ve eleme işlemlerine tabi tutulan aktif karbondan hazırlanan süperkapasitörlerin spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.....	77
Çizelge 4.9 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.....	79
Çizelge 4.10 Kükürt (S) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri .....	82

Çizelge 4.11 Fosfor (P) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri .....	87
Çizelge 4.12 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbondan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri .....	89



## 1. GİRİŞ

İklim değişikliği ve fosil yakıtların sınırlı kullanılabilirliği dünya ekonomisini ve ekolojiyi büyük ölçüde etkilemektedir. Taşınabilir elektronik cihazların hızla büyüyen piyasası ve hibrit elektrikli araçların geliştirilmesi ile birlikte, çevre dostu yüksek enerji kaynakları için giderek artan bir talep oluşmaktadır (Zhang vd. 2009a). Yenilenebilir enerji üretimi, enerji dönüşümü ve depolanması üzerine yapılan çalışmalar en önemli araştırma konuları olmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar piller, kapasitörler, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi enerji dönüşüm ve depolama araçları üzerine yoğunlaşmışlardır.

Süperkapasitörler son yıllarda dikkatleri üzerine çeken enerji depolama araçlarının önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj kararlılığı, uzun çevrim ömrü, uygun boyut/ağırlık, çevre dostu ve düşük maliyet gibi benzersiz özelliklerinden dolayı elektrik enerjisinin depolanması için en cazip araçlardan biri olmaktadır (Simon vd. 2014). Süperkapasitörler iletişim ekipmanlarında, taşınabilir güç sistemlerinde, bazı hibrit araçlarda ve elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Süperkapasitörün performansını belirleyen ana faktör olan elektrot malzemeleri; akım toplayıcılar, ayırıcı ve elektrolitden oluşmaktadır (Wang vd. 2017). Enerji depolama mekanizmalarına dayanan iki tür süperkapasitör vardır; elektrokimyasal çift tabaka kapasitör (EDLC) ve psödokapasitördür (PC). EDLC’de enerji depolaması esas olarak, elektrot/elektrolit arayüzünde oluşturulmuş olan elektrikli çift tabakada birikim oluşması ile elektrostatik çekime dayanmaktadır (Gao vd. 2014). EDLC’deki kapasitans çoğunlukla gözenekli elektrotlarda iyon depolamasından gelirken, psödokapasitans elektrolitlerdeki hızlı geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarından gelmektedir (Wang vd. 2012).

Gözenekli karbon malzemeler yüksek yüzey alanına, geliştirilmiş gözenek boyut dağılımına sahip ve toksik özeliği olmadığı için elektrot olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen ve bunların kompozitleri elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon malzemeler, karbon nanotüpler ve grafene göre daha düşük maliyeti nedeniyle daha yüksek pazar

potansiyeline sahip olabilmektedir (Cao vd. 2016). Bu yüzden aktif karbon elektrotları bu çalışma kapsamında düşük maliyetli biyokütle temelli malzemelerden elde edilmektedir.

Son yıllarda karbon öncülleri olarak biyokütle, bitkilerin bol miktarda bulunması, yeniden üretilbilir olması ve düşük maliyetli olması nedeniyle çok dikkat çekmektedir (Wei vd. 2012, Abioye vd. 2015). Aktif karbon üretmek için, mısır sapı, pirinç kabuğu, atık çay, yerfıstığı kabukları, patates, şeker kamışı, kayısı kabukları, bambular, muz lifleri ve deniz yosunları gibi biyokütleler incelenmiştir ve bu çalışma kapsamında biyokütle malzemesi olarak çay atığı kullanılmıştır.

Süperkapasitör elektrotu olarak aktif karbonların kullanımı 400 F/g değerine kadar yüksek bir spesifik kapasite sonucunu vermektedir. Bu kapasite, gözenekli yapıdan ve özellikle bu gözenekli yapının homojenliğinden etkilenmektedir. Üstelik yüzey kimyası, aktif karbonların elektrokimyasal özelliklerinde çok önemli bir rol oynamaktadır (Elmouwahidi vd. 2017).

Yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek büyüklüğüne sahip aktif karbon doğrudan kullanıldığında süperkapasitörün performansı istenen düzeyde olmamaktadır. Süperkapasitörün performansını iyileştirmek için, aktif karbon yüzeyine farklı heteroatom katkılama veya yüzey modifikasyonları yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında katkı maddesi olarak azot, kükürt ve fosfor kaynaklı kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Azot katkılama için üre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) kimyasalı kullanılmıştır. Azotlu fonksiyonel gruplar yüzeye bazik karakter vererek, asidik moleküllerin adsorpsiyonunu ve karbonun anyon değişim karakterini arttırmaktadır. Ayrıca katalitik aktiviteyi ve redoks tepkimelerle psödokapasitör özelliğini arttırmaktadır (Matzner ve Boehm 1998, Hulicova-Jurcakova vd. 2009). Kükürt katkılama için potasyum sülfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ve potasyum metabisülfid ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Fosfor katkılama ise monopotasyum fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ve amonyum dihidrojen fosfat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) kimyasalları ile gerçekleştirilmiştir. Bu heteroatomlar yüzey ıslatılabilirliğini iyileştirmeyi, yük transfer

direncini azaltmayı ve karbon matrisinin elektronik iletkenliğini artırmayı içermektedir. Ayrıca kükürt (S) katkılama, karbon yüzeyine daha etkili bir ıslanabilirlik sağlar ve elektrokimyasal tersinir reaksiyon nedeniyle bir faradaik kapasitans sağlamaktadır (Gopalakrishnan vd. 2020a).

Biyokütle malzemesi olarak kullanılan çay atığından çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) aktivasyon aracı ile farklı aktivasyon kimyasalı oranlarında ve sıcaklık değerlerinde aktif karbonlar üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların performansları incelenmiştir ve en uygun şartlardaki aktif karbona 800 °C sıcaklık değerinde azot, kükürt ve fosfor katkılaması gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların performansları; BET yöntemine (Brunauer–Emmett–Teller theory) göre spesifik yüzey alanı, BJH (Barrett, Joyner, Halenda) ve NLDFT (Non Local Density Functional Theory) yöntemlerine göre gözenek boyut dağılımları, parçacık boyut dağılımı analizi, FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri kullanılarak incelenmiştir.

Aktif karbonlardan uygun koşullarda hazırlanan süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performans testleri; döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

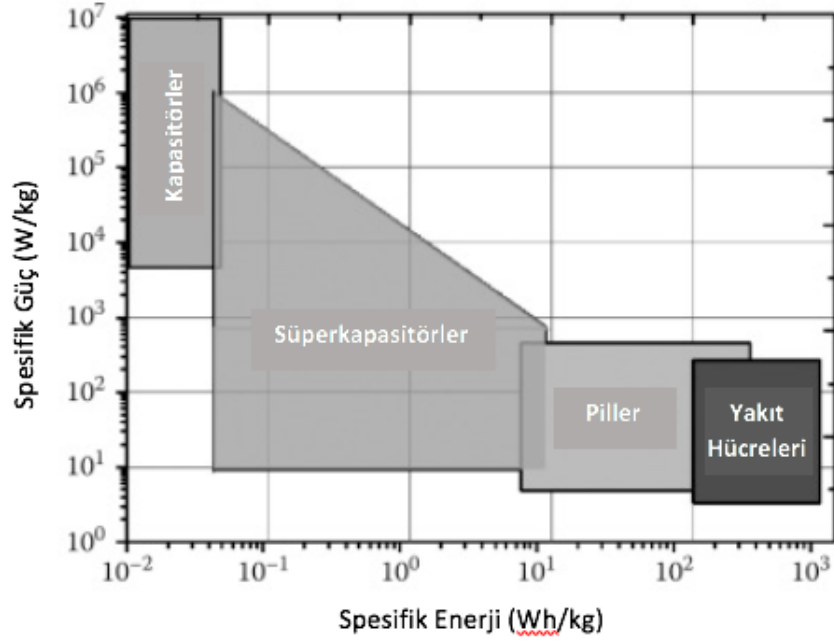
## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri

Enerji, bilim ve teknolojinin gelişmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Değişen iklim koşulları fosil yakıtların tükenmesi ve enerji kaynaklarının dengesiz dağılımı, dünya çapında sürekli artan enerji taleplerini karşılamak için alternatif, yenilenebilir kaynakları tercih etmeyi gerektirmektedir. Bu tür geçişli enerji paradigmasıyla başa çıkabilmek için yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla uygun maliyetli, verimli ve güvenilir enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi ve gerçekleştirilmesi kaçınılmaz olmuştur (Scibioh ve Viswanathan 2020).

Kömür, doğalgaz ve petrolden oluşan fosil yakıtlar esas olarak hidrokarbonlardan oluşmaktadır ve hızlı bir şekilde tüketilmektedir (Chauhan ve Saini 2014, Bhattacharya vd. 2016). Bununla birlikte, aşırı kullanımları küresel ısınmadan sorumlu olan çeşitli zararlı gazların salınmasına neden olmuştur (Aliyu vd. 2018) ve bu nedenle temiz ve yeşil bir gelecek için alternatif enerji kaynaklarına gereksinim vardır. Enerji depolama ve dönüştürme, dünyanın sürdürülebilir kalkınmasına ulaşmada hayati bir rol oynamaktadır (Mahlia vd. 2014).

Genel olarak, elektrik enerjisi depolama sistemleri kullanılan enerji biçimine göre mekanik, termal (ısı), kimyasal, elektrokimyasal sistemler olarak sınıflandırılmaktadır (Scibioh ve Viswanathan 2020). Önemli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği olarak bilinen güç ve enerji yoğunluğunun bir grafiği Şekil 2.1'de gösterilmektedir ve bu grafikte en fazla bölgeyi süperkapasitörler kapsamaktadır (Viswanathan 2017).



Şekil 2.1 Farklı enerji depolama sistemlerinin Ragone grafiği

Bugüne kadar yakıt hücresi, pil, süperkapasitör, kapasitör gibi çeşitli enerji depolama ve dönüştürme cihazları geliştirilmiştir. Bunlar arasında piller ve süperkapasitörler, en uygun elektrokimyasal enerji depolama cihazları olarak bulunmuştur. Her iki cihaz da farklı şarj depolama mekanizmalarına göre çalışmaktadır. Pillerin şarj depolama mekanizması kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini (Nitta vd. 2015), süperkapasitörler ise elektrolit iyonlarının aktif bir elektrot yüzeyi üzerinde adsorpsiyonunu içermektedir (Scrosati 2000, Sundriyal vd. 2018). Elektrokimyasal performans açısından, piller yüksek enerji yoğunluğuna, ancak düşük güç yoğunluğunun yanı sıra kısa ömür ve düşük çevrim ömrüne sahiptir. Bu durum şarj etme ve boşaltma işlemleri sırasında elektrotta meydana gelen fizyokimyasal değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Piller aynı zamanda insan güvenliği için risk oluşturmaktadır ve çevre için de ciddi bir endişe kaynağıdır (Lin vd. 2018, Shrivastav vd. 2019). Ayrıca, süperkapasitörler pillere kıyasla yüksek güç yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne ve daha kısa şarj süresine sahiptir. Ancak pillere kıyasla orta düzeyde enerji yoğunluğuna sahiptirler (Yu vd. 2011). Süperkapasitörler, yüksek güç performansının gerekli olduğu yerlerde üstün bir depolama cihazı olarak

kullanılabilmektedir. Bu enerji depolama sistemleri taşınabilir cihazlar, ulaşım araçları ve sabit enerji kaynakları gibi birçok uygulamaya sahiptir (Chen vd. 2009).

Enerji depolama sistemlerinden süperkapasitör, elektrostatik kapasitör ve pillerin karşılaştırması Çizelge 2.1’de özetlenmektedir. Çizelge 2.1 incelendiği zaman süperkapasitörler elektrostatik kapasitörlerden daha fazla enerji yoğunluğuna sahipken, pillerden daha az enerji yoğunluğuna sahiptir, ancak pillere göre güç yoğunlukları çok yüksektir.

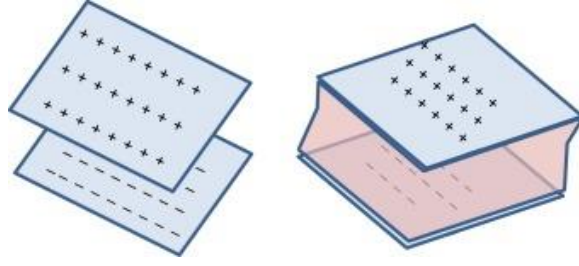
Çizelge 2.1 Süperkapasitör, elektrostatik kapasitör ve pillerin farklı yönlerden karşılaştırılması (Kurzweil 2015)

	<b>Süperkapasitör</b>	<b>Elektrostatik Kapasitör</b>	<b>Pil</b>
Güç yoğunluğu (W/kg)	1000	>10000	50-200
Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	1-10	<0.1	10-100
Şarj süresi	0.3-30 s	$10^{-6}$ - $10^{-3}$ s	1-5 h
Deşarj süresi	0.3-30 s	$10^{-6}$ - $10^{-3}$ s	0.3-3 h
Şarj-deşarj verimliliği	0.85-0.98	1	0.7-0.85
Döngü sayısı	>100000	>500000	500-2000

## 2.2 Kapasitörler

Kapasitörlerin yaygın türleri elektrostatik kapasitörler, elektrolitik kapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörlerdir (Beguin ve Frackowiak 2013).

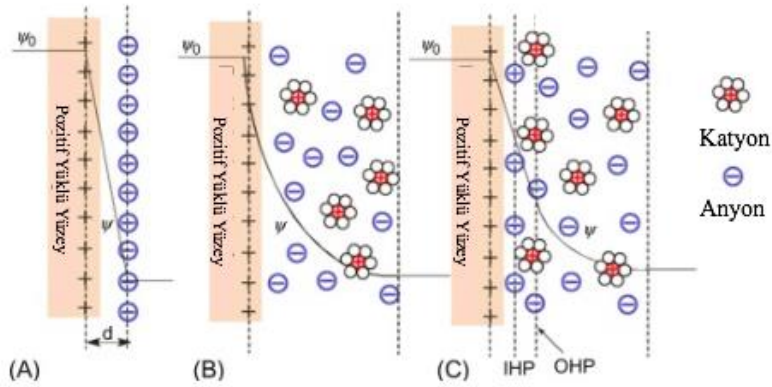
Elektrostatik kapasitörler, iki iletken paralel elektrottan (pozitif-negatif) ve aralarındaki yalıtkan (dielektrik) malzemedен oluşmaktadır (Şekil 2.2). Kapasitöre potansiyel fark (gerilim) uygulandığında, zıt kutuplu elektrotların yüzeyinde yükler birikir ve böylece bir elektrik alanı oluşmaktadır. Bu şekilde kapasitörün enerji depolaması sağlanmaktadır (Halper ve Ellenbogen 2006).



Şekil 2.2 Yüklü geleneksel bir kapasitör (Burheim 2017)

Elektrolitik kapasitörlerde dielektrik ve elektrot arasında iletken olarak elektrolit kullanılmaktadır. Elektrostatik kapasitörlere kıyasla 10 kat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler.

Elektrokimyasal kapasitörlerde yük depolama mekanizması, elektrot/elektrolit ara yüzünde oluşan EDL'nin (elektrokimyasal çift tabaka) yüklenmesidir (Béguin vd. 2014). Helmholtz tarafından önerilen ilk EDL modeli, bu yüklü yüzeyde iyonların basit bir organizasyonunu ve ardından elektrotta olan mesafeyle birlikte doğrusal bir potansiyel düşüşü varsayımıştır (Şekil 2.3). Daha sonra Gouy-Chapman, doğrusal olmayan potansiyel düşüşü ve elektrotun yakınında bulunan çözücüyle dağınık tabaka denilen bir konsept önermiştir. Son olarak, Stern ve daha sonra Graham önceki kavramları birleştirerek bugün yaygın olarak kabul gören modeli türetmiştir.



Şekil 2.3 Çeşitli modellerle pozitif yüklü bir elektrotta elektrik çift tabakasının şematik gösterimi (Zhang ve Zhao 2009b)

(A) Helmholtz, (B) Gouy-Chapman ve (C) Stern modelleri, iç Helmholtz düzlemi (IHP) ve dış Helmholtz düzlemi (OHP)

Arayüzün kapasitansı (C), elektrik yükü (Q) ile her bir elektrot arasındaki potansiyel farkın ( $\Delta V$ ) oranı olarak hesaplanmakta ve Farad (F) olarak ölçülmektedir.

$$C=Q/\Delta V \quad (2.1)$$

Kapasitans, elektrokimyasal olarak erişilebilir yüzey alanı A ( $m^2$ ), boş alanın elektriksel geçirgenliği (vakum)  $\epsilon_0$  ve dielektrik sabiti  $\epsilon_r$  ile doğru orantılıdır ve çift tabakanın kalınlığıyla d (m) ters orantılıdır (Béguin vd. 2014).

$$C=(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A)/d \quad (2.2)$$

Bu nedenle, C'deki artış genellikle elektrot malzemesinin elektrokimyasal olarak erişilebilir yüzey alanının geliştirilmesi ile orantılıdır. Kapasitans artışı spesifik yüzey alanının yanı sıra gözenek boyutuna/çapına, yüzey işlevlerine ve kullanılan elektrolit tipine de bağlıdır.

Elektrotun kapasitansı, kinetiği (döngüsel voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi) veya termodinamiği (galvanostatik ve/veya potansiyostatik döngü) değerlendiren elektrokimyasal teknikler kullanılarak belirlenmektedir (Kowal vd. 2011, García-Cruz vd. 2016). Kapasitans başlangıç değerinin % 20'sine düştüğünde veya iç direnç % 100 arttığında kapasitörün ömrünün sonuna ulaştığı yaygın olarak kabul edilmektedir (Azaïs vd. 2007).

Ayrıca, iki elektrotlu hücre seri bağlı iki kapasitörden oluştuğundan, son kapasitans iki ayrı elektrot kapasitansının toplamıdır ve bu nedenle tek bir elektrotunkinden iki kat daha düşüktür.

$$1/C=1/C_++1/C_- \quad (2.3)$$

Sonuç olarak, nihai gravimetrik kapasitans (F/g), tek tek elektrotlarınkinden dört kat daha düşüktür (Conder vd 2019).

Bu tez kapsamında aktif karbondan hazırlanan süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu simetrik iki elektrotlu test sistemi kullanılarak GCD analiz verileri ile hesaplanmıştır.

$$C_{\text{hücre}} = \frac{i \times t_d}{m_{\text{ac}} \times \Delta V} \quad (2.4)$$

$$C_{\text{elektrot}} = 4 \frac{i \times t_d}{m_{\text{ac}} \times \Delta V} \quad (2.5)$$

$C_{\text{hücre}}$ : hücrenin spesifik kapasitansı (F/g)

$C_{\text{elektrot}}$ : elektrotun spesifik kapasitansı (F/g)

$i$ : akım (A/g)

$\Delta V$ : potansiyel fark (V)

$t_d$ : deşarj süresi (s)

$m_{\text{ac}}$ : bir elektrotun yüzeyindeki aktif madde kütlesi (g)

Kapasitans, kapasitör değerlendirmesinde en önemli parametrelerden biri olmasına rağmen, enerji yoğunluğu (Wh/kg) uygulamalar için daha kullanışlı bir parametredir (Chae ve Chen 2012, Naoi vd. 2013, Abbas vd. 2016).

$$E = \frac{1}{2} C_{\text{hücre}} \Delta V^2 \frac{1}{3.6} \quad (2.5)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} 3600 \quad (2.6)$$

$E$ : Enerji yoğunluğu (Wh/kg)

$P$ : Güç yoğunluğu (W/kg)

### 2.3 Süperkapasitörler

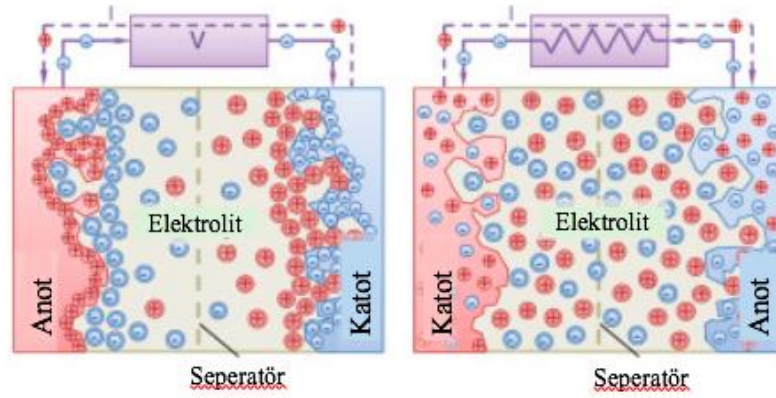
Süperkapasitörler günümüzde dikkatleri üzerine çeken enerji depolama sistemlerinin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Süperkapasitörün performansını belirleyen ana faktör olan elektrot malzemeleri; akım toplayıcılar, ayırıcı ve elektrolitden oluşmaktadır (Wang vd. 2017).

Süperkapasitörler geleneksel olarak iki kategoriye ayrılır; faradaik olmayan elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLC) ve yük depolamanın elektrokimyasal redoks mekanizmasına dayandığı faradaik olan psödokapasitörlerdir (PC). Süperkapasitörlerin elektrot malzemesi ve enerji depolama şekline göre sınıflandırılması Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

En klasik sistem olan EDLC’lerde enerji depolama mekanizması, elektrot/elektrolit arayüzünde çift tabaka şeklinde yük birikimine dayanmaktadır. EDLC için şematik bir diyagram Şekil 2.5’de gösterilmektedir (Scibioh ve Viswanathan 2020).



Şekil 2.5 Yüklü (solda) ve deşarj olmuş (sağda) durumları gösteren elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörün şematik gösterimi

Elektrot yüzey alanı (SSA), kapasitans (C), frekansa bağlı impedans tepkisi (eşdeğer seri direnç) ve döngüsel voltametri (CV) eğrilerinin şekli, EDLC performansının temel ölçüleridir. EDLC'lerin çalışmasının altında yatan enerji depolama mekanizması göz önüne alındığında, tüm bu ölçümler elektrot malzemesinin, morfolojisinin ve fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra elektrolitin işlevinin bir fonksiyonudur.

Elektrolit için seçim kriterleri yüksek iyonik iletkenliğe, yüksek iyon hareketliliğine, geniş potansiyel ve sıcaklık çalışma aralığına bağlıyken, gelecek vaat eden karbonlu elektrot malzemesi seçerken daha birçok kriter dikkate alınmaktadır. Süperkapasitör için elektrot malzemesi seçiminde yüksek elektrik iletkenliği, düşük elektrik direnci, elektrolit iyonlarının kolayca erişebildiği yüksek yüzey alanı, optimum gözenek boyutu, hiyerarşik gözenek yapıları, kendi kendine deşarj, düşük maliyet ve uygun yüzey fonksiyonel gruplar dikkate alınması gereken kriterlerdir (Pilon vd. 2015). Ayrıca, yeşil kimya ilkelerine uygun olarak tasarlanmalı ve sentezlenmelidir (düşük riskli, çevreye zarar vermeyen öncülerden uygun maliyetli ve enerji açısından verimli süreçler yoluyla).

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri; metal oksitler ( $MnO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $Co_3O_4$ ), iletken polimerler (polianilin, polipirol, politiyofen) ve karbon esaslı (aktif karbon, karbon nanotüp, grafen, karbon aerojel) malzemelerdir (Halper ve Ellenbogen 2006). Bu malzemelerden metal oksitler ve iletken polimerler psödokapasitör özeliği ve

karbon esaslı maddeler ise elektrokimyasal çift tabaka kapasitör özeliği göstermektedir. Aktif karbon (AC), karbon nanotüp (CNT), grafen gibi çeşitli karbon malzemeleri araştırmacılar tarafından elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Frackowiak ve Beguin 2001). Bunlar arasında aktif karbon (AC), düşük yoğunluğu, düşük maliyeti, geniş yüzey alanı nedeniyle grafen ve CNT'ye göre tercih edilmektedir. AC bazlı elektrotlarda, elektrolit iyonları yük depolama mekanizması olarak çalışan aktif elektrotun gözeneklerine adsorbe edilmektedir. Biyokütleden aktifleştirilmiş karbonların “enerji depolama savaşına” girmesinin ve kısa sürede ticari ürünlere güçlü bir rakip haline gelmesinin nedenleri bunlardır. Süperkapasitörlerin enerji depolamada kullanılmasının genel avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2’de verilmiştir (Zhang vd 2009a, Simon vd. 2014, Viswanathan 2017).

Çizelge 2.2 Süperkapasitörlerin avantaj ve dezavantajları

<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
Yüksek güç yoğunluğu (1–10 kW/kg) lityum iyon pillere kıyasla (150 W/kg)	Sınırlı enerji yoğunluğu
Hızlı şarj/deşarj kararlılığı	Düşük çalışma gerilimi
Yüksek işletme çevrimi (>100.000 döngü)	Ticarileştirme için endüstriyel standartlar
Uzun işletme ömrü	-
Yüksek enerji verimliliği	-
Basit prensip ve yapım şekli	-
Geniş çalışma sıcaklık aralığı	-
Çevre dostu	-
Güvenli	-

Selüloz açısından zengin biyokütle, genel olarak EDLC’ler için gözenekli karbonların üretiminde geniş bir çekiciliğe sahiptir. Yeterli karbon içeriğinde, doğal aktive edici aktivasyon kimyasallarının varlığında ve düşük termal (ısı) ayrışma sıcaklığında biyokütlenin oldukça iyi bir karbon öncüsü olmasını sağlamaktadır (Darmawan vd. 2016).

PsödoFaradaik reaksiyonları tetiklemeye yönelik yaygın bir yaklaşım, katkılı karbonlara dayalı elektrotlar kullanmaktır. Azot en çok kullanılan katkı maddesidir (Cai vd. 2018). Bazen azotun (ve oksijenin) yanı sıra kükürt (Elmouwahidi vd. 2018), fosfor (Seredych vd. 2008) veya bir heteroatom karışımı bulunmaktadır (Lei vd. 2017).

Psödokapasitörlere bir potansiyel uygulandığında, elektrot materyalleri üzerinde hızlı ve tersine çevrilebilir Faradaik reaksiyonlar (redoks reaksiyonları) meydana gelmektedir. Bu tür redoks reaksiyonlarında kullanılan malzemeler arasında iletken polimerler ve  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gibi metal oksitler bulunmaktadır. Psödokapasitör elektrotlarında tersine çevrilebilir adsorpsiyon (hidrojenin platin veya altın yüzeyinde adsorpsiyonu), geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları ( $\text{RuO}_2$ ) ve iletken polimer bazlı elektrotlarda tersinir işlemler gerçekleşmektedir. Psödokapasitörlerde faradaik reaksiyon olduğu için statik olarak elektrik enerjisinin depolandığı kapasitörlere göre daha yüksek kapasitans değerleri elde edilmektedir. Bu kapasitörlerdeki dezavantaj ise uzun dönem çalışma koşullarında yeterli kararlılığa sahip olmamalarıdır (Viswanathan 2017).

Kapasitörün maksimum gerilimi, kullanılan elektrolitin türüne göre belirlenmektedir. Elektrolitler, geniş bir gerilim aralığı, elektrokimyasal kararlılık, yüksek iyonik derişim, düşük direnç, düşük viskozite, düşük uçuculuk, düşük toksisite, düşük maliyet ve yüksek saflık sağlaması gerekmektedir.

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit üç tipte sınıflandırılabilir: sulu elektrolit, organik elektrolit ve iyonik sıvılardır. Başlangıçta sulu (protik) ve organik (aprotik) elektrolitler ön plana çıkmıştır (Simon ve Gogotsi 2008). Bununla birlikte, iyonik sıvıların son zamanlardaki gelişimi, bunların süperkapasitörler için üçüncü bir elektrolit sınıfı olarak görülmesine yol açmıştır (Balducci 2016). Katı-hal elektrolitleri, (hidro) jeller ve polielektrolitler (Le Bideau vd. 2011) de giderek daha fazla kullanılmaktadır. Organik elektrolitler, asetonitril (ACN) veya propilen karbonat tabanlı formülasyonlar için maksimum çalışma gerilimi 2,7-2,8 V'a ulaşmaktadır. İyonik sıvıların kullanımı, örneğin imidazolium, pyrrolidinium,  $\text{EMIMBF}_4^-$  (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate),  $\text{EMIMTFSI}$  (1-ethyl-3-methylimidazolium bis (tri-fluoromethy-

lsulfonyl) imide) ve TEABF<sub>4</sub>/AN<sup>-</sup> (tetraethylammonium tetrafluoroborate/acetonitrile) geleneksel elektrolitler yerine son derece geniş gerilim aralığına (6 V'a kadar) ulaşabilmektedir (Balducci 2016). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl gibi sulu elektrolitler daha yüksek iyonik derişim ve daha düşük direnç sağlamaktadır.

## 2.4 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Analizlerinde Kullanılan Yöntemler

Süperkapasitörleri karakterize etmek için genel olarak döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır.

Döngüsel voltametri (CV) yöntemi; iki voltaj sınırı arasında bir elektrota (veya bir cihaza) doğrusal bir voltaj rampası uygulamak ve ortaya çıkan akımı ölçme prensibine dayanmaktadır. Kalitatif ve kantitatif çalışmalar, çok çeşitli tarama oranlarını tarayarak kinetik analiz ve voltaj aralığı belirlemeyi sağlayan bir tekniktir.

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) yöntemi; süperkapasitörün kararlılığı ve spesifik kapasitansının belirlenmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu teknik, döngüsel voltametriden çok farklıdır çünkü akım kontrol edilerek voltaj ölçülmektedir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi; frekans karakterizasyonu, eşdeğer devrenin sabitleri hakkında bilgi sağlayan bir impedans spektroskopisi ile gerçekleştirilmektedir. Bu karakterizasyon, akım yanıtının genliğini ve fazını analiz etmek için doğrudan gerilime eklenen düşük sinüzoidal voltaj kullanımına dayanmaktadır. Impedans spektroskopisi, piller veya süperkapasitörler gibi elektrokimyasal performansları karakterize etmek için güçlü bir tekniktir. Sinüzoidal bir çıkış tepkisi elde etmek için bir çalışma noktası (V, I) etrafında düşük genlikli sinüzoidal değişken sinyal  $s(t)$  uygulamasına dayanmaktadır (Sarr vd. 2019).

## **2.5 Elektrokimyasal Kapasitörlerin Uygulama Alanları**

### **2.5.1 Bellek yedekleme**

Artık birçok cihaz, güç kaynağındaki çok kısa bir kesintinin depolanan bilgilerin kaybına neden olabileceği bellekle birlikte dijital bileşenler içermektedir. Bu tür uygulamalarda, kondansatör kısa süreler için yedek besleme görevi görmektedir. Piller, bu uygulamalar için kapasitörlere alternatiftir ancak pillerin kullanım ömrü sınırlıdır ve bu nedenle düzenli olarak değiştirilmeleri gerekmektedir. Elektrokimyasal kapasitörler, uzun ömürleri nedeniyle yedek güç kaynağı olarak tercih edilen bir seçimdir.

### **2.5.2 Elektrikli ve hibrit elektrikli araçlar**

Pille çalışan elektrikli araçlar, düşük güç yoğunluğu, sınırlı şarj/deşarj döngüleri ve uzun şarj süresi sınırlamalarına sahiptir. Elektrokimyasal kapasitörlerin ise düşük enerji yoğunluğu ve yüksek maliyet gibi sınırlamaları yoktur. Hızlanmadan veya yokuşlara tırmanmadan kaynaklanan yüksek yük gereksinimleri elektrokimyasal kapasitör tarafından karşılanabilmektedir.

Elektrokimyasal kondansatör, şu anda hibrit arabalarda başlatma/durdurma uygulaması için güç kaynağıdır. Hibrit araç durduğunda, içten yanmalı motoru kapanır ve bu motor araca güç vermeye devam ettiğinde yeniden şarj edilen bir elektrokimyasal kapasitör tarafından çalıştırılan elektrik sistemi yardımıyla yeniden başlatılmaktadır. Bu durum yakıt tüketiminin azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler, dur-kalk sürüşü olan şehir içi ulaşım otobüsleri ve çöp kamyonları için idealdirler. Ağır hizmet tipi hibrit araçlarda kullanılan herhangi bir enerji depolama birimi için başlıca zorluklar, uzun çevrim ömrü ve şarj/deşarj kayıpları nedeniyle oluşan ısıyı dağıtma ihtiyacıdır. Elektrokimyasal kapasitörler oldukça verimlidir ve düşük enerji içerikleri nedeniyle sınırlı ısı dağılımına sahiptir.

### **2.5.3 Güç kalitesi**

Statik eş zamanlı kompensatör sistemi dağıtım hattından enerji alıp ya da vererek voltaj dalgalanmasını engellemektedir. Bu sistem enerjinin çekilebileceği veya depolanabileceği bir tür DC (doğru akım) enerji depolama cihazı gerektirmektedir. Dağıtım hattındaki voltaj sorunlarının çoğu 10 döngüden fazla sürmeyen kısa ömürlü sorunlar olduğundan dolayı elektrokimyasal kapasitörler bu enerji depolama ve dağıtımdaki kaliteyi artırmak için iyi bir seçenektir.

### **2.5.4 Pil iyileştirme**

Piller UPS, dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektrikli cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür cihazların çoğu, pil performansının düşmesine neden olan yüksek güçlü akımlar çekmektedir. Pillere paralel elektrokimyasal kapasitörler bu uygulamalar için etkili bir alternatif olabilir.

### **2.5.5 Taşınabilir güç kaynakları**

Hali hazırda pil güç kaynaklarını kullanan çoğu cihaz, uzun şarj süresine sahiptir ve bu cihazların şarj edilebilen ve boşaltılabilen elektrokimyasal kapasitörlerle değiştirilmesi zaman açısından avantaj sağlayacaktır. Orta düzeyde enerji ihtiyacı olan herhangi bir taşınabilir elektronik ekipman için elektrokimyasal kapasitörler şarj edilebilir güç kaynakları olarak uygundur.

### **2.5.6 Yenilenebilir enerji uygulamaları**

Güneş paneli uygulamalarında, piller üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan sürekli döngü nedeniyle pillerin her 1-3 yılda bir değiştirilmesi gerekmektedir. Ancak elektrokimyasal kapasitörler, çok sayıda döngü için hızlı bir şekilde şarj edilip boşaltılabilir ve yalnızca 20 yılda bir değiştirilmesi gerekir, bu da güneş panellerin kullanım ömrüne denk gelmektedir. Bu nedenle, sık bakım gereksinimleri ortadan kaldırılarak yaşam döngüsü

maliyetleri azaltılabilir. Enerji verimliliği, yenilenebilir enerji üretiminde her zaman birincil öneme sahiptir. Bu bağlamda elektrokimyasal kapasitörler, pillere göre çok daha yüksek şarj verimliliği sergiledikleri için daha caziptirler.

Rüzgar türbini üç rotorlu kanatların eğimi, mevcut koşullara yanıt verecek şekilde ayarlanabilir ve eğim ayarlamaları rüzgar türbinlerinin enerji üretimini en üst düzeye çıkarmasına olanak sağlamaktadır. Kanatları ayarlamak için türbinlerin güce ihtiyacı vardır. Bugüne kadar rüzgar türbini üreticileri, bu güç için bataryayla çalışan enerji depolama sistemlerine güvenmiştir. Bir rüzgar türbininde, kanatların her birinin eğim kontrolü performans, güvenlik ve rüzgar hızının verimli kullanımı için optimum konumlandırma sağlamaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler, kanat aralığı kontrolüne güç sağlamak için rüzgar türbinlerinde tercih edilen güç kaynağı haline gelmektedir (Shukla vd. 2012).

## **2.6 Aktif Karbon**

Aktif karbon terimi, çoğunlukla geniş iç yüzey ( $500-3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) alanına ve gelişmiş gözenek yapısına sahip yüksek karbonlu malzemeler anlamına gelmektedir. Aktif karbonlar, toz aktif karbon (PAC) ve granül aktif karbon (GAC) olmak üzere iki ana şekildedir. Toz aktif karbon yaklaşık 0.2 mm'den daha küçük ince parçacıklardan, granül aktif karbon ise yaklaşık 5 mm çapa kadar daha büyük karbon parçacıklarından oluşmaktadır ve PAC'a göre GAC daha düşük yüzey alanına sahiptir (Oubagaranadin ve Murthy 2012).

Aktif karbonlar çok çeşitli karbon içerikli hammaddelerden hazırlanabilmektedir ve elektrokimyasal kapasitör uygulamalarında kullanılabilir. Ticari olarak aktif karbonların hazırlanmasında kömür, hindistancevizi kabuğu, odun gibi başlangıç malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda tarım ve orman atıkları aktif karbon üretiminde hammadde olarak fazlaca kullanılmaya başlanmıştır. Fazla miktarlarından dolayı tarımsal atıkların ekonomik değeri düşüktür ve bu nedenle aktif karbon üretimi için uygundur. Tarımsal atıklardan aktif karbon üretiminde büyük ölçüde katı atık malzemelerin (meyve çekirdeği/kabuğu gibi) kullanımına

odaklanılmıştır; palmye yağı kabukları, hindistan cevizi kabukları (Jain vd. 2013), zeytin çekirdekleri (Redondo vd. 2015), çam kozalakları, iğde çekirdekleri (Yagmur vd. 2020) vb. Esas olarak selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşan karbon açısından zengin biyokütleler iyi bir başlangıç malzemeleridir. Hayvan kemikleri (Huang vd. 2011) de makro/mezozözenekli karbonlar hazırlamak için kullanılmaktadır.

Temel olarak, aktif karbonun hazırlanmasında iki proses söz konusudur: fiziksel ve kimyasal aktivasyon. Ayrıca son yıllarda araştırmacılar, fiziksel ve kimyasal aktivasyonun yanı sıra mikrodalga destekli aktivasyon geliştirmişlerdir. Fiziksel aktivasyonda, karbonlu ham maddenin 400 °C ile 850 °C arasındaki sıcaklıkta karbondioksit, hava veya su buharı gibi oksitleyici gazlar veya bu gazların bir karışımını kullanarak kontrollü gazlaştırma ile aktivasyonundan oluşmaktadır. Temiz ve kullanımı kolay bir aktive edici kimyasal olan CO<sub>2</sub>, 800 °C civarındaki sıcaklıkta yavaş reaksiyon hızı nedeniyle aktivasyon sürecinin kontrolünü kolaylaştırdığı için genellikle tercih edilmektedir. Gözenekliliğin gelişimi (yani yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırmak) aktivasyon işlemi sırasında aktifleştirici kimyasal ile gerçekleşir ve bu genellikle kontrollü bir karbon yakma ve uçucu maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Aktivasyon, büyük ölçüde işlem sıcaklığına, süresine, gaz akışına ve fırın tipi gibi diğer deneysel parametrelere bağlıdır ve sonuçta aktif karbonun kalitesini belirlemektedir (Abioye vd. 2015). Kimyasal aktivasyon ise, hammaddenin H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya ZnCl<sub>2</sub> gibi aktivasyon araçları ile doyurulmasından sonra karışımın inert atmosferde çeşitli sıcaklıklarda karbonizasyonunu/aktivasyonunu içermektedir (Xuan vd. 2017). Kimyasal aktivasyon düşük sıcaklıkta karbonizasyon ve aktivasyonu birleştirerek tek bir adımda gerçekleştirildiğinden daha iyi gözenekli bir yapının gelişmesine sebep olmaktadır (Zhang vd. 2004). Fiziksel ve kimyasal aktivasyon sırasında geleneksel ısıtma işlemi kullanılmaktadır bu yüzden daha kısa işlem süresi ve yüksek enerji tasarrufu sağlaması amacıyla mikrodalga destekli aktivasyon geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır.

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre en büyük avantajları daha yüksek verim, daha düşük aktivasyon sıcaklığı (daha az enerji maliyeti), daha az aktivasyon süresi ve genellikle daha yüksek gözeneklilik; dezavantajları arasında ise aktive edici

kimyasal kullanımı ve kimyasalı geri kazanmak için ek bir yıkama aşamasına gereksinimin var olmasıdır (Maciá-Agulló vd. 2004).

Yüksek enerji ve güç yoğunluğu elde etmek için, aktif karbonun gözenek boyut dağılımı önemli bir parametredir. IUPAC, aktif karbonun gözenek boyut dağılımını ultramikrogözenek (<0.7 nm), mikrogözenek (<2 nm), mezogözenek (2-50 nm) ve makrogözenek (>50 nm) olarak sınıflandırmaktadır (Marsh vd. 2006).

Aktif karbonların gözenek yapısını optimize etmek kolay bir süreç değildir ve hem karbon öncüsü (başlangıç maddesi) hem de işlem koşulları iyi tasarlanmış olmalıdır. Optimal gözenek boyutu ve geometrisinin yanı sıra, süperkapasitör elektrot malzemesi için ideal aday, yüksek bir SSA (spesifik yüzey alanı)'ya, elektronik ve iyonik iletkenliklere ve yeterli mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır (Yu vd. 2015a). Elektrot malzemesinin özellikleri ve kapasitörün performansı arasındaki etkileşimi Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Elektrot malzemesinin özellikleri ve kapasitörün performansı arasındaki etkileşim (Conder vd 2019)

## 2.7 Biyokütle

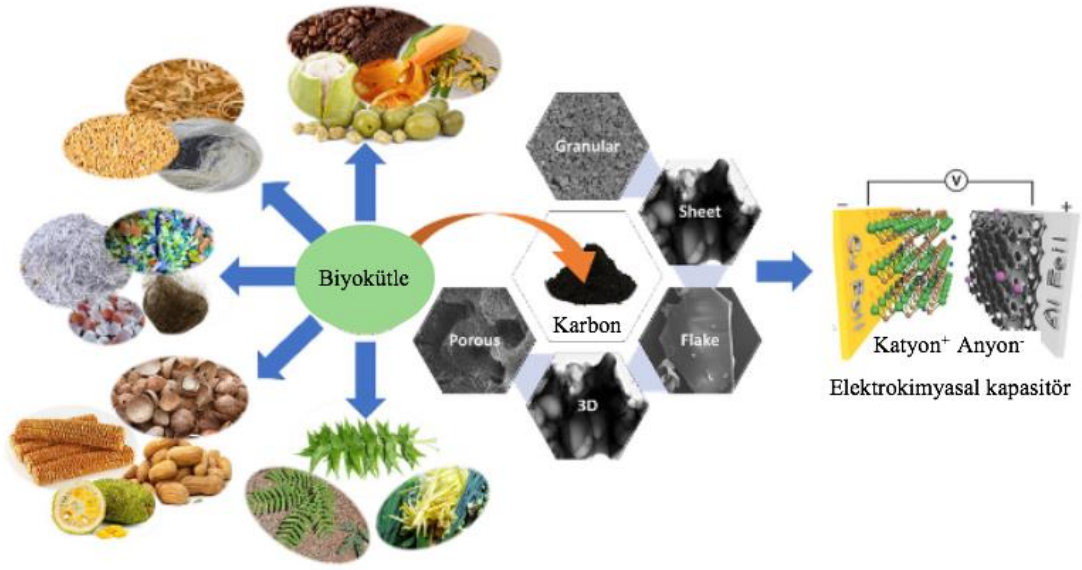
Bitkilerden, hayvanlardan ve diğer organik maddelerden kalan artık maddeler atık biyokütle olarak adlandırılmaktadır (McKendry 2002, Parikka 2004) Biyokütle, tıpkı güneş ve rüzgar enerjisi gibi önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir.

Biyokütle malzemeleri yüksek spesifik yüzey alanına ve hiyerarşik gözenekliliğe sahip olan aktif karbonun sentezi için kullanılmaktadır aynı zamanda su arıtma, çevre ve enerji için çok sayıda uygulama alanları vardır. Değerli ürünler elde etmek için biyokütle malzemeleri kullanmak, ekolojik dengeyi korurken atık yönetimi için de uygun bir yöntemdir.

Fosil temelli öncüler olan petrol ve kömürden üretilen aktif karbonlar yerine son yıllarda araştırmalar yeşil ve yenilenebilir başlangıç maddesine (öncü) doğru kaymıştır. Bu yeşil karbon öncüsünü kullanmanın avantajları düşük maliyeti, doğal bolluğu, çevre dostu olması, doğal fonksiyonel grupların ve heteroatomların varlığıdır (Vassilev vd. 2015, Fu vd. 2019).

Biyokütleden üretilmiş aktif karbonlar, istenen gözenek boyutu, geniş spesifik yüzey alanı, düşük eşdeğer seri direnci ve yüksek kararlılığı nedeniyle enerji depolama cihazları için uygun bir elektrot malzemesidir. Aktif karbonların özellikleri, biyokütle öncülerinin seçimine, hazırlama yöntemine ve içerdikleri elementel bileşime bağlıdır (Dubey vd. 2020).

Bir inert atmosferde biyokütlenin pirolizi ile üretilen aktif karbon, yeşil karbon olarak da bilinen biyokütleden üretilmiş aktif karbon (BDAC) olarak adlandırılır (Şekil 2.7) (Raveendran vd. 1996).



Şekil 2.7 Elektrokimyasal kapasitör için elektrot olarak BDAC kullanımı (Dubey vd. 2020)

## 2.8 Biyokütle Kaynaklı Karbonların Katkılanması

Elektrokimyasal kapasitörde biyokütleden türetilmiş karbonun performansını artırmak için bir başka strateji, bor (B), oksijen (O), azot (N), fosfor (P) ve kükürt (S) gibi heteroatomlar ekleyerek malzemenin yüzeyinin işlevselleştirmektir. Bu heteroatomları içeren fonksiyonel gruplar, karbon yüzeyinin ıslanabilirliğini, polaritesini ve ayrıca elektronik iletkenliğini değiştirmektedir. Elektrokimyasal kapasitörün kapasitans değerini artırırlar, potansiyel aralığı genişletirler ve kapasitörün ömrünü uzatırlar.

Katkılama yapay katkılama ve kendi kendine katkılama olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Yapay katkılama; biyokütle karbonuna tiyoüre, üre, fosforik asit, aminler, melamin, borik asit gibi heteroatomların katkılanması işlemidir. Kendi kendine katkılama ise, biyokütlenin doğrudan heteroatom katkılı/içerikli olmasıdır.

Biyokütleden elde edilen aktif karbonların elektrot malzemesi olarak kullanımı ile ilgili araştırmalar son on yıldır artış göstermiştir. Bitki bazlı heteroatom katkılı biyokütle karbon elektrotlarının süperkapasitör performansı Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 Farklı biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonlar ve maksimum kapasitans (Cs) değerleri

Biyokütle	Heteroatom (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Elektrolit	Cs (F/g)	E (Wh/kg) @ P (W/kg)	Referans
Soya sütü tozu	N (2.4)	1208	6 M KOH	240.7	10.2 @ 351	Chen vd. 2019
Tütün sapı	N	3326	1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	167	-	Kleszyk vd. 2015
Kereviz	N (1.56)	1186	6 M KOH	245	10.1 @ 152.6	He vd. 2019
Buğday gluteni	N (1.31)	1805	6 M KOH	350	8.3 @ 240	Xu vd. 2018
Keçiboynuzu tohumları	N	2010	6 M KOH	333	26.2 @ 790	Hou vd. 2019
Soya	N (5.3)	1072	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	193	24.3 @ 750	Rana vd. 2017
Pirinç samanı	N, S (0.58, 0.17)	317.6	3 M KOH	255	-	Horax vd. 2017
Soya kökü	N, S (1.8, 1.5)	2690	6 M KOH EMIM BF <sub>4</sub>	328 216	- 46.7 @ 622	Guo vd. 2020

### 2.8.1 Azot katkılama

Enerji yoğunluğu sorunlarının üstesinden gelmek için, cihazın spesifik kapasitansını ve çalışma potansiyelini iyileştirmek önemli bir parametredir. Spesifik kapasitansı artırmak için karbona azot katkılama yapmak gerekmektedir.

Azot (N), karbon malzemelerde katkılama stratejisi için benimsenen en yaygın heteroatomdur. Azot katkılama karbonun gelişmiş yüzey ıslatılabilirliğine, elektron iletkenliğinin artmasına ve uyarılmış psödokapasitesine katkıda bulunmaktadır. Azot katkılı aktif karbon, EDLC ve psödokapasite davranışının bir kombinasyonu ile gelişmiş spesifik kapasitans sağlamaktadır (Wang vd. 2020). Azot katkılama için amonyak, amonyum persülfat, amonyum fosfat, üre ve melamin gibi çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır.

Karbona N-katkılama aşağıdaki nedenlerden dolayı etkilidir (Gopalakrishnan ve Badhulika 2020b):

(i) C'nin yanındaki komşu element (periyodik tablo) N'dir

- (ii) elektron vericisi olarak N, elektronik iletkenlikte artışa yol açan karbon ağına daha fazla elektron verir
- (iii) N'nin atom yarıçapı C'ye benzer, bu da kafes uyumsuzluğunu azaltır
- (iv) C – N bağının konfigürasyonu, çeşitli elektronik uygulamalar için kullanılabilen n-tipi yarı iletken malzemelere benzer davranır

Genel olarak, N atomlarının  $sp^2$  karbon ağlarına dahil edilmesinin, piridin-N, pirrolik/piridon-N, grafitik/kuaterner-N ve oksitlenmiş piridin-N gibi dört farklı azot bağlanma yapılabileceği görülmektedir.

Ma ve çalışma arkadaşları (2015) tarafından yürütülen çalışmada karbon kaynağı olarak patates atığı, aktivasyon kimyasalı olarak  $ZnCl_2$  ve azot kaynağı olarak da melamin kullanarak, 1:2:1 oranında, 600-900 °C'deki farklı sıcaklıklarda aktivasyon işlemini uygulayarak aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbona element analizi yapıldığında en yüksek azot içeriğinin (% 6.2) 700 °C'de olduğu, BET yüzey alanının da en yüksek (1052  $m^2/g$ ) 700 °C'de olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbondan hazırlanan elektrotlar süperkapasitör uygulamasında kullanılmıştır. 700 °C'de hazırlanan örneğin süperkapasitör kapasitansı 2 M KOH sulu elektroliti ile 1 A/g akım yoğunluğunda 255 F/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, süperkapasitör 5000 döngü için 5 A/g akım yoğunluğunda % 93.7 verimlilik göstermiştir.

Karbon kaynağı olarak glikoz kullanılarak, KOH aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbona melamin aracılığıyla N katkılama sağlanmıştır. Elde edilen karbon malzemesi, hiyerarşik mikro/mezo gözenekli yapısına, yüksek spesifik yüzey alanına (1997.5  $m^2/g$ ) ve yüksek gözenek hacmine (0.94  $cm^3/g$ ) sahip olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça % 3.06 azot içeriğine sahip olan N katkılı aktif karbonun, çift tabakalı kapasitans ve psödokapasitansın birlikte verilmesinden dolayı, 6 M KOH sulu elektrolit içerisindeki 0.5 A/g'lik bir akım yoğunluğunda 312 F/g'lik maksimum spesifik kapasitansa ulaşılmıştır. Ayrıca, mükemmel hız performansı (30 A/g'lik akım yoğunluğunda 246 F/g) ve döngü kararlılığı (4000 galvanostatik şarj-deşarj döngüsünden sonra % 91.3 oranında kararlılık) göstermiştir. N-katkılı aktif karbon

elektrotları 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu elektrolit kullanılarak, 0-1.8 V'luk bir voltaj aralığında 448 W/kg'lık bir güç yoğunluğu ve 20.2 Wh/kg'lık bir maksimum enerji yoğunluğu göstermiştir. Bu nedenle, benzersiz gözenekli yapısı ve azot katkılama özelliği ile elektrot malzemesi olarak yüksek performanslı süperkapasitörler için potansiyel bir malzemedir (Wang vd. 2016).

Li ve çalışma arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada karbon kaynağı olarak macadamia fındık (Avustralya fındığı) kabuğu kullanarak 450 °C'de karbonizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Aktivasyon kimyasalı olarak KOH ve katkılama (azot kaynağı) malzemesi olarak da melamin kullanarak 1:4:1 oranında aktivasyon işlemi yapılmıştır. Aktif karbonun yüzey alanı 1615 m<sup>2</sup>/g bulunmuştur. Azot içeriği ise % 6.83'tür. Elektrot malzemesi olarak azot katkılı aktif karbon örneğinden 1 mol/L KOH sulu elektrolit kullanarak süperkapasitör elde etmişlerdir. Elde edilen süperkapasitörün kapasitansı 1 A/g akım yoğunluğunda 229.7 F/g olarak bulunmuştur. Araştırmacılar, 1 A/g akım yoğunluğunda azot katkılaması yapılmayan elektrotun spesifik kapasitansını 98.4 F/g bulmuşlardır. Azot katkılamanın süperkapasitör kapasitansını olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

### 2.8.2 Kükürt katkılama

Periyodik tablonun üçüncü sırasında yer alan ve oksijen grubunda olan kükürt, karbona bağlandığında oksijen (alkoller, eterler, peroksitler) ile benzer işlevsel gruplara (tiyoller, sülfidler, disülfidler) sahiptir. Karbon atomundan daha geniş yarıçaplı kükürt atomunun eklenmesi, redoks reaksiyonları için aktif bölgeler olarak işlev gören kusurlar yaratarak düzlemsel yapının bozulmasına neden olmaktadır (Gopalakrishnan ve Badhulika 2020a). Kükürt atomlarının sp<sup>2</sup> karbon yapısına dahil edilmesi tiyol, tiyofen (aromatik sülfür), tiyoeter/sülfidler (alifatik sülfür), sülfoksit, sülfon ve sülfonik asit gibi çeşitli kükürt bağlama türleriyle sonuçlanmaktadır. S katkılamanın etkileri; (i) elektron açısından zengin kükürt ile etkileşimi nedeniyle karbon yüzeyinde daha fazla elektron yoğunluğunun konumlanması ve (ii) sülfon ve sülfoksit türlerinden gelen faradaik reaksiyonlardır. Karbon yapısına S-katkılama, bant aralığının açılması ve polarizasyon etkisini indükleyerek elektronegatiflikte farklılıklara neden olmaktadır. Ayrıca, S-

katkılama, büyük elektroaktif alanlar oluşturarak, yük yoğunluğu dağılımını etkili bir şekilde değiştirebilir ve karbon kafesini bozabilmektedir.

Sülfür atomları, azot atomlarına göre daha büyük atom boyutuna ve yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahiptir (Gopalakrishnan ve Badhulika 2020a). Böylece, S atomlarının katkılama elektron denge yoğunluğunu yok eder ve karbon yapısına farklı bağ uzunlukları getirmektedir (Yu vd. 2015b). Ayrıca, S katkılama, karbon yüzeyine daha etkili bir ıslanabilirlik sağlar ve elektrokimyasal tersinir reaksiyon nedeniyle bir faradaik kapasitansı indükler (Kicińska vd. 2014). İdeal gözenek boyutu dağılımı ve heteroatom katkılama ile yüksek spesifik yüzey alanı, süperkapasitör elektrotunun elektrokimyasal ve kapasitif performansını artırmak için önemli kriterlerdir.

Kükürt katkılamadan gerçekleştirilen doğrudan kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi, daha az iyon depolamasıyla sonuçlanan baskın mikrogözenekler üretir ve yetersiz kapasitansa neden olmaktadır.

Gopalakrishnan ve çalışma arkadaşları (2020c), karbon kaynağı olarak su ile durulanmış ve tamamen fırında susuzlaştırılmış zencefil kullanmıştır ve daha sonra 450 °C'de N<sub>2</sub> atmosfer altında 3 saat ön karbonize edilmiştir (GC). NaCl/KCl tuz karışımı (1:1 kütle oranı) öğütülmüştür ve deiyonize su ile doyurulmuştur. Önceden karbonize edilmiş zencefil tuz karışımına (1:3 kütle oranı) ilave edilmiştir ve gece boyunca karıştırılarak tutulmuştur. Bu karışım daha sonra tamamen kurutularak ve 800 °C'de 1 saat N<sub>2</sub> atmosferi altında aktive edilmiştir. Elde edilen karbondan tuz iyonlarını uzaklaştırmak için seyreltilmiş HCl asit ile yıkanmıştır. Aktivasyon ile zencefilden elde edilen bu gözenekli karbon AGC olarak adlandırılmıştır. Daha sonra, aktive edilmiş zencefil karbona tiyoüre (1:2 kütle oranı) ile azot/kükürt katkılaması yapılarak tekrar N<sub>2</sub> atmosferi altında 800 °C'de 1 saat boyunca aktive edilmiştir ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Tiyoüre katkılı zencefil karbonu (DAGC) olarak belirtilmiştir. Ek olarak, karşılaştırma için herhangi bir aktivasyon ve katkılama olmaksızın zencefil türevi karbon (GC), inert gaz (N<sub>2</sub>) altında 800 °C'de 1 saat boyunca doğrudan aktive edilmiştir. Elde edilen karbon numunelerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. GC

örneği tipik tip IV izoterm gösterirken, AGC ve DAGC örnekleri tip I ve tip IV izotermelerinin kombinasyonunu göstermiştir. GC, AGC ve DAGC'nin spesifik yüzey alanı sırasıyla 320 m<sup>2</sup>/g, 553 m<sup>2</sup>/g, 720 m<sup>2</sup>/g'dir. DAGC'nin hiyerarşik mikro-mezo-makro gözenek dağılımı sergilediği BJH yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. AGC örneği, tuz karışımının aktivasyonu nedeniyle mikrodan mezo gözeneklere dağılım göstermiştir. GC numunesi, zencefil biyokütlesinde bulunan uçucu safsızlıklar ve mineraller nedeniyle oluşan yalnızca mikro gözenekli (<2 nm) dağılımı içermiştir. Üç elektrotlu sistem kullanılarak, 0–1 V potansiyel aralığında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ile karbon numunelerinin elektrokimyasal özellikleri test edildiğinde; 1 A/g akım yoğunluğunda GC, AGC ve DAGC için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 75, 172 ve 268 F/g'dir. İki elektrotlu sistem ile performansları kıyaslandığında; 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak 0.2 A/g akım yoğunluğunda DAGC hücresi için elde edilen en yüksek spesifik kapasitans 348 F/g iken AGC hücresi için 244 F/g'dir. 6 A/g gibi daha yüksek akım yoğunluğundaki DGAC'nin, AGC örneğine (120 F/g) kıyasla 282 F/g'lik yüksek spesifik kapasitans sağladığı ve pratik uygulama için olağanüstü performans gösterdiği görülmüştür. Süperkapasitörün döngüsel kararlılığını belirlemek için, GCD ölçümleri 10000 döngü üzerinden yapılmıştır. DAGC süperkapasitör, 10000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kapasitansının % 93'ünü korurken, AGC süperkapasitörü kapasitansın % 90'ını korumuştur.

### 2.8.3 Fosfor katkılama

Fosfor, azot (0.070 nm) ve kükürden (0.104 nm) daha büyük bir atom yarıçapına (0.110 nm) sahiptir ve bu durum daha büyük ara tabaka aralığı sağlamaktadır. Karbon malzemelerindeki P-katkılama, karbon yüzeyinde ince bir tabaka oluşumu için çok sayıda P–O grubu sağlar ve böylece elektrokimyasal özelliklerini iyileştirir. P atomları, depolama özelliği için karbon yüzeyinde daha aktif bölgeler sağlayan açık kenar morfolojisine neden olan, sp<sup>3</sup> konfigürasyonu sergilemektedir. Sp<sup>2</sup> karbonuna yapılan modifikasyon atomların büyük bir bant aralığına yönelik etkilere sahiptir. Fosforun karbona katkılanması, başlangıçta kararsız olan indirgenmiş durumlarla ortaya çıkmaktadır. Daha sonra oksijen grupları ve nem tarafından kademeli olarak oksitlenir ve fosfin, alkoksi fosfin, fosfonik asit, fosfin oksit ve fosfat gibi farklı oksitlenmiş P

içeren fonksiyonel gruplara yol açmaktadır. Bu nedenle, P'nin varlığı, gelişmiş elektrokimyasal özellikleri indükleyen yük yer değiştirmesini/asimetrik dönüş yoğunluğunu arttırmaktadır.

Gözenekli karbon malzemeler içerisine heteroatomun dahil edilmesi, kapasitif performansı önemli ölçüde arttırmaktadır. Azot içerikli biyokütle (kitosan) 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklık değerlerinde hidrotermal karbonizasyon ve fosforik asit aktivasyonu uygulanarak karbon malzemeler üretilmiştir. Böylece, üretilen karbon malzemeye azot (N) ve fosfor (P) ikili katkılanması yapılmıştır. 600 °C, 700 °C ve 800 °C'de elde edilen karbonların sırasıyla yüzey alanları; 681 m<sup>2</sup>/g, 1142 m<sup>2</sup>/g ve 639 m<sup>2</sup>/g'dır (gözenek hacmi sırasıyla: 0.48-0.76-0.54 cm<sup>3</sup>/g). Heteroatomik katkılı ve hiyerarşik gözenek boyutu dağılımına sahip karbon malzemelerin spesifik kapasiteleri, sırasıyla referans elektrot ve karşı elektrot olarak Hg/HgO ve Pt elektrotlarının kullanıldığı üç elektrotlu bir hücre üzerinde gerçekleştirilmiştir. 700 °C'de aktive edilen karbondan 6 M KOH sulu elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörün 0.2 ve 10 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansları sırasıyla 312.4 ve 204.4 F/g ulaşmıştır. Bu mükemmel kapasitif performans, elektrikli çift tabakalı kapasitör ve faradik psödokapasitörün, azot ve fosfor yapılarının redoks reaksiyonlarından kaynaklanan etkisine bağlanmıştır. 10 A/g akım yoğunluğunda 2000 çevrimlik döngüden sonra, spesifik kapasitans % 97 oranında korunmuş ve iyi bir kararlılık göstermiştir (Zhao vd. 2017).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Hammaddenin Hazırlanması

Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılan aktif karbon üretiminin başlangıç maddesi olan biyokütle için Türkiye Doğu Karadeniz bölgesindeki çay fabrikasından çay atığı (WT) tedarik edilmiştir (Şekil 3.1).

Çay atığı 20 000 rpm devir hızına sahip bıçaklı bir öğütücüde (IKA M 20 Universal Mill) öğütülmüştür. Öğütülen çay atıkları 500 µm gözenek boyutuna sahip elekten geçirilmiştir. Deneylerde -500 µm parçacık boyutuna sahip çay atığı örnekleri kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Hammadde olarak kullanılan çay atığı

#### 3.2 Aktif Karbonun Hazırlanması

Aktif karbon, çinko klorür ( $ZnCl_2$ , Merck) aktivasyon aracı ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre üretilmiştir. Geleneksel yöntem olarak kabul görülen bu aktivasyon yönteminde, çay atığı örneği  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile kütlece belirlenen oranlarda olacak şekilde karıştırılmıştır ve  $ZnCl_2$ 'nin kütlece 10 katı kadar damıtık su eklenerek emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışımın kimyasal etkileşiminin daha

iyi gerçekleşmesi için 24 saat sureyle 105  C etüvde bekletilmiştir. Suyu tamamen buharlaşan karışım, oda sıcaklığına soğutularak porselen krozeye (yuksek sıcaklığa dayanıklı) konulmuştur ve krozenin kapağı kapatılarak, paslanmaz çelikten üretilmiş kapaklı bir kap (ısıl işlem reaktörü) içerisinde sıcaklık programlı ısıl işlem fırınında (Nabertherm Program Controller S27) karbonizasyon/aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur (şekil 3.2).

Karbonizasyon işlemi 1 L/dk sabit akış hızında inert azot gazı (N<sub>2</sub>) ortamında gerçekleştirilmiştir. Fırın belirlenen sıcaklık değerine ayarlanmıştır ve fırının ısıtma hızı 10  C/dk olarak belirlenmiş ve belirlenen sıcaklığa ulaştığında 1 saat tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen katı ürününün fazla kimyasalını gidermek amacıyla pH değeri nötr oluncaya kadar sıcak (75  C) damıtık su ile yıkanarak filtre edilmiştir ve 105  C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan rnekler yüksek devirli değirmende (IKA 20 000 rpm) ğtlerek homojen hale getirilmiştir. şekil 3.3'de aktif karbon üretimini özetleyen aşamaları verilmektedir.



şekil 3.2 Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık programlı ısıl işlem fırını



Şekil 3.3 Aktif karbon üretiminin aşamaları

Çay atığından çinko klorür aktivasyonu ile aktif karbon üretimi için uygulanan koşullar sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir. Uygun çalışma koşullarını belirlemek için ilk önce sıcaklık parametresi daha sonra aktivasyon kimyasalının miktarı incelenmiştir.

Çizelge 3.1 Çay atığından  $ZnCl_2$  aktivasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında aktif karbon üretimi

	<b>1.Deney</b>	<b>2.Deney</b>	<b>3.Deney</b>	<b>4.Deney</b>	<b>5.Deney</b>
Karbonizasyon/Aktivasyon sıcaklığı, °C	400	450	500	550	600
Çay atığı/ $ZnCl_2$ , w/w	1:1.5	1:1.5	1:1.5	1:1.5	1:1.5
Karbonizasyon/Aktivasyon süresi, dk	60	60	60	60	60
Isıtma hızı, °C/dk	10	10	10	10	10

Çizelge 3.2 Çay atığından farklı ZnCl<sub>2</sub> miktarlarında aktif karbon üretimi

	<b>1.Deney</b>	<b>2.Deney</b>	<b>3.Deney</b>
Karbonizasyon/Aktivasyon sıcaklığı, °C	500	500	500
Çay atığı/ ZnCl <sub>2</sub> , w/w	1:1	1:1.5	1:2
Karbonizasyon/Aktivasyon süresi, dk	60	60	60
Isıtma hızı, °C/dk	10	10	10

Aktif karbon üretimi için uygulanan karbonizasyon işleminde gerçekleşen kütle kaybı değeri hesaplanmıştır. Ürün verimi hesaplanırken, kuru madde miktarları temel alınarak aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = (\text{Toplam kuru ürün (g)} / \text{Başlangıç Maddesi (g)}) * 100 \quad (3.1)$$

### 3.3 Üretilen Aktif Karbonun Katkılanması

Çay atığından 500 °C karbonizasyon sıcaklık değerinde ve kütlece 1:1.5 (çay atığı / ZnCl<sub>2</sub>) oranında olacak şekilde aktivasyonu gerçekleştirilen aktif karbon örneğine (orijinal aktif karbon) belli oranlarda azot, kükürt ve fosfor katkılama işlemleri uygulanmıştır.

#### 3.3.1 Aktif karbona azot katkılama

Orijinal aktif karbon örneğine azot katkılama için üre (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, Honeywell) kimyasal maddesi kullanılmıştır. Azot katkılama iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Birincisi geleneksel yöntemdir, bunun için; orijinal aktif karbon ve kütlece belli oranda üre porselen kroze konulmuştur ve krozenin kapağı kapatılarak, çelikten üretilmiş kapaklı bir kap içerisinde sıcaklık programlı ısıtma işlemi için fırına yerleştirilmiştir. Katkılama işlemi 1 L/dk sabit akış hızında inert azot gazı (N<sub>2</sub>) ortamında gerçekleştirilmiştir. Fırın 800 °C sıcaklık değerine ayarlanmıştır ve fırının ısıtma hızı 5

°C/dk olarak belirlenmiştir ve belirlenen sıcaklığa ulaştığında 1 saat tutulmuştur. Katkılama işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen katı ürününün pH değeri nötr oluncaya kadar sıcak (75 °C) damıtık su ile yıkanarak filtre edilmiştir ve 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örnekler yüksek devirli öğütücüde öğütülerek homojen hale getirilmiştir.

İkincisi ise farklı süre ve üre miktarları ile mikrodalga işlemi uygulanmıştır ve aktif karbona etkisi incelenmiştir. Orijinal aktif karbon örneğine kütlece belli oranda üre ve katılan ürenin kütlece 20 katı kadar damıtık su katılarak mikrodalga fırınında (Vestel MDG-620, 900 W - 2.45 GHz) etkileşimi sağlanmıştır. Bu işlemde, sadece mikrodalga işlemi uygulanmış olup ısı işlem uygulanmamıştır. Azot katkılama için uygulanan koşullar Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Aktif karbona azot katkılama için uygulanan koşullar

	<b>1.Deney</b>	<b>2.Deney</b>	<b>3.Deney</b> (Mikrodalga etkileşimi)	<b>4.Deney</b> (Mikrodalga etkileşimi)
Katkılama sıcaklığı, °C	800	800	-	-
Aktif karbon / ZnCl <sub>2</sub> , w/w	1:1	1:3	1:10	1:25
Katkılama süresi, dk	60	60	5	8

### 3.3.2 Aktif karbona kükürt katkılama

Aktif karbona kükürt katkılama için potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck) ve potasyum metabisülfid (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Merck) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Kükürt katkılama için geleneksel yöntem kullanılmıştır ve aktif karbona uygulanan koşullar Çizelge 3.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Aktif karbona kükürt katkılama için uygulanan koşullar

	<b>1.Deney</b>	<b>2.Deney</b>	<b>3.Deney</b>
Kimyasal madde	$K_2SO_4$	$K_2S_2O_5$	$K_2S_2O_5$
Katkılama sıcaklığı, °C	800	800	800
Çay atığı / $ZnCl_2$ , w/w	1:0.5	1:0.5	1:1
Katkılama süresi, dk	60	60	60
Isıtma hızı, °C/dk	5	5	5

### 3.3.3 Aktif karbona fosfor katkılama

Aktif karbona fosfor katkılama için mono potasyum fosfat ( $KH_2PO_4$ , Merck) ve amonyum dihidrojen fosfat ( $(NH_4)H_2PO_4$ , Merck) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Fosfor katkılama için geleneksel yöntem kullanılmıştır ve aktif karbona uygulanan koşullar Çizelge 3.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Aktif karbona fosfor katkılaması için uygulanan koşullar

	<b>1.Deney</b>	<b>2.Deney</b>	<b>3.Deney</b>	<b>4.Deney</b>
Kimyasal madde	$KH_2PO_4$	$KH_2PO_4$	$(NH_4)H_2PO_4$	$(NH_4)H_2PO_4$
Katkılama sıcaklığı, °C	800	800	800	800
Çay atığı / $ZnCl_2$ , w/w	1:0.5	1:1	1:0.1	1:0.5
Katkılama süresi, dk	60	60	60	60
Isıtma hızı, °C/dk	5	5	5	5

### **3.4 Biyokütle ve Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu**

#### **3.4.1 Nem ve kül analizi**

Biyokütle olarak kullanılan çay atığının nem analizi için porselen kroze ilk önce sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma gelen kroze içerisine 1 g çay atığı konulmuştur ve 105 °C sıcaklık değerindeki etüvde 24 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan porselen kroze desikatör içerisinde soğutulmuştur ve tartımı alınmıştır. Bu işlem ile çay atığının ağırlık kaybından yararlanarak nem miktarı (%) hesaplanmıştır.

Kül analizi için sabit tartıma gelen porselen kroze içerisine 1 g çay atığı konularak Nabertherm Program Controller S27 serisi sıcaklık programlı ısıtma işlemi fırınında 600 °C'de yakılmıştır ve oluşan kül miktarı tartılarak çay atığının kül miktarı (%) hesaplanmıştır.

#### **3.4.2 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi**

Çalışma kapsamında üretilen aktif karbonların spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları Şekil 3.4'de gösterilen Quantachrome Nova 2200 serisi volumetrik gaz adsorpsiyon cihazı ile analiz edilerek belirlenmiştir. Ölçüm sırasında adsorplanan gaz olarak N<sub>2</sub> gazı (% 99.999 saflıkta) kullanılmıştır. Örneklere gaz adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi uygulanmadan önce vakum altında 150 °C'de 12 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.4 Ouantachrome Nova 2200 serisi volumetrik gaz adsorpsiyon cihazı

Numunelerin spesifik yüzey alanı BET yöntemi (Brunauer–Emmett–Teller theory) kullanılarak azot adsorpsiyon verileriyle çok nokta yöntemine göre hesaplanmıştır. Adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri sıvı azot ortamında (77 K) gerçekleşmiştir. Gözenek boyut dağılımları adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH (Barrett, Joyner, Halenda) yöntemi ve NLDFT (Non Local Density Functional Theory) yöntemine göre incelenmiştir. BJH yöntemi mezogözenek boyut dağılımını belirler ve bu nedenle daha sınırlı boyut dağılımı (2-50 nm) vermektedir.

NLDFT yöntemi ile hem mikrogözenek hem de mezogözenek boyut dağılımı belirlenebilir. Örneğin toplam gözenek hacmi, 0.99 bağıl basınç ( $P/P_0$ ) değerinde adsorpsiyon verilerinden belirlenmiştir. Bu yöntem ile belirlenen gözenek boyut dağılımı verileri kullanılarak, interpolasyonla mikrogözenek hacmi (2 nm) hesaplanmıştır. Mezogözenek hacmi (2-50 nm) ise makrogözenek hacmi ihmal edilerek toplam gözenek hacmi ile mikrogözenek hacmi arasındaki farktan hesaplanmıştır. Mikrogözenek ve mezogözenek hacimlerinin, toplam gözenek hacmine oranı ile hacim fraksiyonları (%) belirlenmiştir.

### **3.4.3 Parçacık boyut dağılımı analizi**

Aktif karbon örneklerinin ve katkılama işlemi gerçekleştirilen aktif karbonların parçacık boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 (Hydro 2000 MU) serisi parçacık boyut analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Aktif karbon örnekleri cihaza yerleştirilen su dolu standart bir laboratuvar beheri (1 L) içerisine bırakılmıştır ve parçacıklar analizörün ultrasonik probu kullanılarak 5 saniye süreyle dağıtılmıştır. Cihaz 20 nm ile 2 mm arasındaki ölçümleri sağlayabilmektedir. Dağılmış örnek parçacıkları lazer ışın demetinden geçerler ve parçacıklara çarpan ışın kırınımına uğramaktadır. Kırınımına uğrayan ışın bir dedektörde algılanarak parçacık büyüklükleri belirlenmektedir.

### **3.4.4 FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) analizi**

Çay atığından 500 °C'de kütlece 1:1.5 oranında ZnCl<sub>2</sub> aktivasyon aracı kullanılarak üretilen aktif karbonun ve orijinal aktif karbona 800 °C'de kütlece 1:3 oranında CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, 1:1 oranında K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve 1:0.5 oranında NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> katkılaması gerçekleştirilen örnekler yüzeydeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Laboratuvarı) Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile uygulanmıştır. Spektrumlar 450-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında çalışılmıştır.

### **3.4.5 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrum analizi**

Orijinal aktif karbon örneğinin, azot, kükürt ve fosfor katkılaması yapılan bazı aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri FEI INSPECT F50 (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Laboratuvarı) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda elementlerin enerjilerinden faydalanarak kantitatif kimyasal analizleri enerji dağılım spektrumu (EDS) ile incelenmiştir.

### 3.5 Süperkapasitör Elektrotların ve Deney Hücresinin Hazırlanması

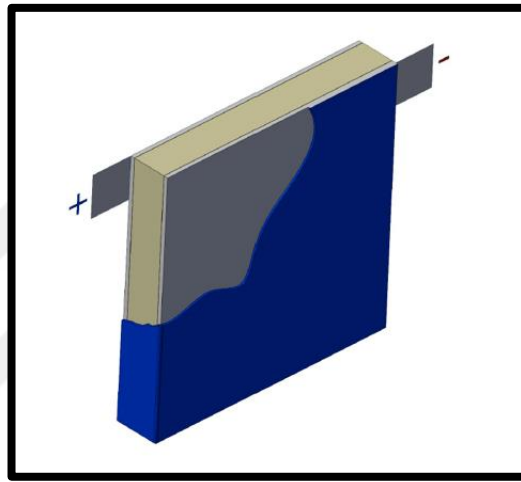
Süperkapasitör elektrot kaplamasının içeriği sırasıyla; aktif karbon veya katkılı aktif karbon, iletkenlik arttırıcı (karbon siyahı) ve bağlayıcının (poly vinylidene difluoride, PVdF) kütlece oranı 85:10:5 olacak şekildedir. PVdF bağlayıcı maddesi N-Methylpyrrolidinone (NMP) çözücüsünün içerisine ilave edilerek ultrasonik dalgalarla homojenliğin sağlanması amacıyla 5 dk süreyle ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Homojen hale getirilen çözelti içerisine aktif karbon ve karbon siyahı (CS) ilave edilerek oluşan karışımdaki parçacıkların dispersiyonu aynı şekilde 5 dk süreyle ultrasonik banyoda sağlanmıştır ve bu aşamada yüzey aktif maddesi (non-iyonik) olan Triton X-100 ( $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ) çözeltisinden eklenmiştir. Yüzey aktif maddesi Triton X-100 (1000 ppm) ile çözücü maddesi olarak kullanılan NMP arasında hacimce 1:20 oran belirlenmiştir.

Tamamen dağıtılmış parçacıklar içeren karışım, püskürtme cihazı (air brush) ile paslanmaz çelikten imal edilmiş yüzey alanı  $1 \text{ cm}^2$  olan akım toplayıcısının yüzeyine homojen olarak püskürtülmüştür. Karışımın metal elektrot yüzeyinde daha hızlı tutunabilmesi amacıyla akım toplayıcılar  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığındaki (polimerik bağlayıcı olan PVdF'in erime noktası olan  $160\text{-}170 \text{ }^\circ\text{C}$  göz önünde bulundurulmuştur) ısıtıcı tabla yüzeyine konumlandırılmıştır ve daha sonra püskürtme işlemi yapılmıştır. Hazırlanan elektrotlar  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde 24 saat süreyle bekletilerek kurutulmuştur. Şekil 3.5'de püskürtmesi gerçekleştirilen elektrotlar verilmiştir.



Şekil 3.5 Elektrot görünümü

Elektrolit olarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya 6 M KOH'un sulu çözeltileri ile çalışılmıştır. Elektrotlar elektrolit içerisinde 2 saat süreyle bekletildikten sonra kullanılmıştır. Elektrotların aktif karbon yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde ve arasına seperatör malzemesi olarak ticari bir kapasitörden çıkarılan yalıtım kağıdı yerleştirildikten sonra elektrotlar parafilm ile hava geçirmeyecek şekilde sarılarak izolasyonu sağlanmıştır (Şekil 3.6). Seperatör görevi gören kağıt, elektrot ile aynı elektrolit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya KOH) çeşidinde bekletilerek kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Süperkapasitör görünümü

Örneklerin süperkapasitör performansları Gamry 3000 model Potansiyostat/Galvanosyat cihazı yardımıyla döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) analizleri ile test edilmiştir. Testlerde ikili elektrot sistemi kullanılmıştır.

Döngüsel voltametri analizlerinde genellikle 0 ile 0.8 V (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti için) ve -1 ile 0 V (KOH elektroliti için) potansiyel aralığında çalışılmıştır. Farklı tarama hızlarında (2 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s) CV analizi yapılmıştır.

Frekansa bağlı olarak malzemenin dirençsel davranışı hakkında bilgi veren elektrokimyasal impedans spektroskopi analizi 0.01-10000 Hz frekans aralığında ve 5 mV/s genliğinde çalışılmıştır.

Galvanostatik şarj-deşarj analizi ile süperkapasitörün uzun dönem kararlılığı hakkında bilgi verilmektedir. GCD ile elde edilen şarj/deşarj eğrilerinden 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans ( $C_{hücre}$ , F/g), enerji yoğunluğu (E, Wh/kg) ve güç yoğunluğu (P, W/kg) değerleri hesaplanmıştır. Süperkapasitörlerin GCD analizleri, 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 A/g olmak üzere farklı akım yoğunluklarında ve 0 ile 0.8 V ( $H_2SO_4$  elektroliti için), -1 ile 0 V (KOH elektroliti için) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

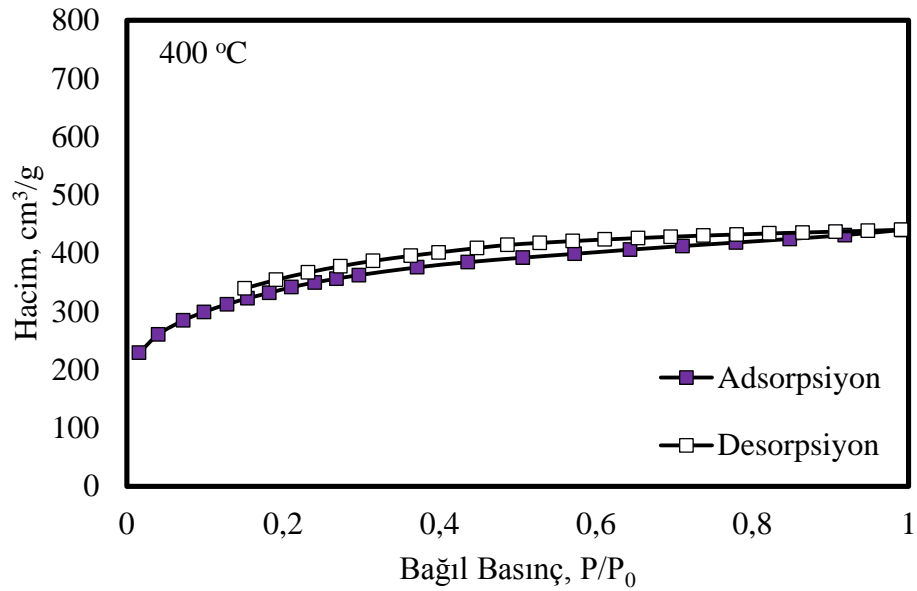
### 4.1 Çay Atığında Nem ve Kül Analizi

Biyokütle olarak kullanılan çay atığının nem ve kül analiz sonuçları sırasıyla % 5.85 ve % 4.24 olarak hesaplanmıştır.

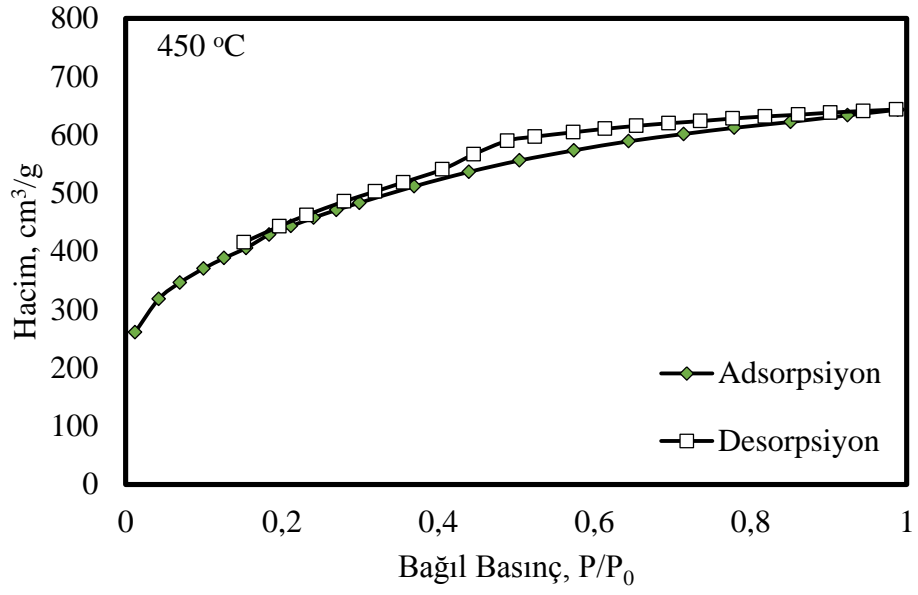
### 4.2 Aktif Karbon Üretiminde Aktivasyon Sıcaklıklarının ve Aktivasyon Kimyasal Oranlarının Karşılaştırılması

#### 4.2.1 Aktivasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması

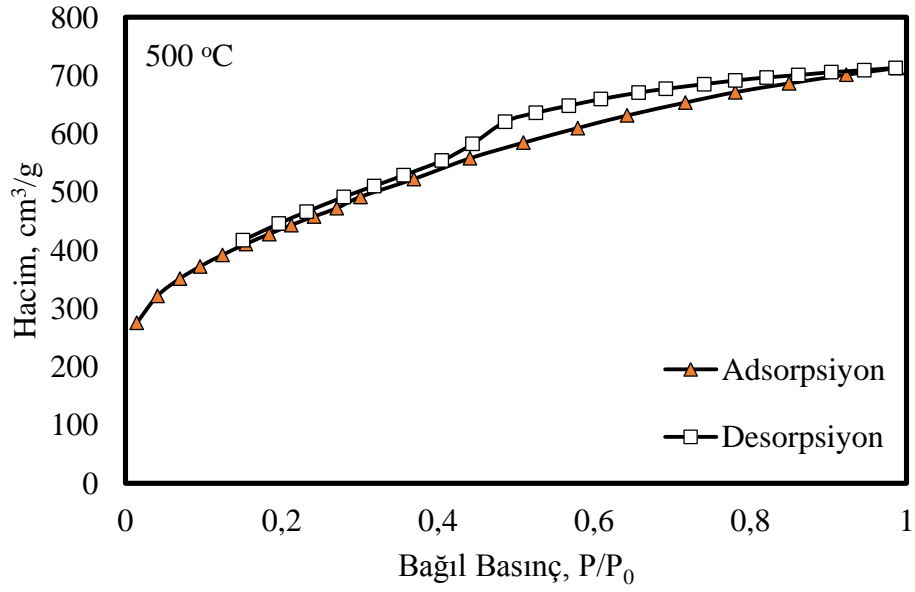
Çay atığından kütlece 1:1.5 oranında  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de ve adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



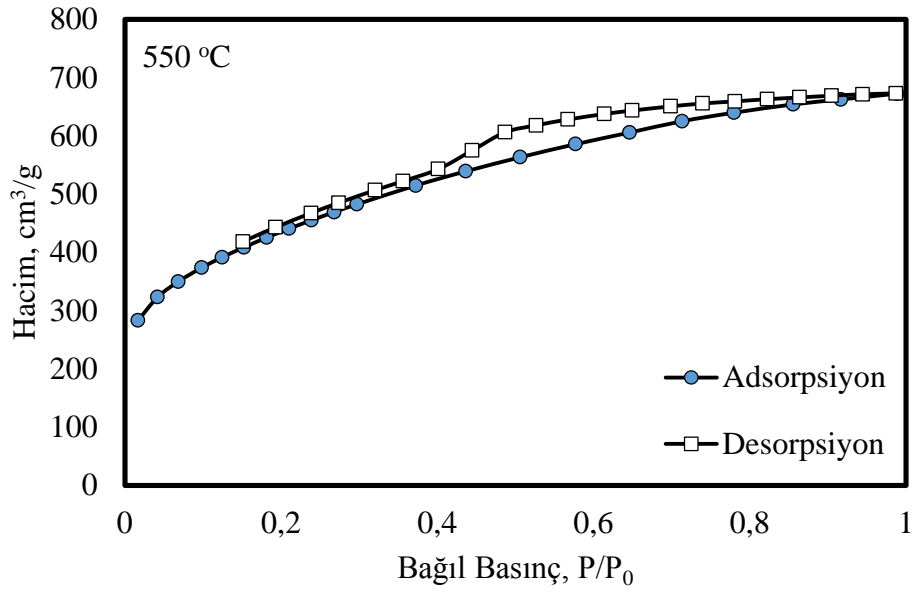
Şekil 4.1 Çay atığından 400 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



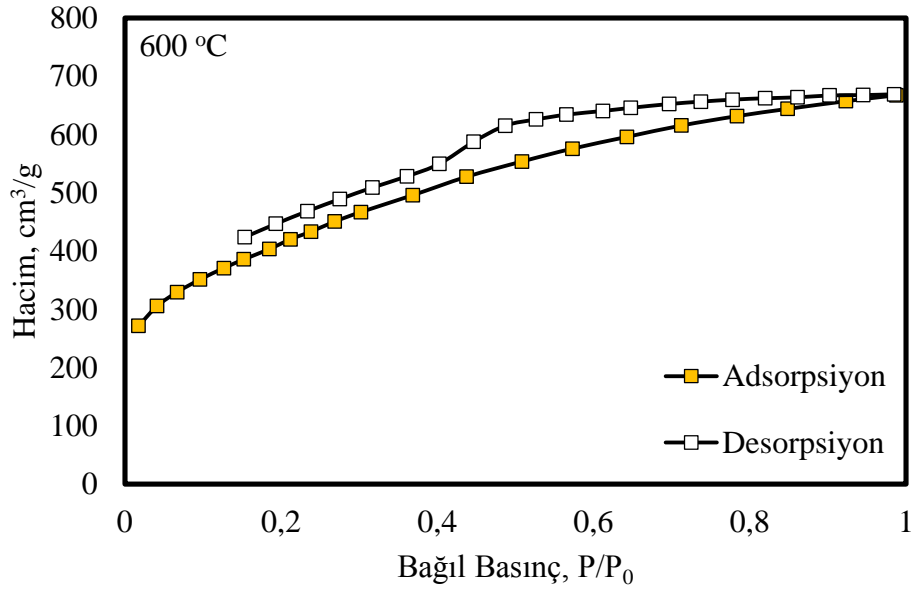
Şekil 4.2 Çay atığından 450 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin



Şekil 4.3 Çay atığından 500 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin



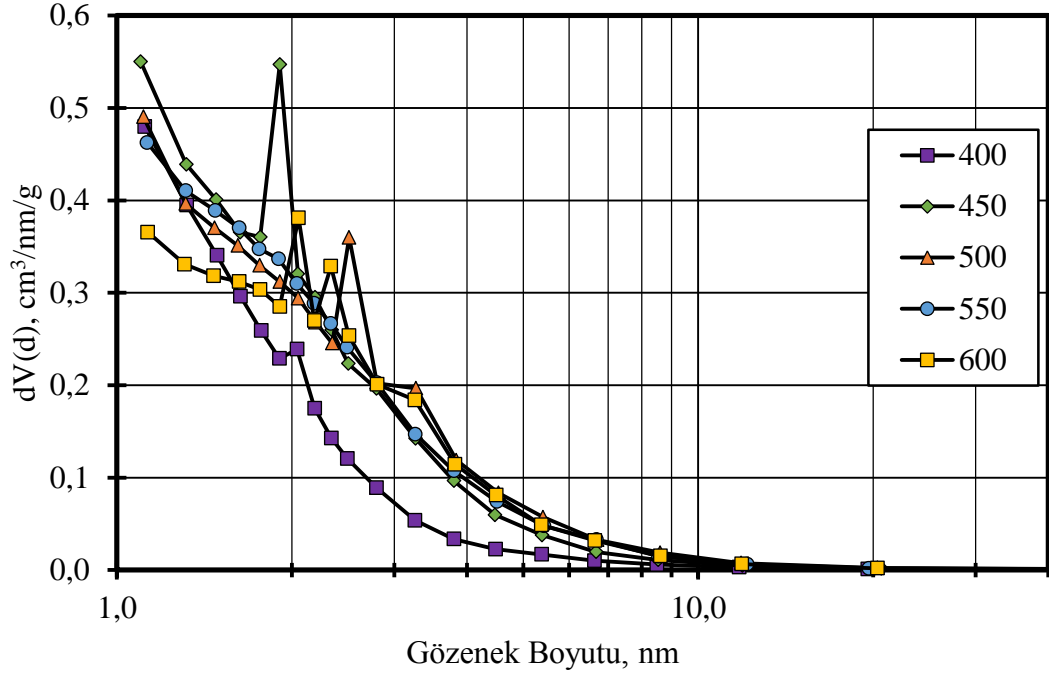
Şekil 4.4 Çay atığından 550 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin



Şekil 4.5 Çay atığından 600 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin

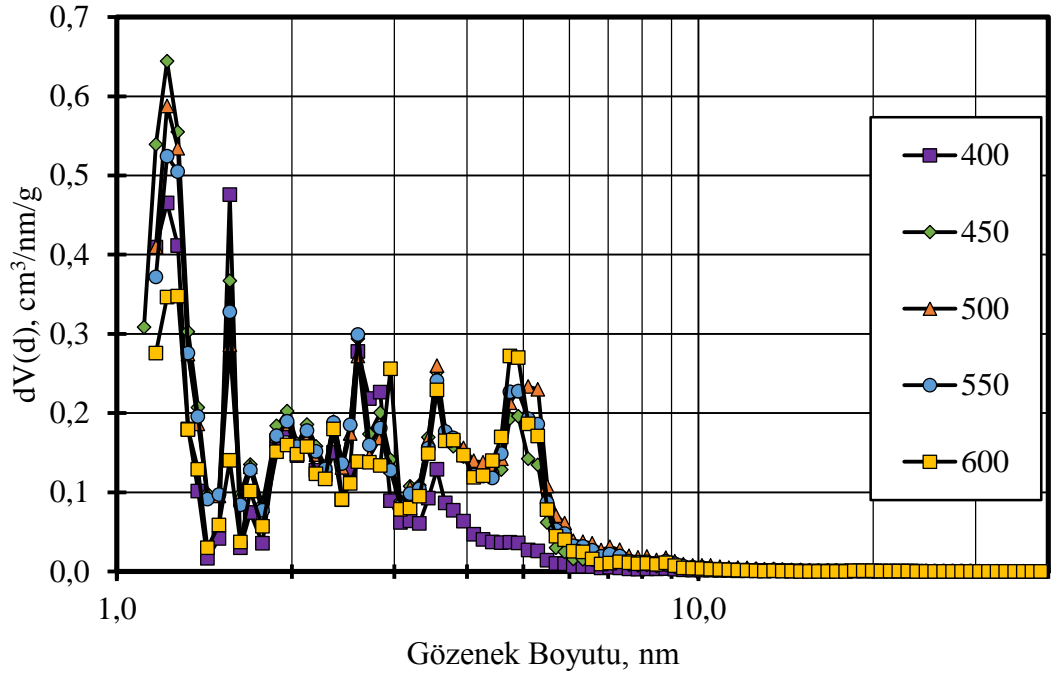
400 °C'de üretilen aktif karbonun 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin IUPAC sınıflandırmasına göre tip I izoterminin göstermektedir ve böylece mikrogözenekli malzemeleri karakterize etmektedir. Diğer sıcaklık değerleri kullanılarak üretilen aktif karbonların izoterminin ise tip IV izoterminin olan adsorpsiyon sırasında oluşan kapiller

yoğunlaşmadan kaynaklanan histerezis döngüsü sergilemektedir ve büyük miktarda mezogözenek olduğunu göstermektedir (Marsh vd. 2006).



Şekil 4.6 Çay atığından farklı aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden)

NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ise Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde üretilen aktif karbonların verim değerleri, BET yüzey alanları ve NLDFT yöntemine göre hesaplanan hacim fraksiyonları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Hacim fraksiyonları incelendiğinde 400 °C sıcaklık değerinde üretilen aktif karbonda mikrogözenekli yapının, diğer sıcaklık değerlerinde ise mezogözenekli (2-50 nm) yapının olduğu görülmüştür.

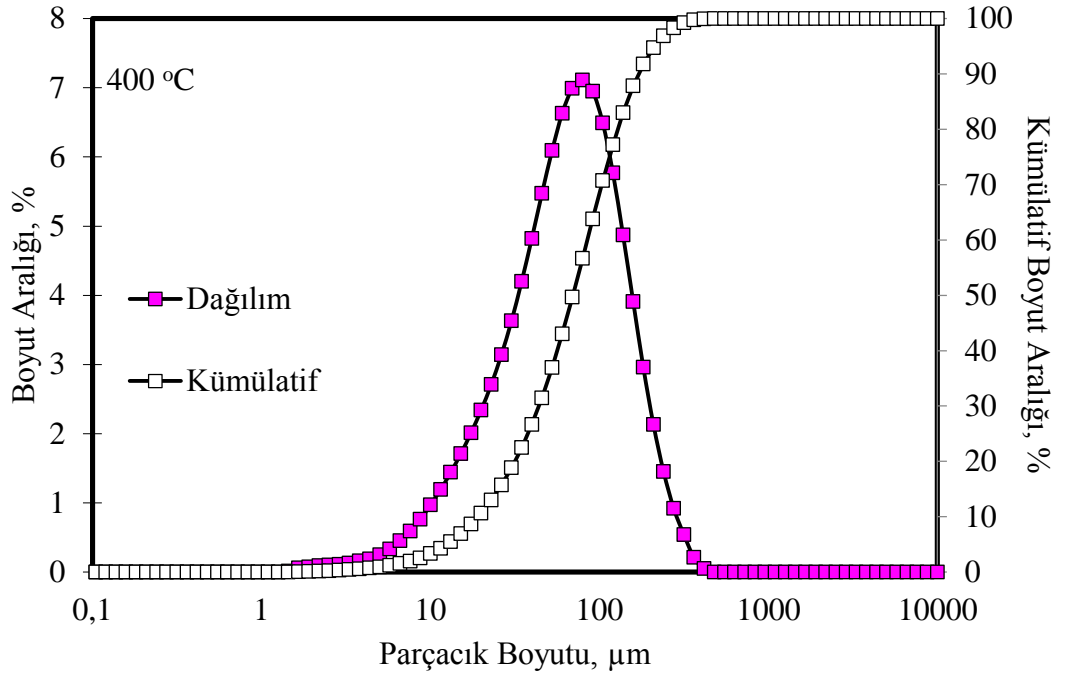


Şekil 4.7 Çay atığından farklı aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

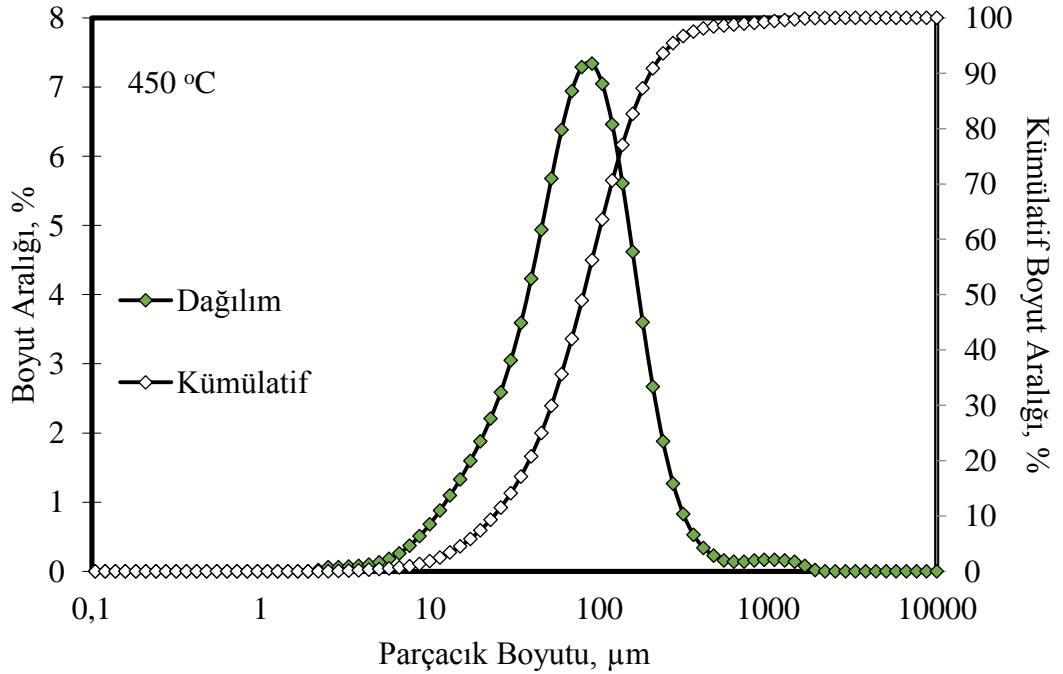
Çizelge 4.1 Çay atığından farklı aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin analiz sonuçları

Örnek	Verim (%)	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikrogözenek</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mezogözenek</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikrogözenek</sub> (%)	V <sub>mezogözenek</sub> (%)
400 °C	45.66	1138	0.6503	0.3406	0.3097	52.38	47.62
450 °C	43.95	1519	0.9564	0.3607	0.5957	37.72	62.28
500 °C	43.67	1526	1.0613	0.3377	0.7236	31.82	68.18
550 °C	43.64	1513	1.0027	0.3508	0.6519	34.99	65.01
600 °C	41.00	1451	0.9996	0.2467	0.7529	24.68	75.32

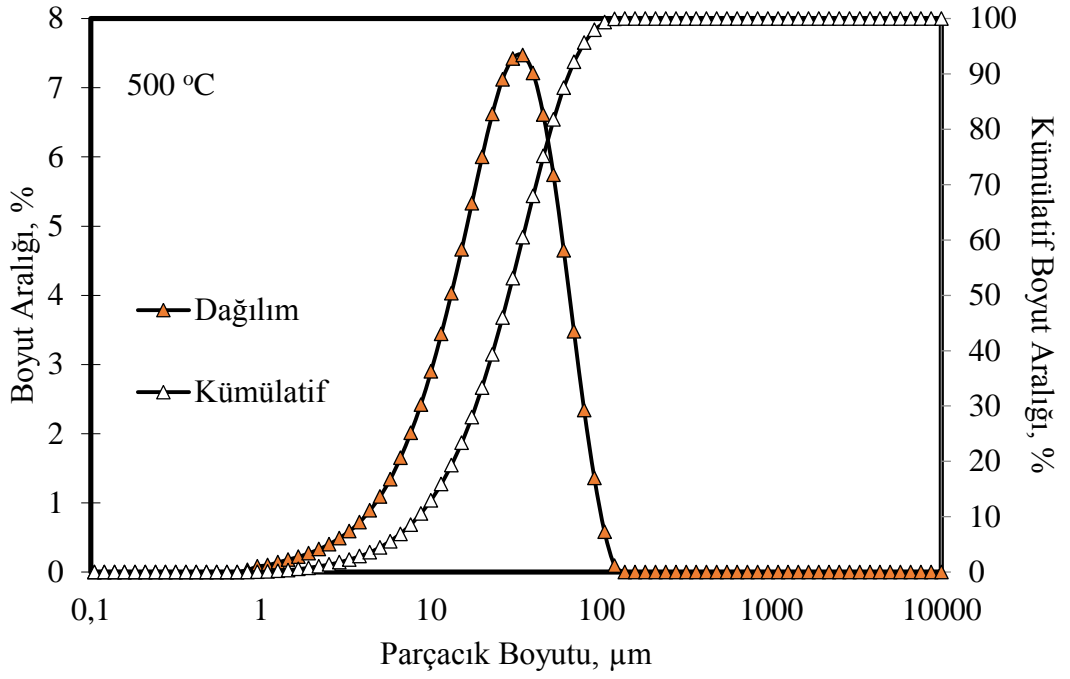
Çay atığından farklı karbonizasyon/aktivasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları incelendiğinde en yüksek yüzey alanının 500 °C aktivasyon sıcaklığında olduğu belirlenmiştir. Aktif karbonların parçacık boyut dağılım grafikleri Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.



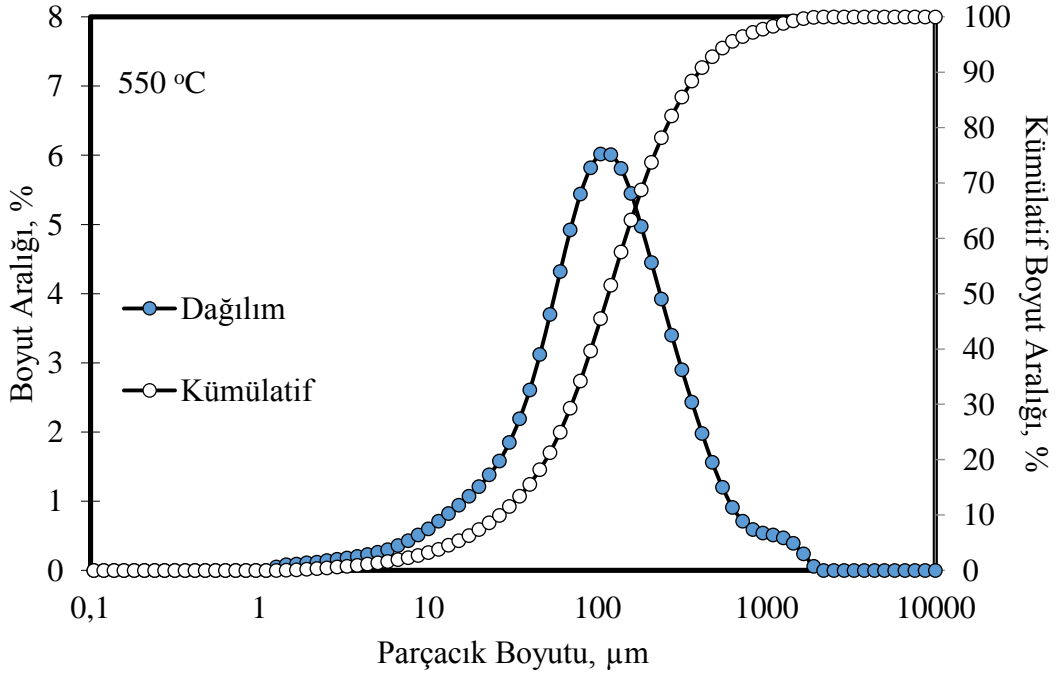
Şekil 4.8 Çay atığından 400 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı



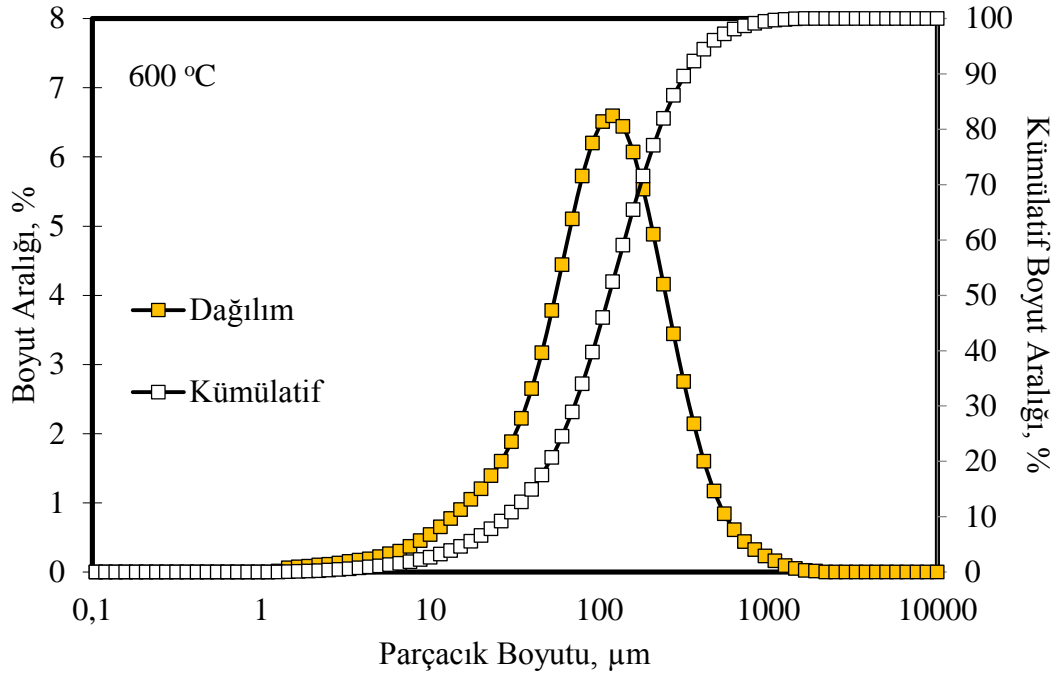
Şekil 4.9 Çay atığından 450 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı



Şekil 4.10 Çay atığından 500 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı

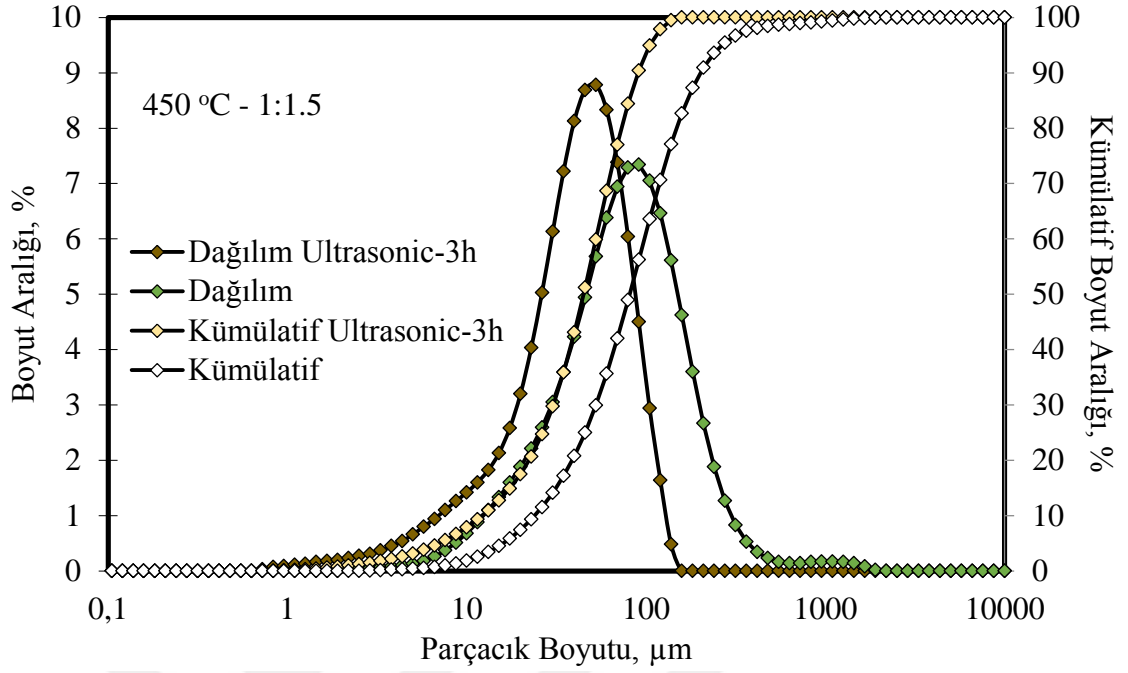


Şekil 4.11 Çay atığından 550 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı

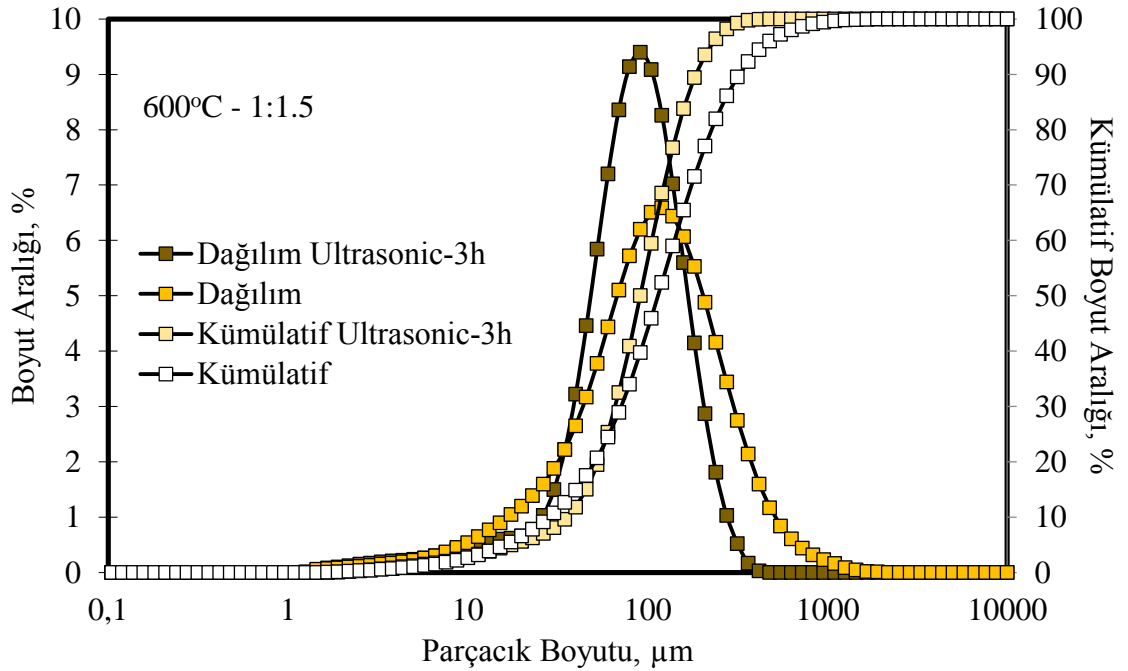


Şekil 4.12 Çay atığından 600 °C aktivasyon sıcaklığı ile üretilen aktif karbon örneğinin parçacık boyut dağılımı

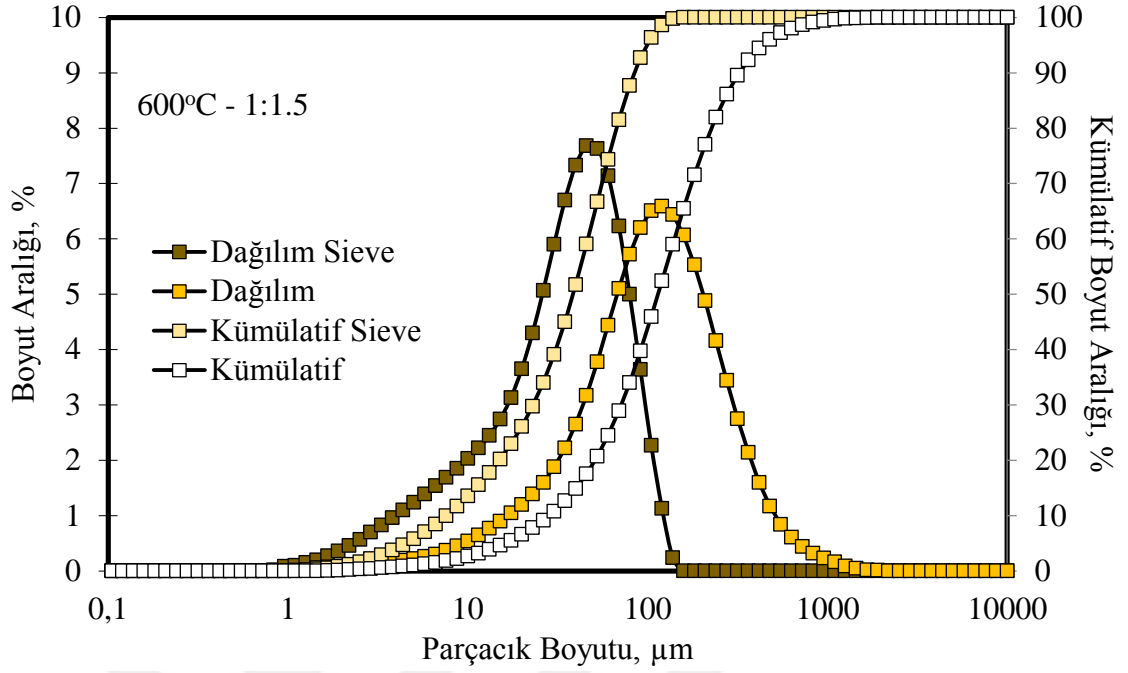
Püskürtme yöntemi ile süperkapasitör elektrotu hazırlarken, çay atığından  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile kütlece 1:1.5 aktivasyon oranı kullanılarak 450 °C ve 600 °C sıcaklık değerlerinde üretilen aktif karbonlar püskürtme cihazını tıkamıştır. Bu yüzden parçacık boyutunun küçültülmesine ihtiyaç duyulmuştur. 450 °C ve 600 °C’de üretilen aktif karbonlar ultrasonik banyoda bekletme (3 saat) işlemleri ve eleme işlemleri tabi tutularak parçacık boyutları küçültülmüştür. İşleme tabi tutulan aktif karbon örneklemlerinin parçacık boyut dağılımları Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.13 Çay atığından 450 °C’de 1:1.5 aktivasyon oranı ile üretilen aktif karbonun ve 3 saat ultrasonik banyoda bekletilen örneklerin parçacık boyut dağılımı



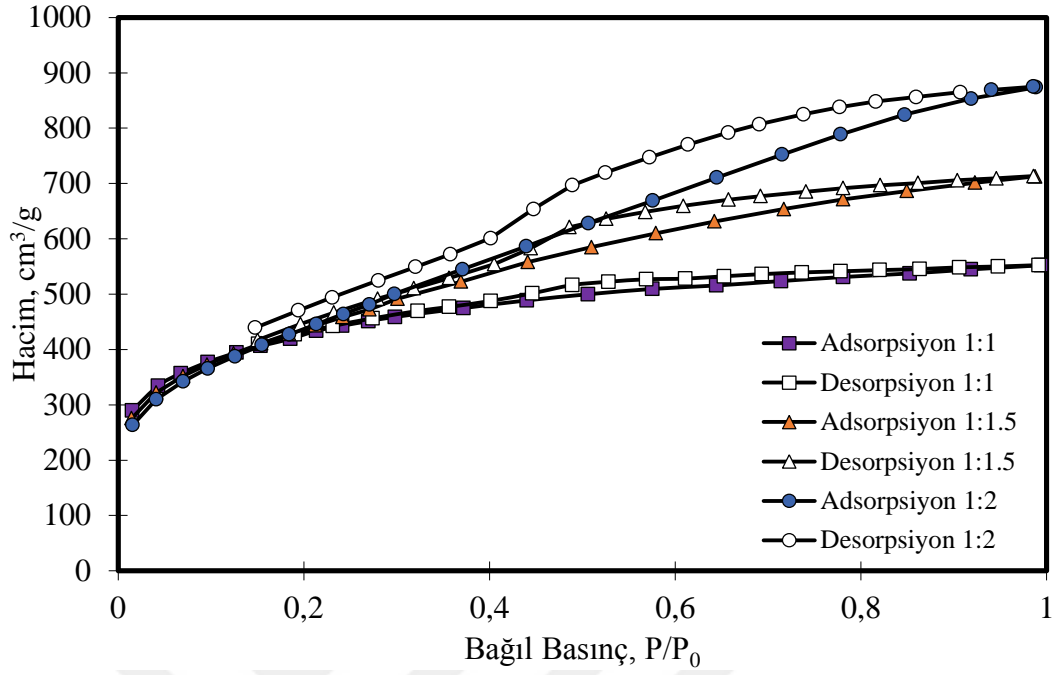
Şekil 4.14 Çay atığından 600 °C’de 1:1.5 aktivasyon oranı ile üretilen aktif karbonun ve 3 saat ultrasonik banyoda bekletilen örneklerin parçacık boyut dağılımı



Şekil 4.15 Çay atığından 600 °C’de 1:1.5 aktivasyon oranı ile üretilen aktif karbonun ve elekten geçirilen örneklerin parçacık boyut dağılımı

#### 4.2.2 Aktivasyon kimyasal oranlarının karşılaştırılması

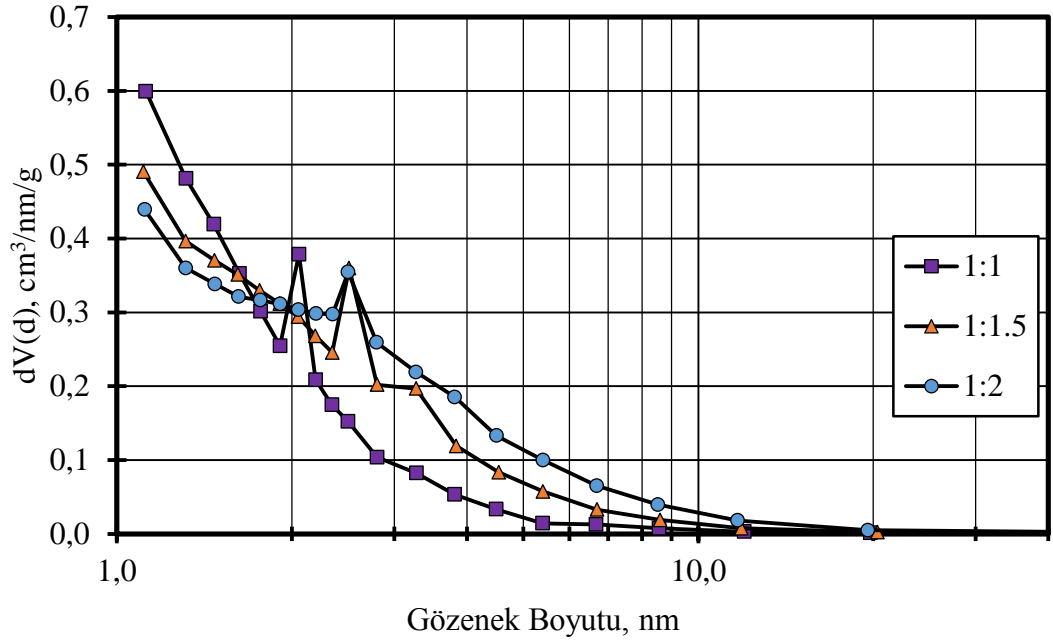
Azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbon üretimi için katkılama gerçekleştirilecek orijinal aktif karbonun en uygun çalışma koşulları seçiminde, çay atığından farklı sıcaklık değerleri kullanılarak  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile üretilen aktif karbonlar arasından en yüksek BET yüzey alanı değeri 500 °C aktivasyon sıcaklığında bulunmuştur. Bu aşamada ise aktif karbon üretiminde sıcaklık değerini sabit tutarak sırasıyla; çay atığı ve  $ZnCl_2$  miktarları kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 aktivasyon kimyasal oranlarında karşılaştırılmıştır. Şekil 4.16’da azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ise Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



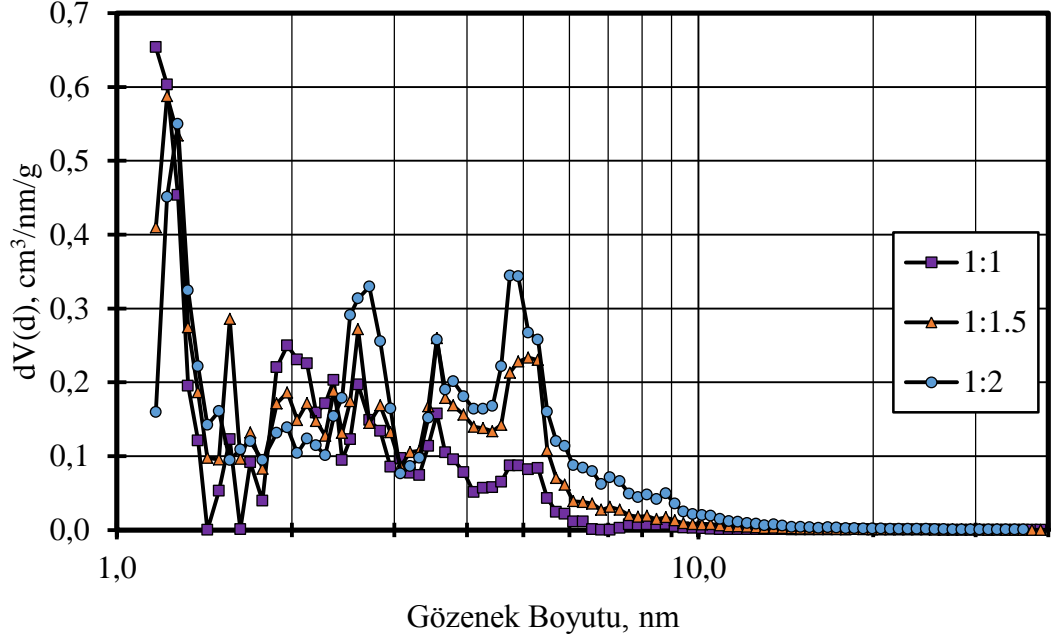
Şekil 4.16 Çay atığından 500 °C'de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Kütlece 1:1 oranı kullanılarak üretilen aktif karbonun 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre tip I ve tip IV izoterminin kombinasyonu şeklindedir ve büyük ölçüde mikrogözenekli/mezogözenekli malzemeleri karakterize etmektedir. Kütlece 1:1.5 ve 1:2 oranları ile üretilen aktif karbonların izotermi ise tip IV izotermi sergilemektedir ve büyük miktarda mezogözenek olduğunu göstermektedir.

NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ise Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Farklı aktivasyon kimyasalı oranlarında üretilen aktif karbonların verim değerleri, BET yüzey alanları ve NLDFT yöntemine göre hesaplanan hacim fraksiyonları Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden)

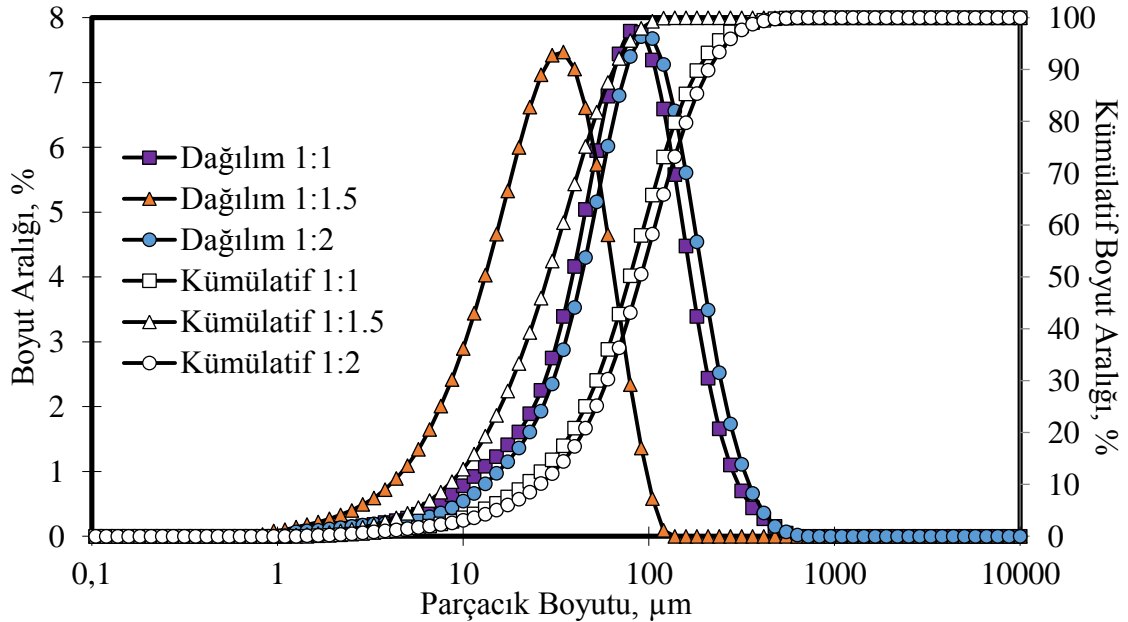


Şekil 4.18 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.2 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları

Örnek	Verim (%)	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikrogözenek</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mezogözenek</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikrogözenek</sub> (%)	V <sub>mezogözenek</sub> (%)
1:1 (w/w)	41.85	1439	0.8160	0.4243	0.3917	52.00	48.00
1:1.5 (w/w)	43.67	1526	1.0613	0.3377	0.7236	31.82	68.18
1:2 (w/w)	42.60	1564	1.3088	0.2620	1.0468	20.02	79.98

Kütlece 1:1.5 ve 1:2 aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları incelendiğinde yüzey alanlarının birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir ve bu yüzden ZnCl<sub>2</sub> kimyasal maddesinin daha az kullanıldığı kütlece 1:1.5 aktivasyon oranına sırasıyla azot, kükürt ve fosfor katkılanması için karar verilmiştir. Aktif karbonların parçacık boyut dağılım grafikleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Parçacık boyut analiz sonuçları incelendiğinde parçacık boyutu daha küçük olan aktif karbon püskürtme ile elektrot hazırlamada avantaj sağlamaktadır.

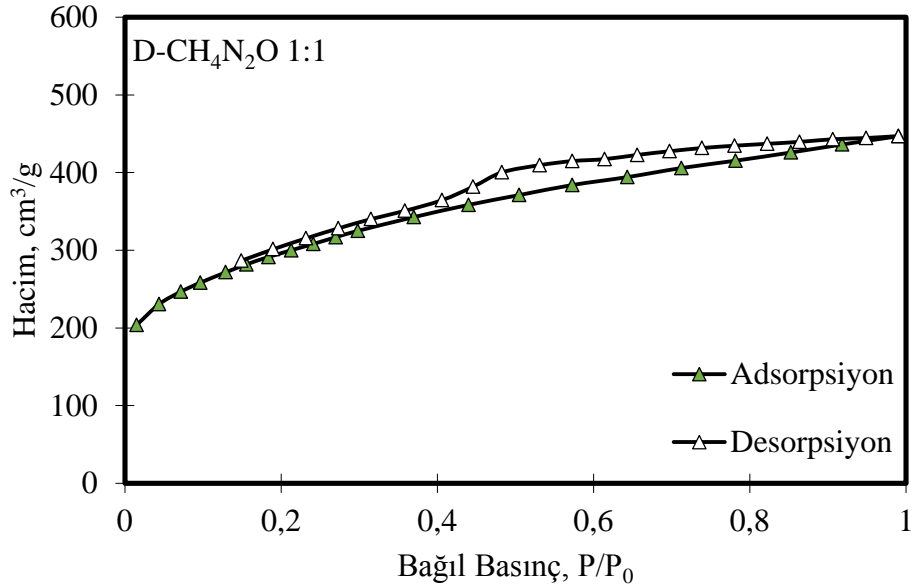


Şekil 4.19 Çay atığından 500 °C’de farklı aktivasyon kimyasalı oranları ile üretilen aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımı

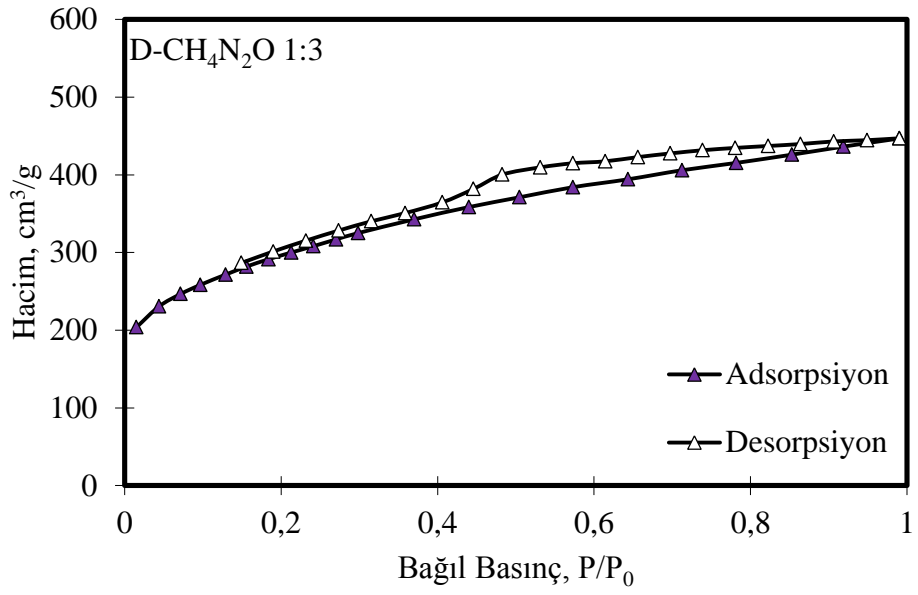
### 4.3 Aktif Karbona Azot, Kükürt ve Fosfor Katkılama

#### 4.3.1 Azot katkılama

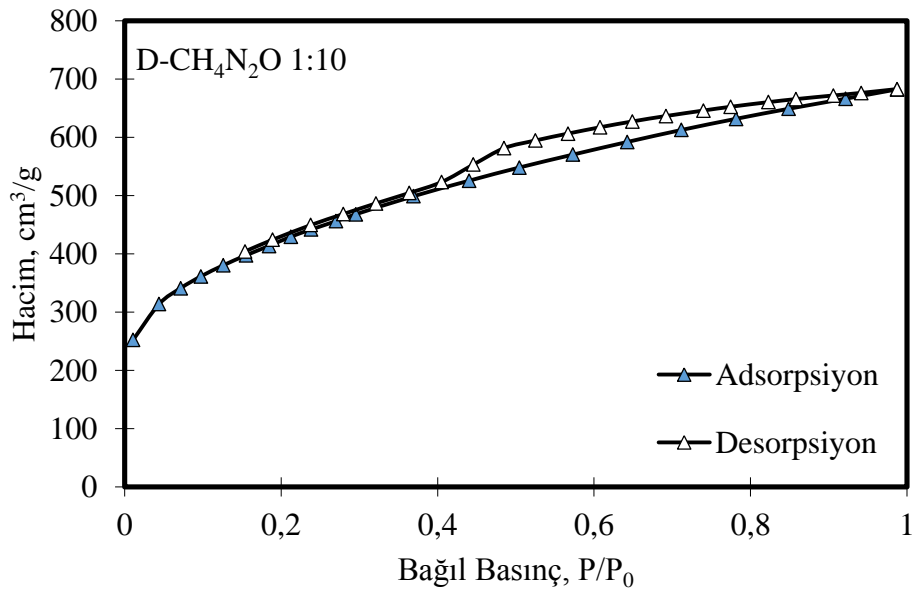
Çay atığından  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kütlece 1:1.5 oranında üretilen aktif karbona  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kütlece 1:1 ve 1:3 oranında üre katkılaması ( $D-CH_4N_2O$ ) yapılmıştır. Ayrıca mikrodalga yöntemi ile 1:10 (5 dk) ve 1:25 (8 dk) oranlarında da üre katkılaması yapılmıştır. Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve Şekil 4.24'de ise adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları gösterilmiştir.



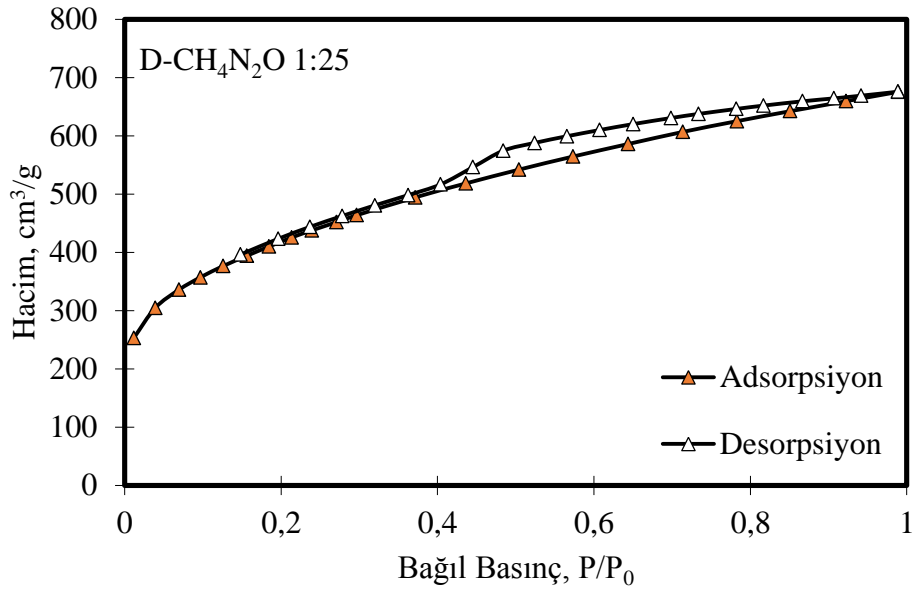
Şekil 4.20 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:1 oranında  $CH_4N_2O$  (üre) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



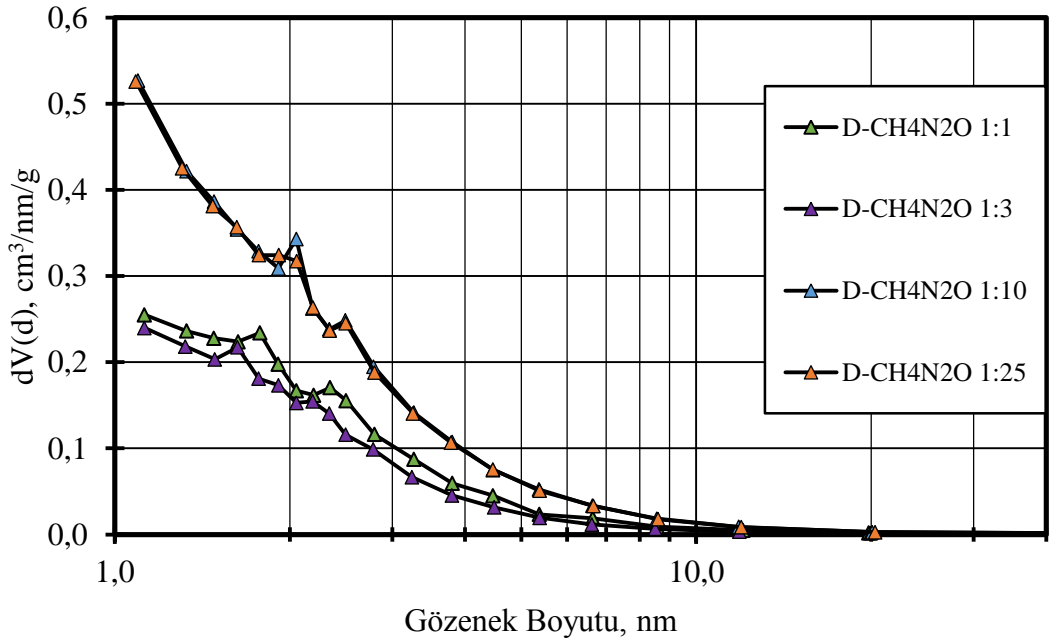
Şekil 4.21 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:3 oranında CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (üre) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin



Şekil 4.22 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:10 oranında CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (üre) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin



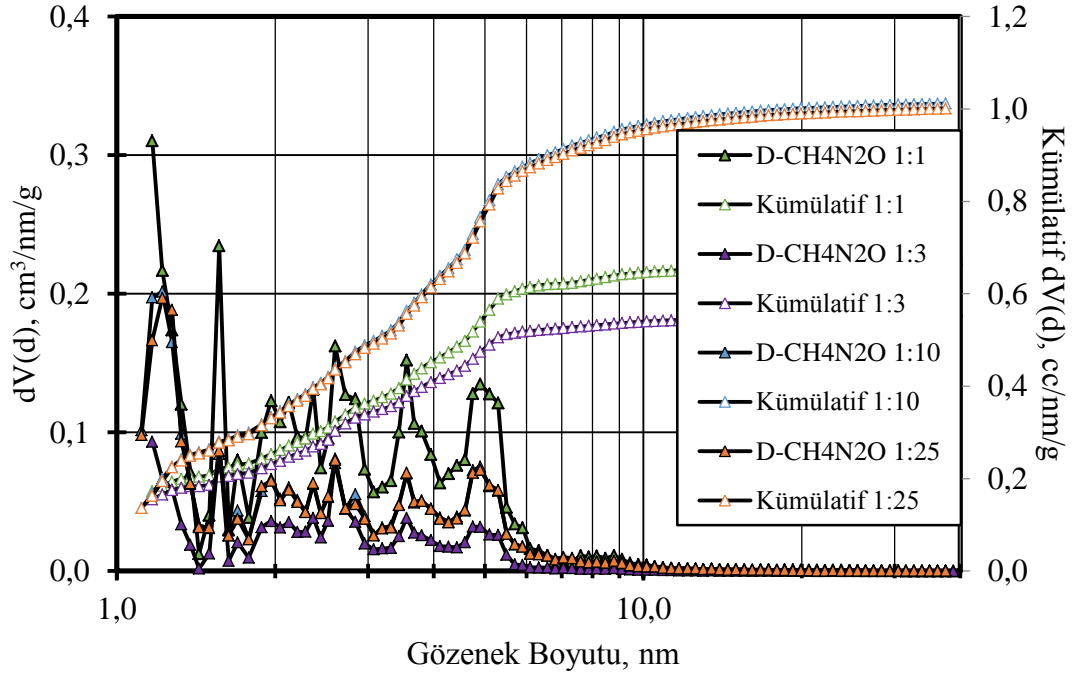
Şekil 4.23 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:25 oranında  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.24 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 1:1, (b) 1:3, (c) 1:10, (d) 1:25 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden)

Azot katkılması gerçekleştirilmiş aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden, histerezis döngüsünün varlığından mezogözenekli yapının daha baskın olduğu gözlemlenmektedir ve şekillerde gösterilen izotermeler IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV sınıfına girmektedir.

Azot katkılı aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ise Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Aktif karbonların verim değerleri, BET yüzey alanları ve NLDFT yöntemine göre hesaplanan hacim fraksiyonları Çizelge 4.3’de verilmiştir.



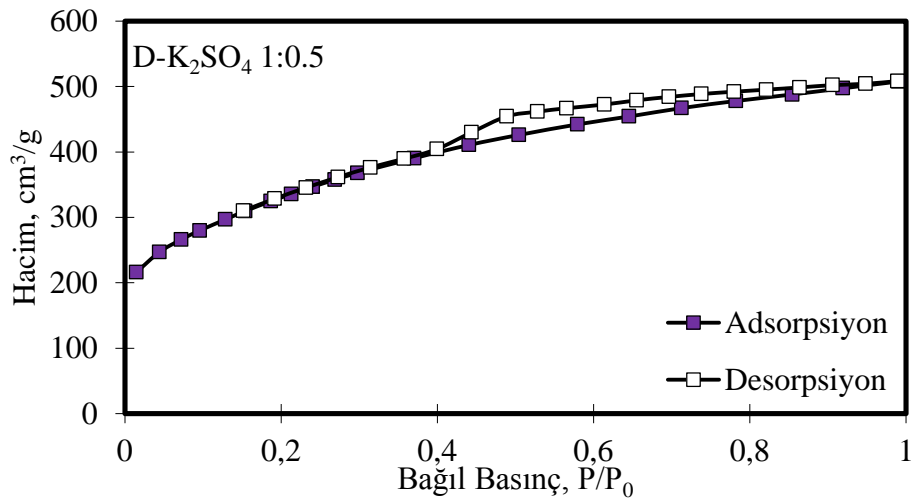
Şekil 4.25 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (üre) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 1:1, (b) 1:3, (c) 1:10, (d) 1:25 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.3 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (üre) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları

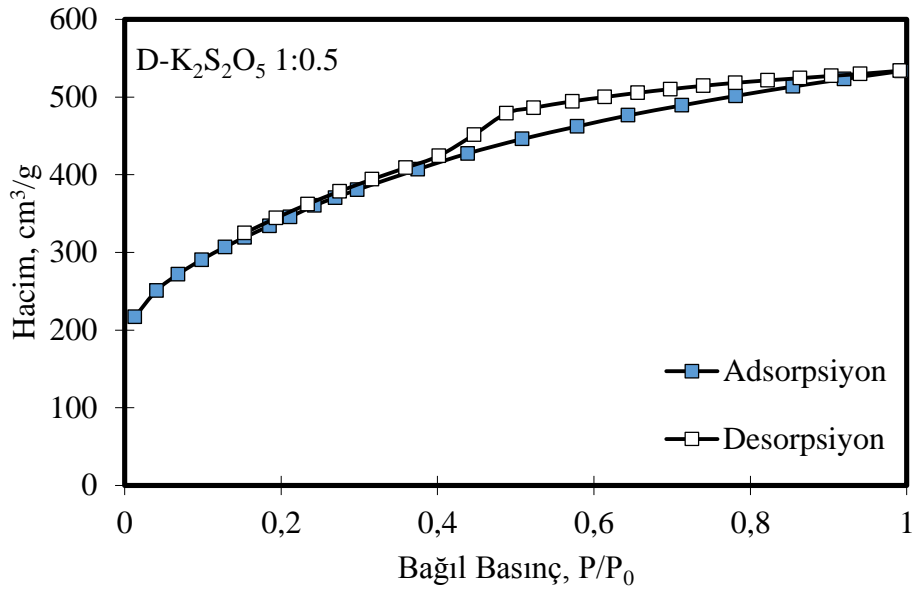
Örnek	Verim (%)	BET Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{toplam}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikrogözenek}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mezogözenek}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikrogözenek}}$ (%)	$V_{\text{mezogözenek}}$ (%)
1:1 (w/w)	90.67	1012	0.6630	0.2568	0.4062	38.74	61.26
1:3 (w/w)	72.13	879.9	0.5525	0.2343	0.3182	42.41	57.59
1:10 (w/w)	-	1469	1.0115	0.3387	0.6728	33.49	66.51
1:25 (w/w)	-	1455	1.0007	0.3361	0.6646	33.59	66.41

#### 4.3.2 Kükürt katkılama

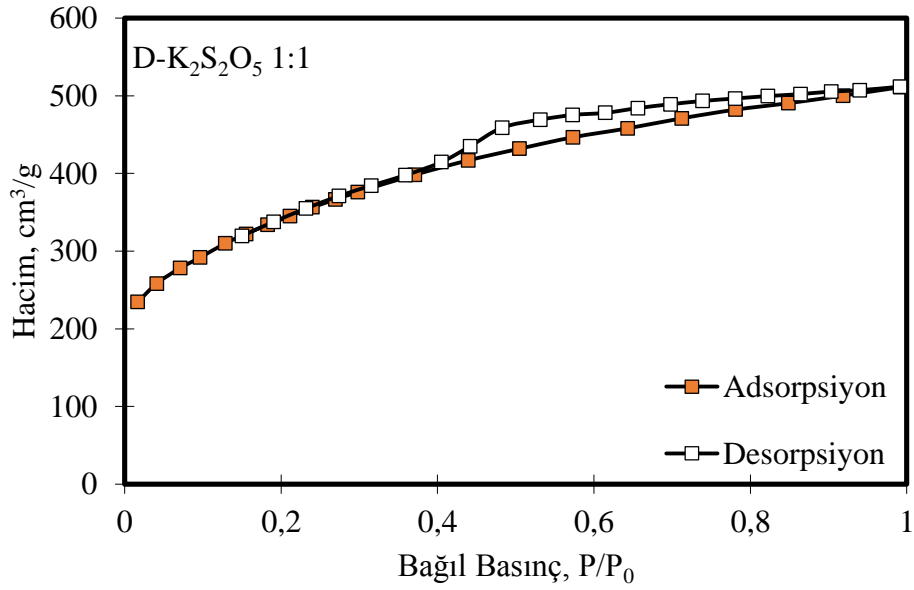
Çay atığından  $\text{ZnCl}_2$  aktivasyon aracı ile  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kütlece 1:1.5 oranında üretilen aktif karbona  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem ile kütlece 1:0.5 oranında potasyum sülfat katkılaması ( $\text{D-K}_2\text{SO}_4$ ), ayrıca 1:0.5 ve 1:1 oranında potasyum metabisülfat katkılaması ( $\text{D-K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) yapılmıştır. Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve Şekil 4.29'da ise adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.26 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında  $\text{K}_2\text{SO}_4$  katkılaması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

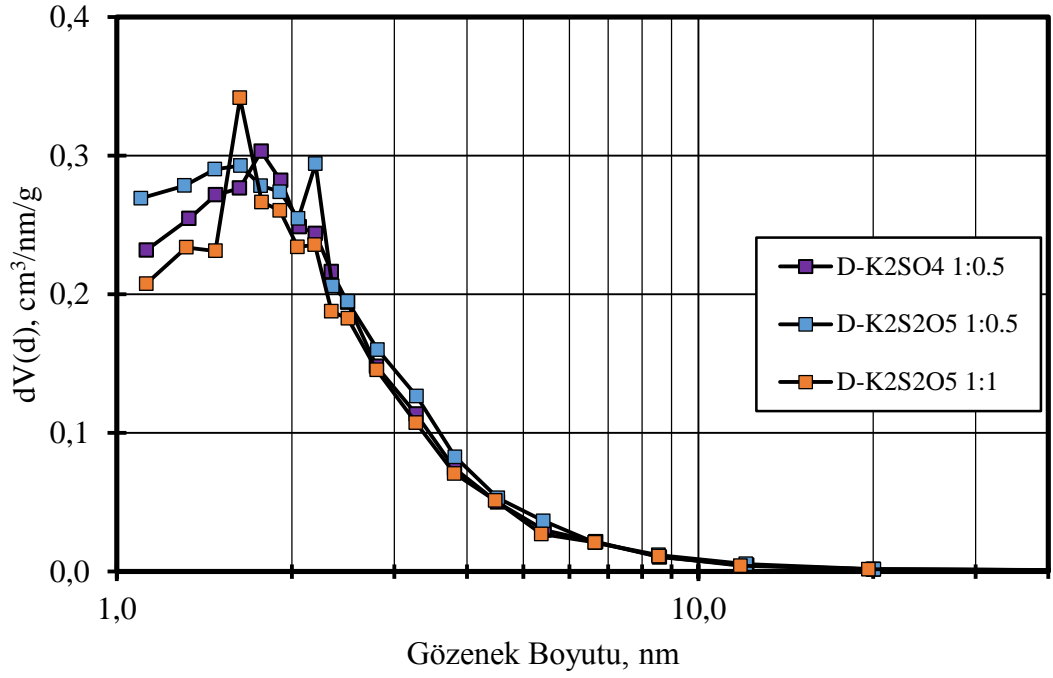


Şekil 4.27 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



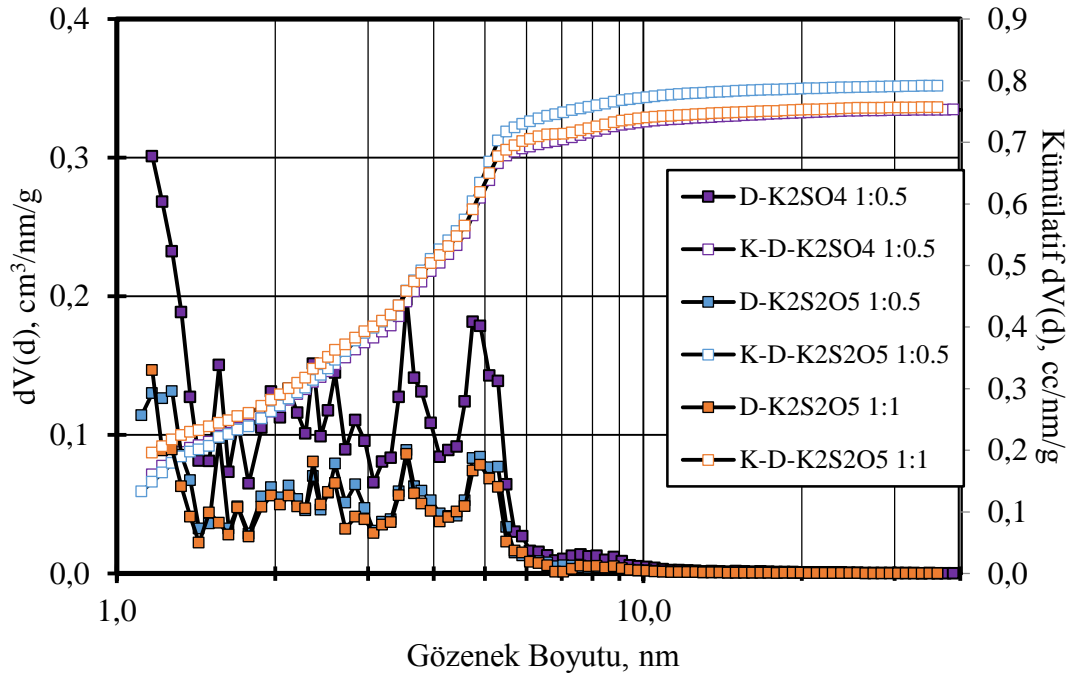
Şekil 4.28 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:1 oranında K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Kükürt katkılması gerçekleştirilmiş aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden, histerezis döngüsünün varlığından mezogözenekli yapının daha baskın olduğunu göstermektedir ve şekillerde gösterilen izotermeler IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV sınıfına girmektedir.



Şekil 4.29 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda kükürt (S) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a)  $K_2SO_4$  1:0.5, (b)  $K_2S_2O_5$  1:0.5, (c)  $K_2S_2O_5$  1:1 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden)

Kükürt katkılı aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ise Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Aktif karbonların verim değerleri, BET yüzey alanları ve NLDFT yöntemine göre hesaplanan hacim fraksiyonları Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.30 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a)  $K_2SO_4$  1:0.5, (b)  $K_2S_2O_5$  1:0.5, (c)  $K_2S_2O_5$  1:1 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

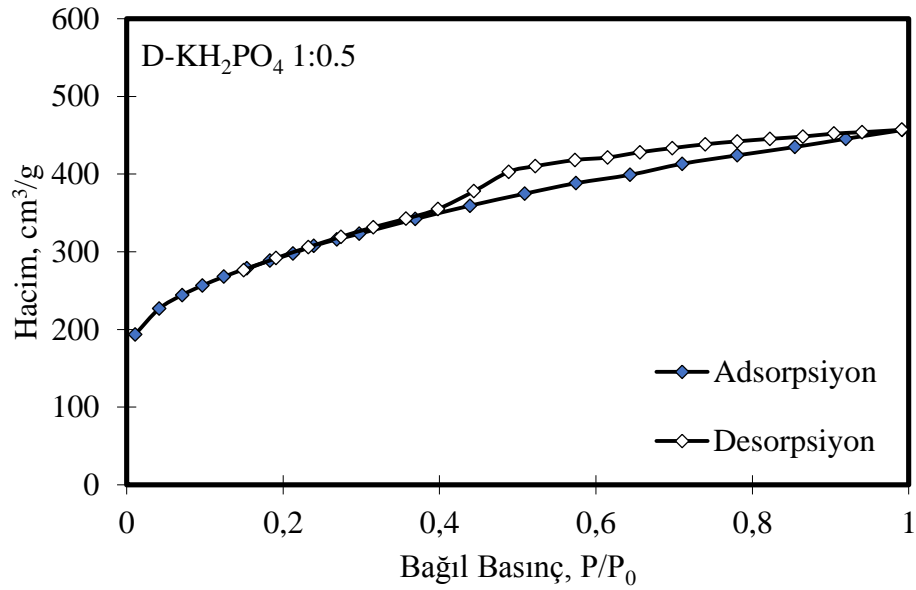
Çizelge 4.4 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda  $K_2SO_4$  ve  $K_2S_2O_5$  katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları

Örnek	Verim (%)	BET Yüze Alanı ( $m^2/g$ )	$V_{toplam}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mikrogözenek}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mezogözenek}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mikrogözenek}$ (%)	$V_{mezogözenek}$ (%)
$K_2SO_4$ 1:0.5 (w/w)	60.50	1152	0.7527	0.2661	0.4866	35.36	64.64
$K_2S_2O_5$ 1:0.5 (w/w)	58.35	1193	0.7913	0.2670	0.5243	33.75	66.25
$K_2S_2O_5$ 1:1 (w/w)	49.68	1176	0.7564	0.2855	0.4709	37.75	62.25

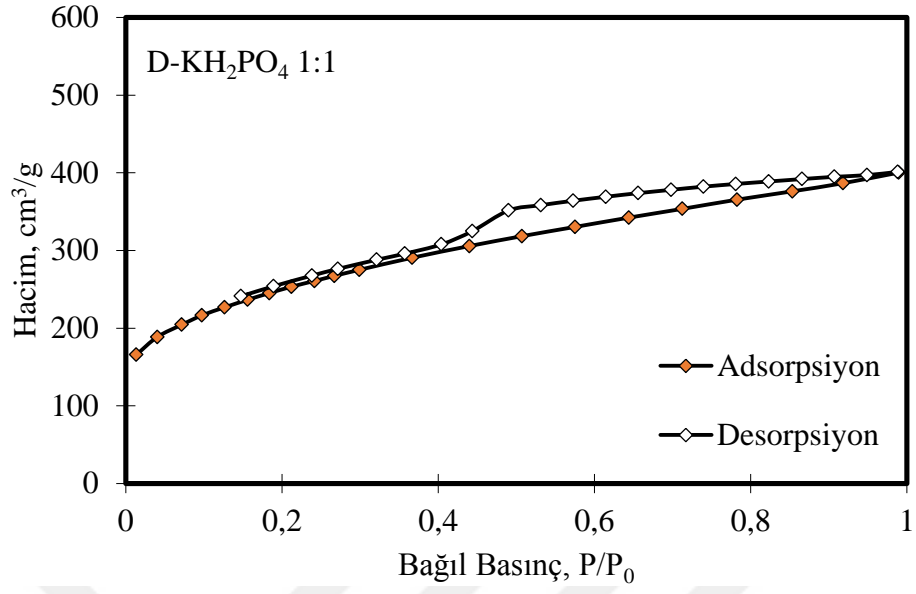
### 4.3.3 Fosfor katkılama

Çay atığından  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kütlece 1:1.5 oranında üretilen aktif karbona  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlemiyle kütlece 1:0.5 ve 1:1 oranında mono potasyum fosfat katkılaması ( $D-KH_2PO_4$ ), ayrıca 1:0.1 ve 1:0.5 oranında amonyum dihidrojen fosfat katkılaması ( $D-NH_4H_2PO_4$ ) yapılmıştır. Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve Şekil 4.35'de ise adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları gösterilmiştir.

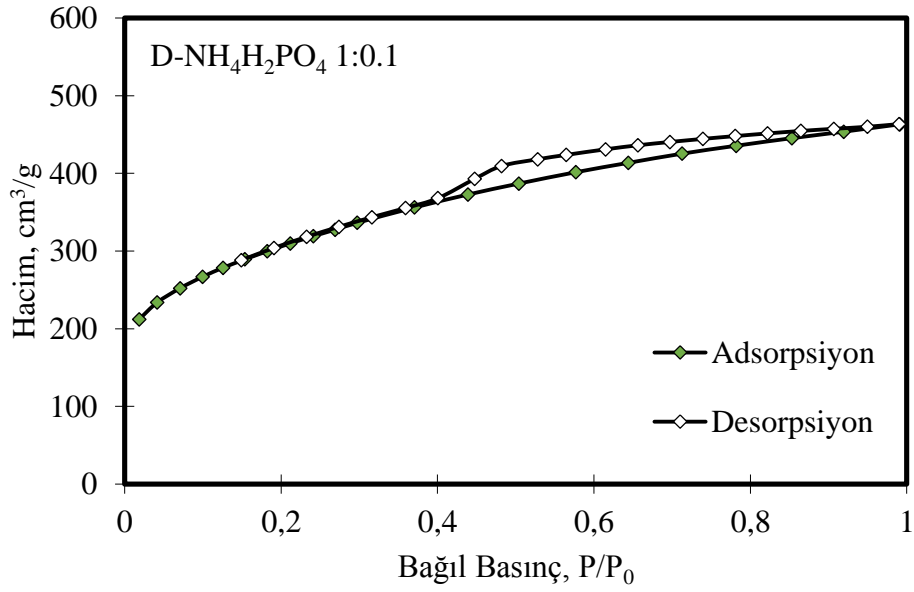
Fosfor katkılaması gerçekleştirilmiş aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden, histeresis döngüsünün varlığından mezogözenekli yapının daha baskın olduğu gözlemlenmektedir ve şekillerde gösterilen izoterm IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV sınıfına girmektedir.



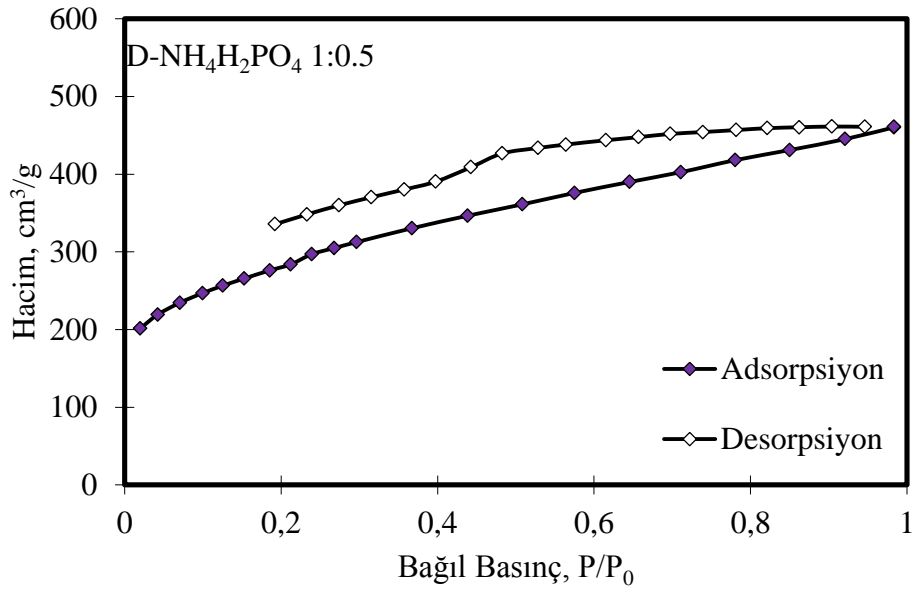
Şekil 4.31 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında  $KH_2PO_4$  katkılaması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



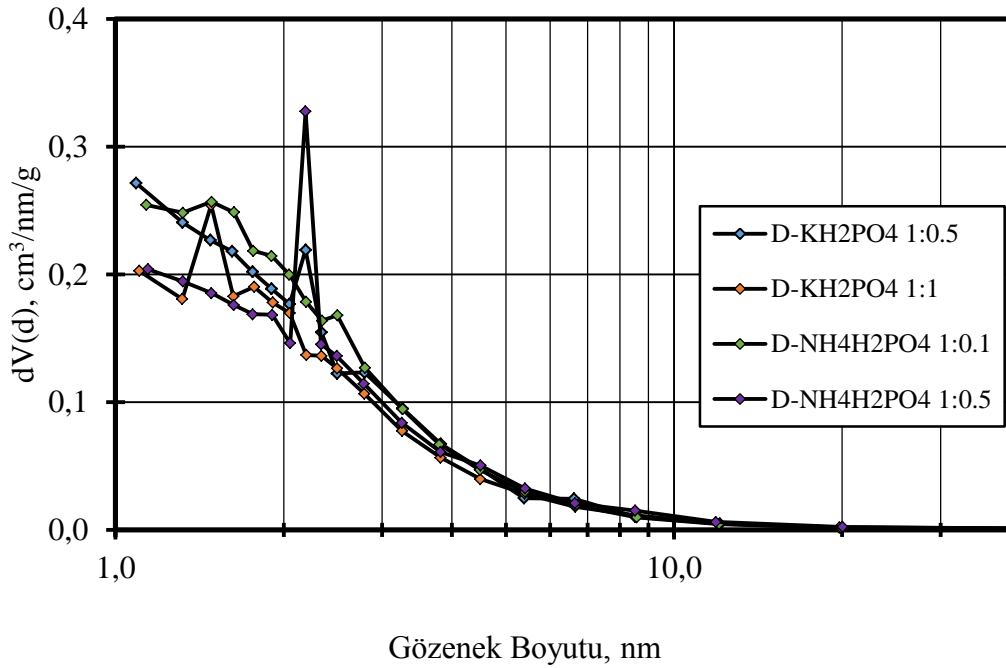
Şekil 4.32 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:1 oranında KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.33 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.1 oranında NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

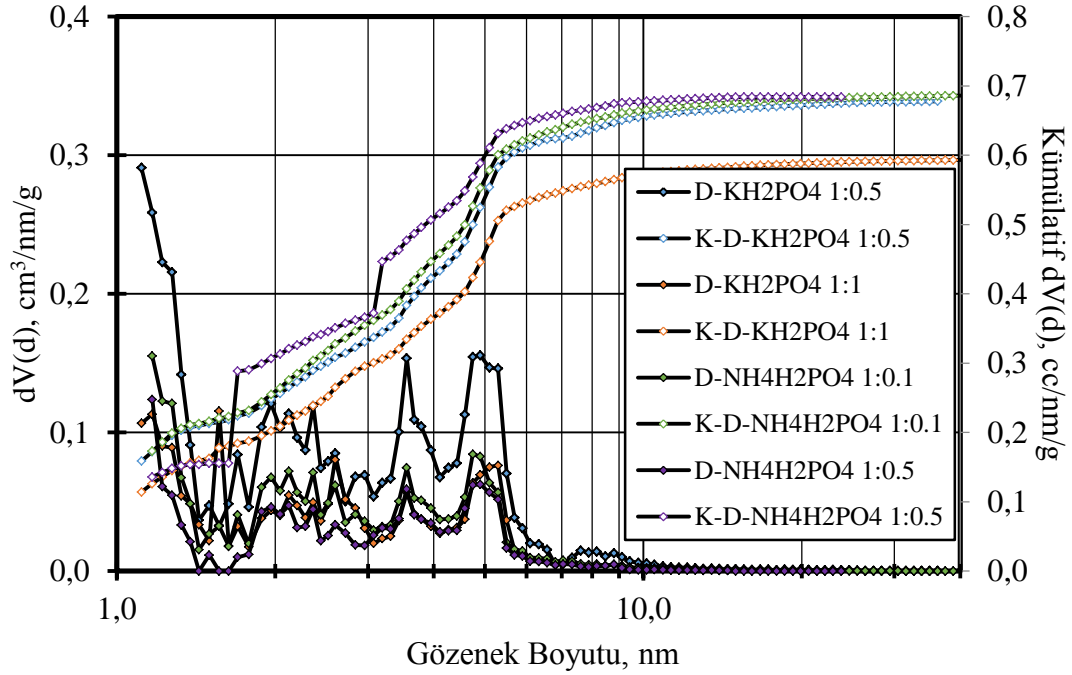


Şekil 4.34 Çay atığından üretilen aktif karbona 1:0.5 oranında  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.35 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda fosfor (P) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:0.5, (b)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:1, (c)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1:0.1, (d)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1:0.5 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden)

Fosfor katkılı aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ise Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Aktif karbonların verim değerleri, BET yüzey alanları ve NLDFT yöntemine göre hesaplanan hacim fraksiyonları Çizelge 4.5'de verilmiştir.



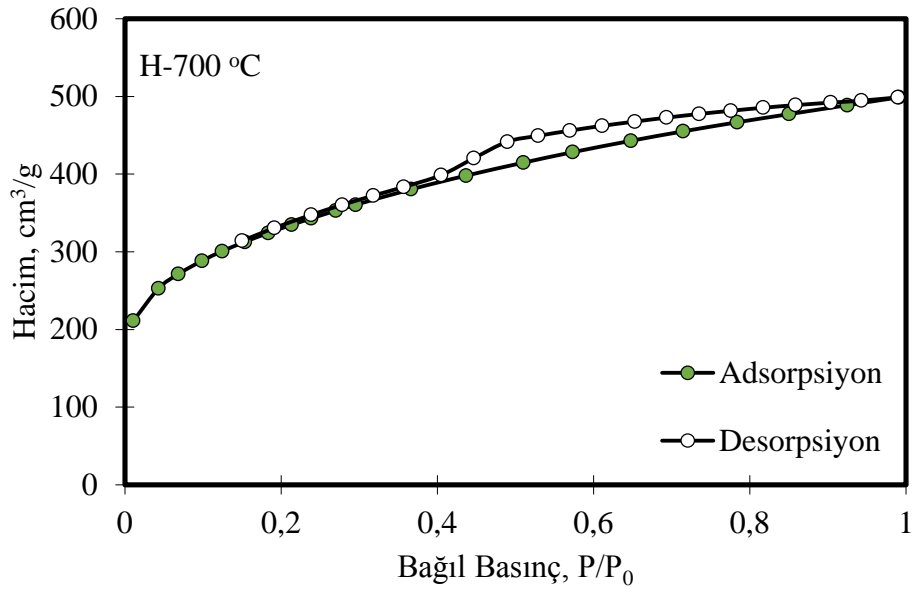
Şekil 4.36 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda fosfor (P) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:0.5, (b)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:1, (c)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1:0.1, (d)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1:0.5 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.5 Çay atığından üretilen aktif karbona farklı oranlarda  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları

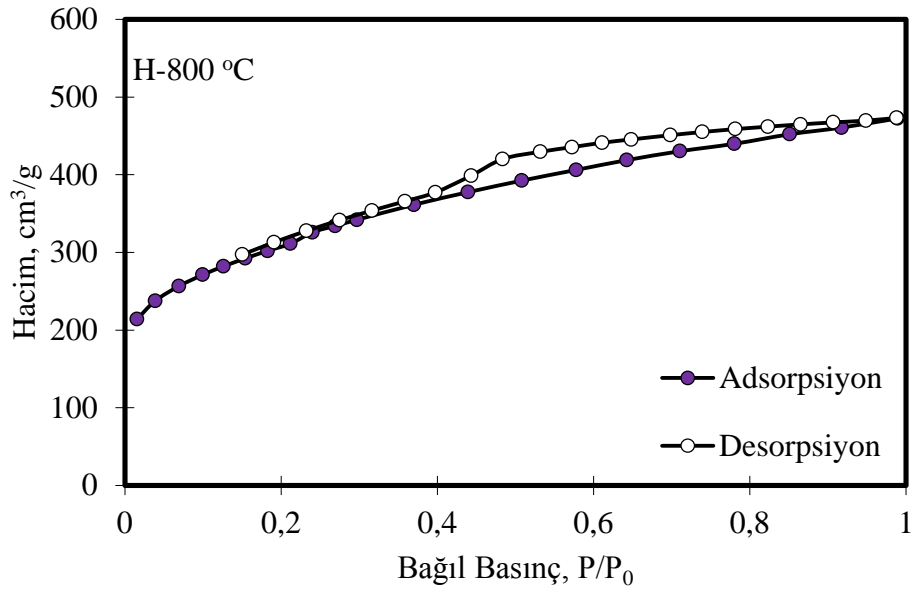
Örnek	Verim (%)	BET Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{toplam}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikrogözenek}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mezogözenek}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikrogözenek}}$ (%)	$V_{\text{mezogözenek}}$ (%)
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1:0.5 (w/w)	85.96	1010	0.6777	0.2519	0.4258	37.17	62.83
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1:1 (w/w)	86.63	859.1	0.5931	0.2051	0.3880	34.59	65.41
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:0.1 (w/w)	86.10	1051	0.6860	0.2592	0.4268	37.79	62.21
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:0.5 (w/w)	94.08	975.9	0.6839	0.3097	0.3742	45.29	54.71

#### 4.4 Aktif Karbona Isıl İşlem Uygulanması

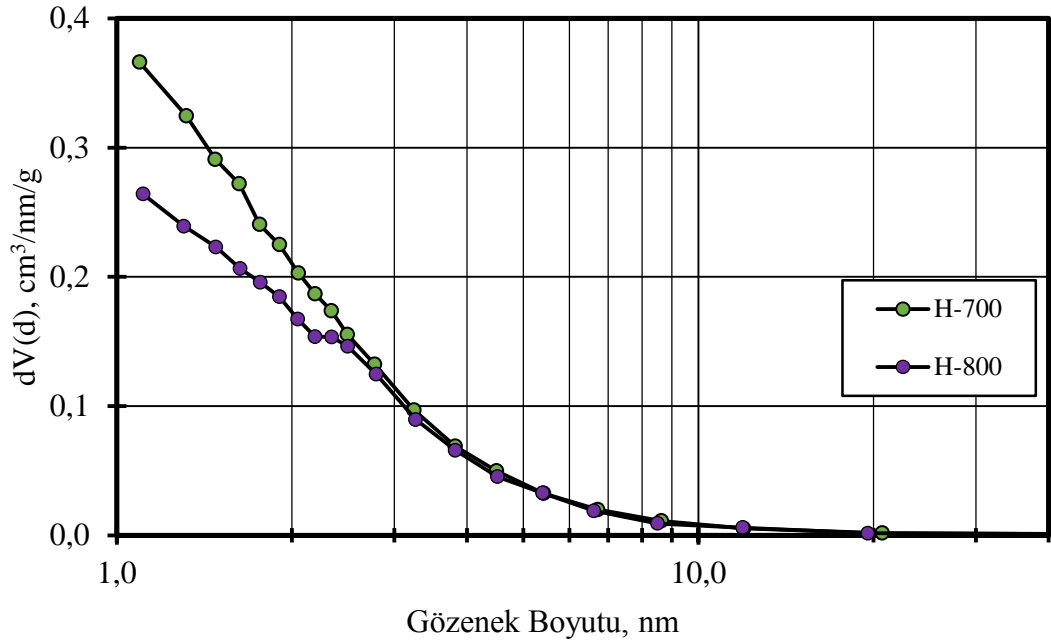
Çay atığından  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kütlece 1:1.5 oranında üretilen aktif karbona katkı yapılmadan  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (H-700) ve  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (H-800) sıcaklık değerinde ikinci ısıl işlem uygulanmıştır. Şekil 4.37, Şekil 4.38'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve Şekil 4.39'da ise adsorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.37 Çay atığından üretilen aktif karbona  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

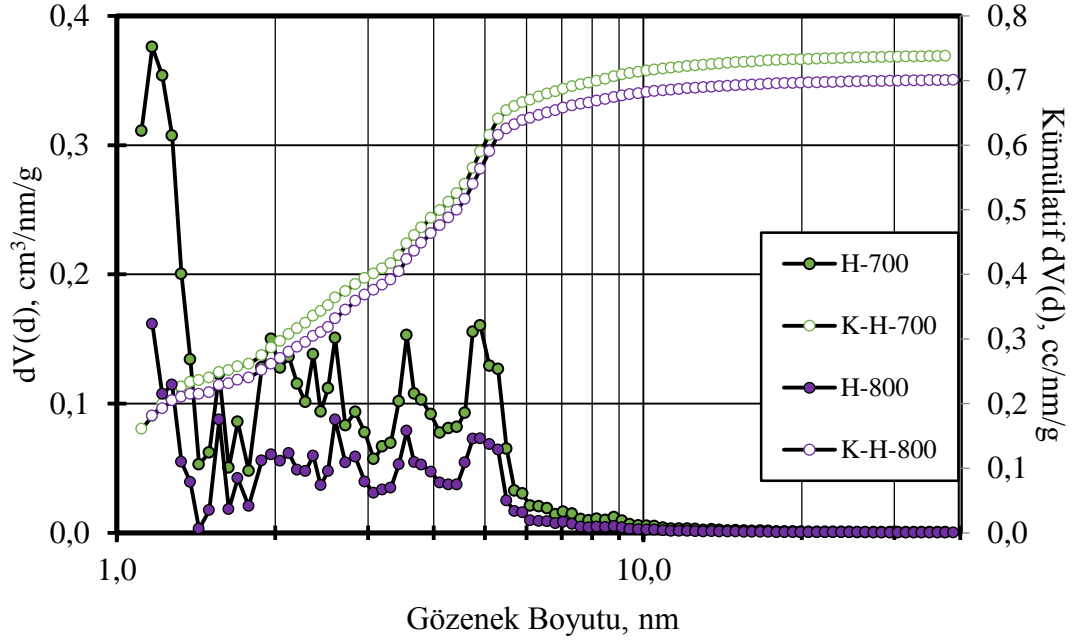


Şekil 4.38 Çay atığından üretilen aktif karbona 800 °C’de ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.39 Çay atığından üretilen aktif karbona ikinci ısıl işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 700 °C, (b) 800 °C BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımı (adsorpsiyon verilerinden)

İkinci ısıt işlem uygulanmış aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Orijinal aktif karbon örneğinin ve ikinci ısıt işlem uygulanmış aktif karbon örneklerinin verim değerleri, BET yüzey alanları ve NLDFT yöntemine göre hesaplanan hacim fraksiyonları Çizelge 4.6'da verilmiştir.



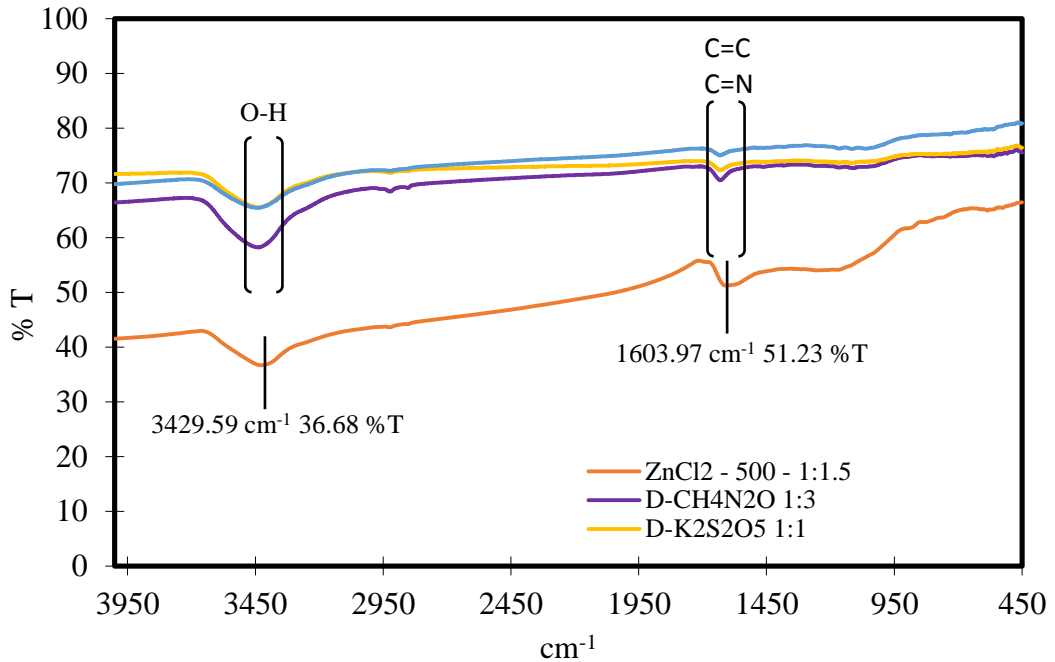
Şekil 4.40 Çay atığından üretilen aktif karbona ikinci ısıt işlem uygulanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin; (a) 700 °C, (b) 800 °C NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.6 Çay atığından üretilen aktif karbona ikinci ısıt işlem uygulanarak üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim ve fraksiyonları

Örnek	Verim (%)	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikrogözenek</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mezogözenek</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mikrogözenek</sub> (%)	V <sub>mezogözenek</sub> (%)
500 °C - 1:1.5 (w/w)	43.67	1526	1.0613	0.3377	0.7236	31.82	68.18
H-700 °C	81.70	1130	0.7376	0.2909	0.4467	39.44	60.56
H-800 °C	76.35	1067	0.7006	0.2651	0.4355	37.84	62.16

#### 4.5 Aktif Karbonların FTIR Analizi

Orijinal aktif karbon ( $\text{ZnCl}_2$  - 500 °C - 1:1.5) örneğinin ve 800 °C sıcaklık değerinde orijinal aktif karbona kütlece 1:3 oranında  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (azot), 1:1 oranında  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (kükürt), 1:0.5 oranında  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (fosfor) katkılı aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları FTIR spektrumları ile belirlenmiştir ve Şekil 4.41’de verilmiştir. Bantların yoğunluğu ve konumu aktif karbondaki bulunan fonksiyonel grupların konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. 3400–3450  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen geniş bant; alkol, fenol ve maddenin yapısında absorbe olmuş su moleküllerinin varlığını ifade eden O-H (hidroksil grubu) gerilme titreşimlerini içermektedir. Bant, orijinal aktif karbon ve azot katkılı aktif karbon fraksiyonları için daha yoğundur (bu durum, kükürt/fosfor katkılı aktif karbonlara göre çok daha fazla alkol, fenol ve yapıda su içerdiği anlamına gelmektedir). 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen gerilme bandı, aromatik bölgedeki C=C ve C=N çift bağlı gerilme titreşimlerinde görülmektedir (El-Hendawy 2006).

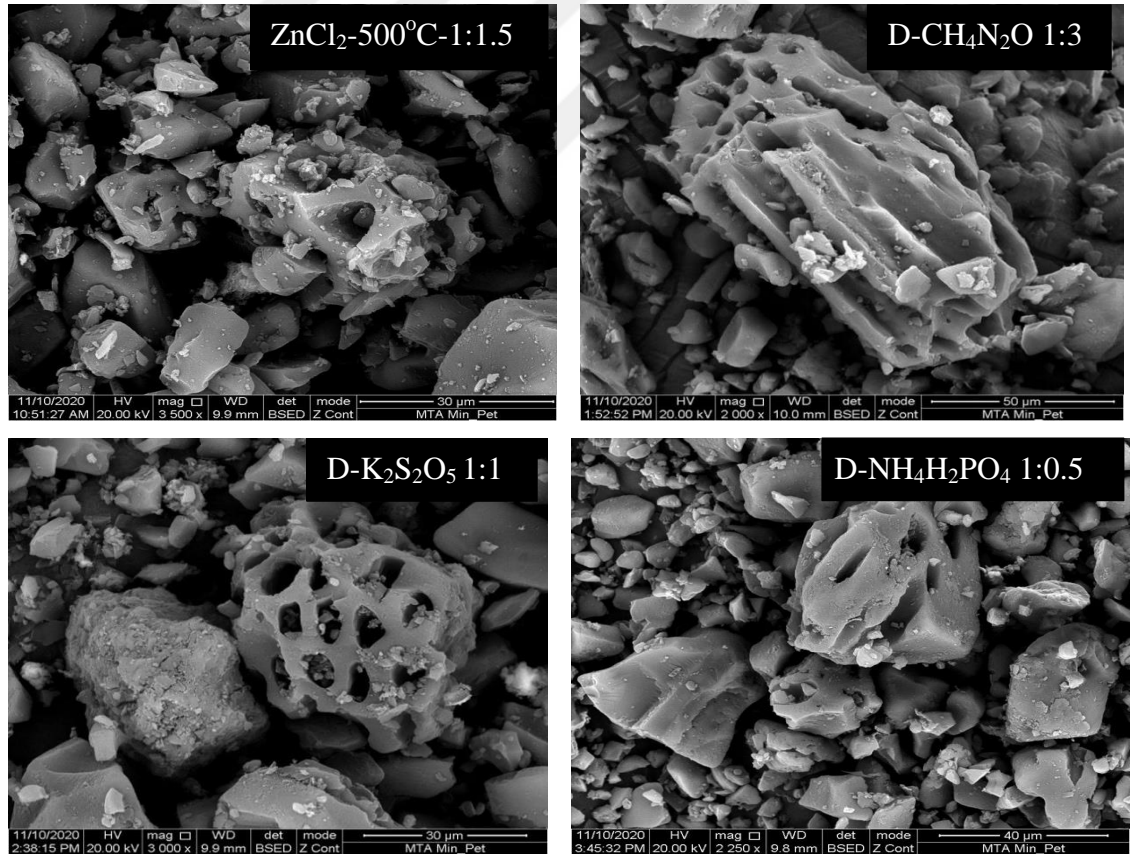


Şekil 4.41 Orijinal aktif karbon, azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbonların FTIR analizi

#### 4.6 Aktif Karbonların SEM Analizi

Orijinal aktif karbon örneğinin ve 800 °C sıcaklık değerinde orijinal aktif karbona kütlece 1:3 oranında  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (azot), 1:1 oranında  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (kükürt), 1:0.5 oranında  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (fosfor) katkılı aktif karbonların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile incelenmiştir ve Şekil 4.42’de gösterilmiştir.

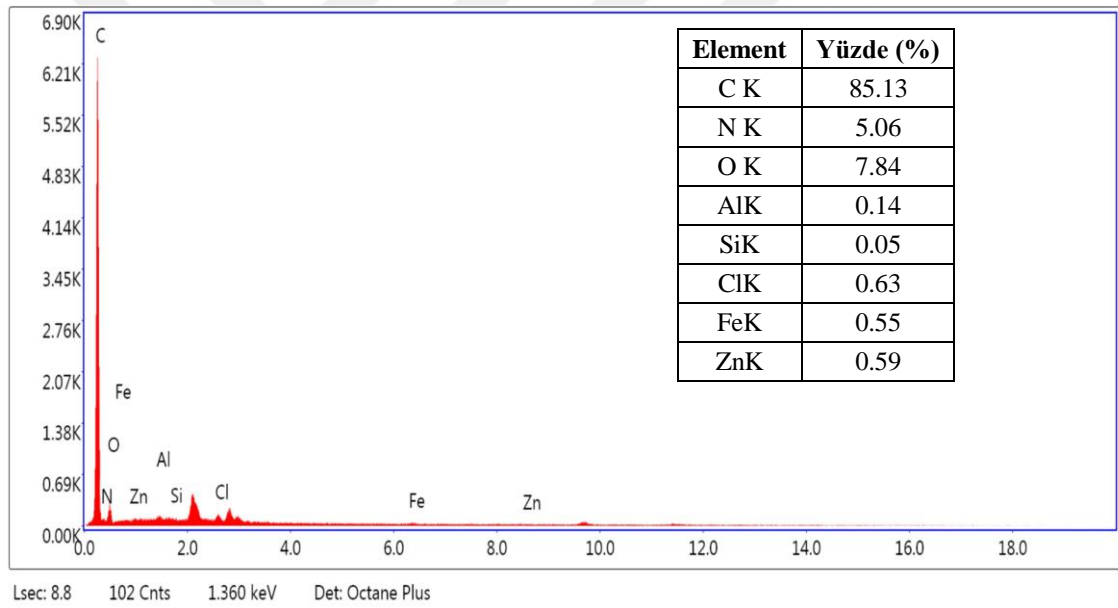
SEM analizleri incelendiğinde, orijinal aktif karbon örneğinin güçlü aşındırma etkili  $\text{ZnCl}_2$  aktivasyon aracı ile üretilmesinden ve azot, kükürt, fosfor katkılamanın orijinal aktif karbon örneği üzerinde çalışılmasından kaynaklı gözenekler tahribat içermektedir ve hazırlanan aktif karbonların yüzey morfolojisinin katkı maddesine göre değiştiği görülmüştür. Kükürt katkılı aktif karbon bal peteği desenli bir yapıyı sergilemektedir.



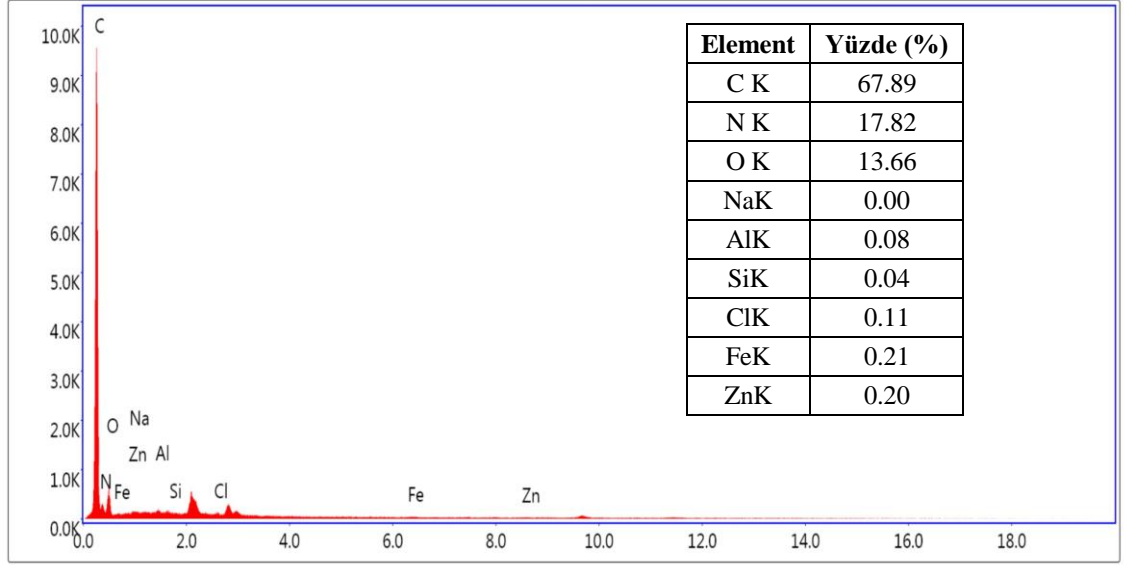
Şekil 4.42 Orijinal aktif karbon ve sırasıyla azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbonların SEM analizi

Aktif karbon örneklerin kimyasal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu analizlerinden faydalanılarak enerji dağılım spektrumu (EDS) analizi ile incelenmiştir. Orijinal aktif karbon örneğinin EDS analizi Şekil 4.43’de, orijinal aktif karbona kütlece 1:3 oranında  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (azot) katkılı örneğin Şekil 4.44’de, kütlece 1:1 oranında  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (kükürt) katkılı örneğin Şekil 4.45’de ve kütlece 1:0.5 oranında  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (fosfor) katkılı aktif karbon örneğinin Şekil 4.46’da gösterilmiştir.

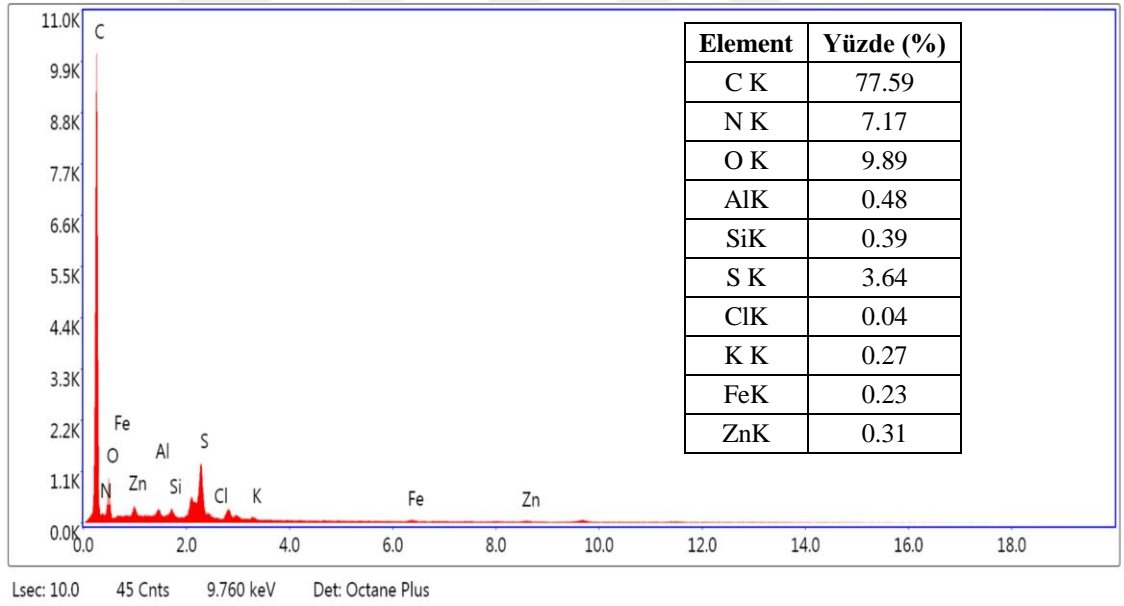
Orijinal aktif karbon örneği C, N, O, Al, Si, Cl, Fe ve Zn elementlerini içermektedir, azot katkılı aktif karbon örneğinde N ve O elementlerinin miktarının büyük ölçüde arttığı görülmüştür. Kükürt katkılı aktif karbon örneğinde ise K ve S elementlerinin pik verdiği ve fosfor katkılı aktif karbon örneğinde ise P piki çok net şekilde görülmüştür.



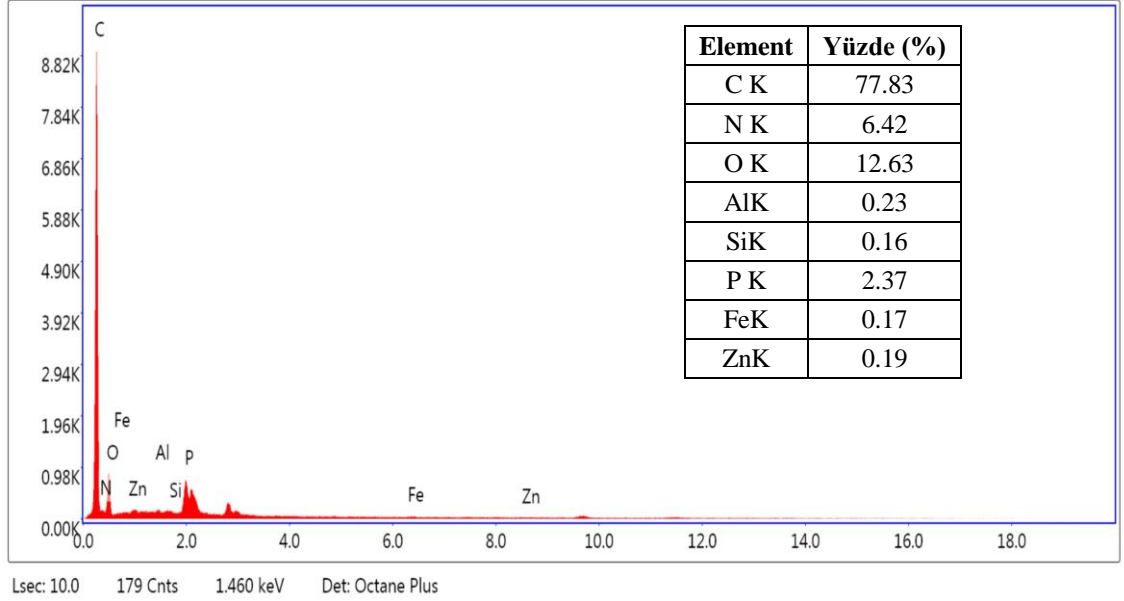
Şekil 4.43 Orijinal aktif karbon örneğinin EDS analizi



Şekil 4.44 Kütlece 1:3 oranında  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (azot) katkılı aktif karbon örneğinin EDS analizi



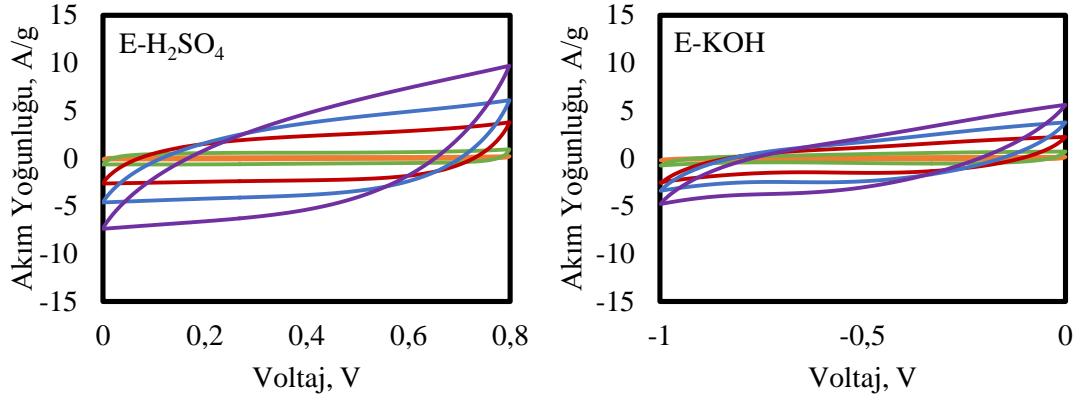
Şekil 4.45 Kütlece 1:1 oranında  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (kükürt) katkılı aktif karbon örneğinin EDS analizi



Şekil 4.46 Kütlece 1:0.5 oranında  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (fosfor) katkılı aktif karbon örneğinin EDS analizi

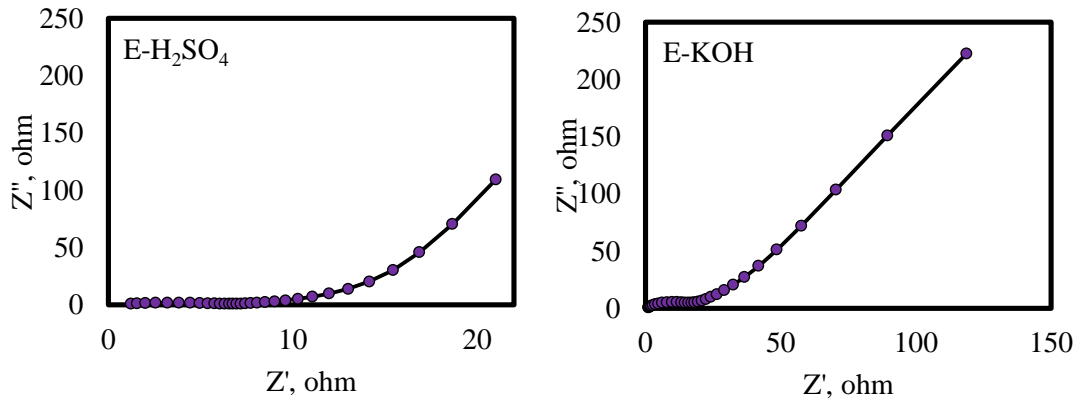
#### 4.7 Aktif Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Performansı

Süperkapasitör elektrotu olarak sentezlenen; çay atığından  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık değerinde  $\text{ZnCl}_2$  aktivasyon aracı ile kütlece 1:1.5 oranında üretilen aktif karbon örneğinin 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 6 M KOH sulu elektrolitler ile hazırlanan elektrotların iki elektrotlu hücre sistemi kullanılarak oluşturulan CV eğrileri Şekil 4.47’de verilmiştir. Elektrotların CV eğrileri incelendiğinde düşük kapasitans davranışa yol açan küçük alanlar ve zayıf dikdörtgen şekiller göstermektedir.



Şekil 4.47 Çay atığından ( $ZnCl_2 - 500\text{ }^\circ C - 1:1.5$ ) üretilen aktif karbon örneğinin farklı elektrolitler ile (a)  $H_2SO_4$ , (b)  $KOH$  hazırlanan elektrotların CV eğrileri, turuncu 2 mV/s, yeşil 10 mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s

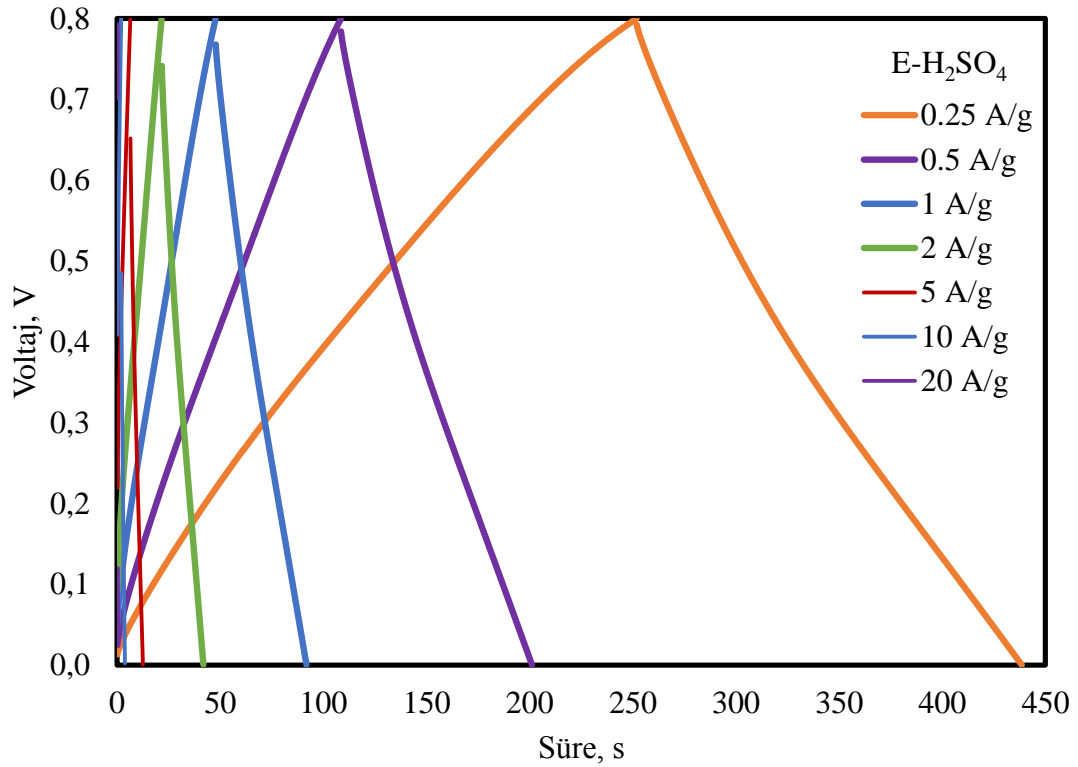
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), ara yüzey yapılarının ve işlemlerinin elektrokimyasal tepkileri hakkında bilgi sağlamaktadır. İmpedans ölçümleri için, test elektrotlarına sinüzoidal bir sinyal uygulanarak ortaya çıkan akımın büyüklüğü ve faz kayması ölçülerek yanıt alınmaktadır. Elektrotlara ait Nyquist eğrileri Şekil 4.48’de verilmiştir.  $H_2SO_4$  elektroliti ile hazırlanan elektrotun daha düşük iç dirence sahip olduğu görülmüştür ve daha düşük direnç değeri elektrot malzemelerindeki kapasitansı arttırmak için uygun olan iyon iletkenliğini göstermektedir.



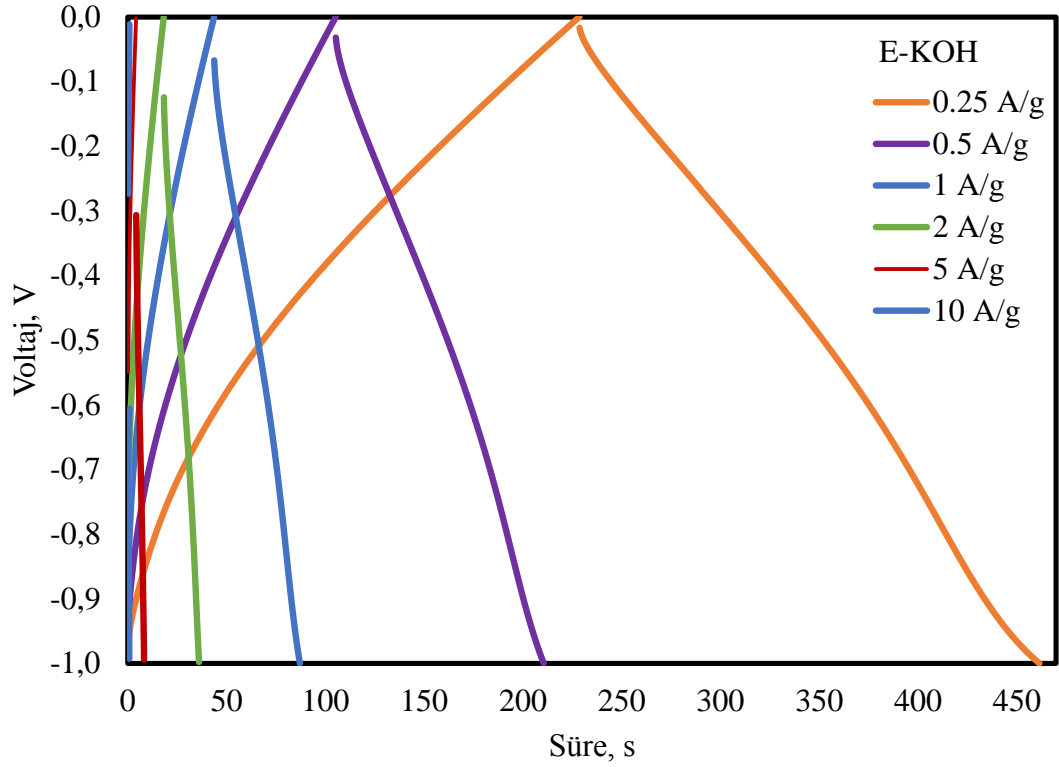
Şekil 4.48 Çay atığından ( $ZnCl_2 - 500\text{ }^\circ C - 1:1.5$ ) üretilen aktif karbon örneğinin farklı elektrolitler ile (a)  $H_2SO_4$ , (b)  $KOH$  hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri

Aktif karbon elektrotun farklı elektrolit ve akım yoğunluklarında ölçülen GCD grafikleri Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de verilmiştir. İdeal bir kapasitörün tipik bir özelliği

olan 0.25 A/g'den 20 A/g'e artan akım yoğunluklarında tüm eğrilerin hala oldukça simetrik ve doğrusal olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğundaki artışla birlikte, spesifik kapasitans değerleri kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca, elektrolit iyonları daha düşük akım yoğunluklarında gözeneğe girmek ve yayılmak için yeterli zamana sahip olduğundan akım yoğunluğu azaltıldığında şarj-deşarj süresi önemli ölçüde artmaktadır. Diğer bir deyişle, 0.25 A/g akım yoğunluğunda elektrot en yüksek şarj-deşarj süresini sergilemiştir.



Şekil 4.49 Çay atığından (ZnCl<sub>2</sub> - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ile hazırlanan elektrotunun farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri

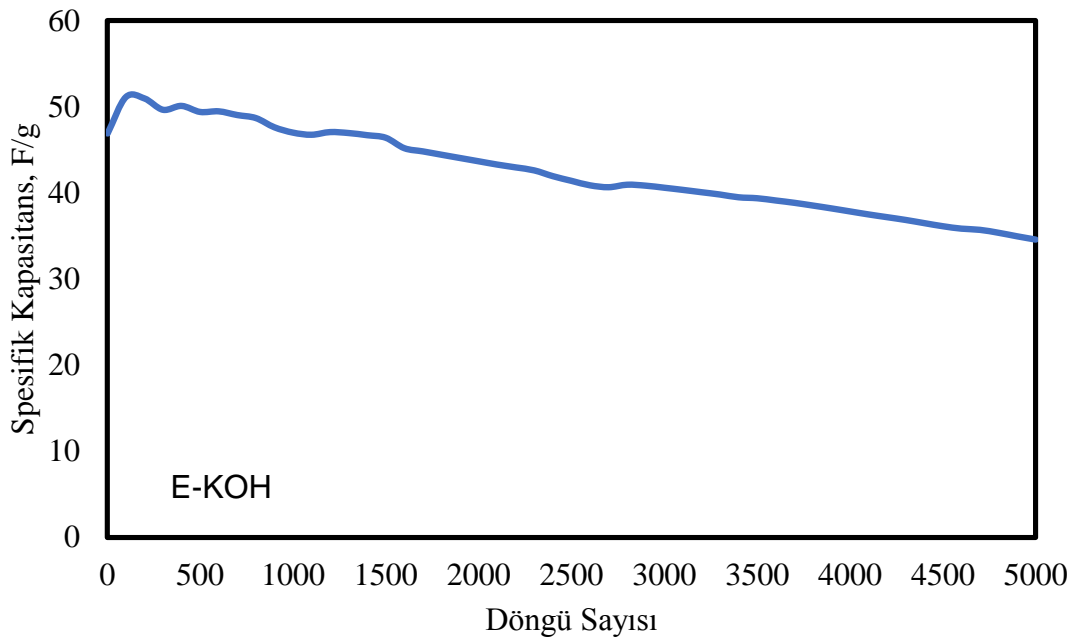


Şekil 4.50 Çay atığından ( $ZnCl_2$  - 500 °C - 1:1.5) üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotunun farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri

Aktif karbon elektrotların spesifik kapasitans değerleri deşarj eğrilerinden elde edilmiştir.  $H_2SO_4$  ve KOH elektrolitleri ile hazırlanan hücrelerin 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansları, enerji yoğunlukları ve güç yoğunlukları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Uzun çevrim ömrü, süperkapasitörlerin pratik uygulaması için bir başka önemli husustur. Aktif karbon elektrotunun uzun döngüsel stabilizesi, -1.0 ile 0 V 'luk potansiyel bir pencere içinde KOH sulu elektrolit ile hazırlanan hücrede 1 A/g akım yoğunluğunda ölçülmüştür (Şekil 4.51). Süperkapasitör 5000 döngü üzerinde ilk spesifik kapasitansının % 73.77'sini korumuştur, uzun vadeli döngü kararlılığı ve iyi elektrokimyasal tekrarlanabilirlik sergilememiştir.

Çizelge 4.7 Çay atığından ( $ZnCl_2 - 500\text{ }^\circ\text{C} - 1:1.5$ ) üretilen aktif karbondan  $H_2SO_4$  ve KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

Örnek	$C_{\text{hücre}}$ (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
$ZnCl_2 - 500\text{ }^\circ\text{C} - 1:1.5$ ( $H_2SO_4$ elektroliti)	57.20	4.68	382.85
$ZnCl_2 - 500\text{ }^\circ\text{C} - 1:1.5$ (KOH elektroliti)	46.90	5.66	469.83



Şekil 4.51 Çay atığından ( $ZnCl_2 - 500\text{ }^\circ\text{C} - 1:1.5$ ) üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörün döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi (1 A/g)

Çay atığından  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile kütlece 1:1.5 aktivasyon oranı kullanılarak  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $600\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık değerlerinde üretilen aktif karbonlar ikincil işlem olarak ultrasonik banyoda bekletme (3 saat) işlemi ve eleme işlemine tabi tutularak parçacık boyutları küçültülerek püskürtme yöntemi ile elektrot hazırlanmıştır. İşleme tabi tutulan aktif karbon örneklerinden hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Ultrasonik işlemin elektrokimyasal performansı olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

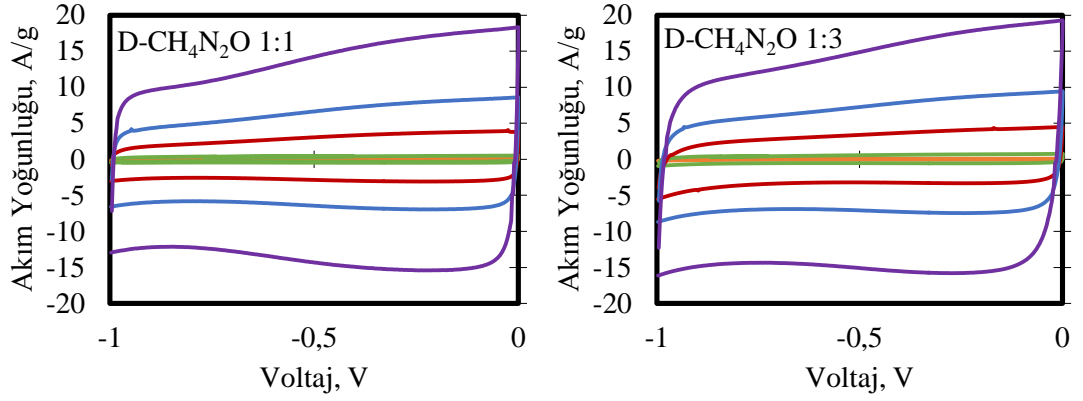
Çizelge 4.8 Ultrasonik ve eleme işlemlerine tabi tutulan aktif karbondan hazırlanan süperkapasitörlerin spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

Örnek	C <sub>hücre</sub> (F/g)		E (Wh/kg)		P (W/kg)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektroliti	KOH Elektroliti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektroliti	KOH Elektroliti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektroliti	KOH Elektroliti
450 °C - 1:1.5 ultrasonik - 3h	30.62	32.97	2.20	4.13	353.72	429.35
600 °C - 1:1.5 ultrasonik - 3h	51.83	53.43	4.48	7.26	395.79	496.20
600 °C - 1:1.5 elekten geçirilen	63.43	63.11	5.14	8.28	383.08	489.86

#### 4.8 Azot, Kükürt ve Fosfor Katkılı Aktif Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Performansı

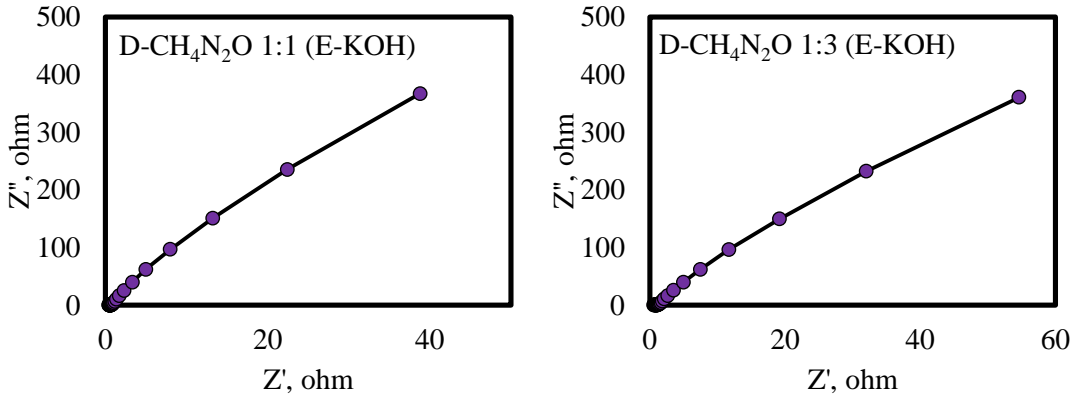
##### 4.8.1 Azot katkıli aktif karbon elektrotların elektrokimyasal performansı

Orijinal aktif karbona, 800 °C aktivasyon sıcaklığında kütlece 1:1 ve 1:3 oranlarında üre (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) ile azot katılması gerçekleştirilen aktif karbonların KOH elektroliti kullanılarak hazırlanan elektrotların CV eğrileri Şekil 4.52’de verilmiştir. Ayrıca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak da süperkapasitör hazırlanmıştır fakat sonuç alınamamıştır. KOH elektroliti ile farklı tarama hızlarında çalışılan CV eğrileri, karbon ağı boyunca oluşan mükemmel bir elektriksel çift tabakayı (iyonların tersine çevrilebilir adsorpsiyonu/desorpsiyonu) gösteren dikdörtgen benzeri şekiller göstermiştir.



Şekil 4.52 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkıli aktif karbon örneklerinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri; turuncu 2mV/s, yeşil 10mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s

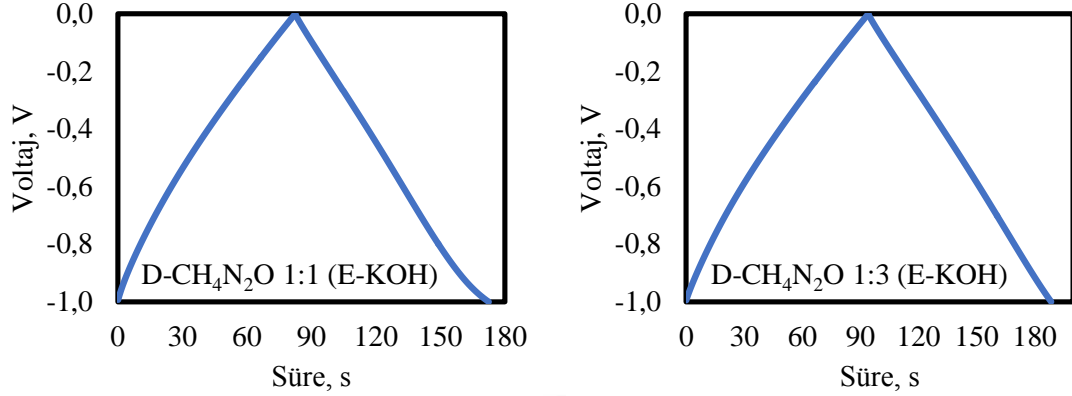
Azot katkıli aktif karbon elektrotların Nyquist eğrileri Şekil 4.53’de verilmiştir. Eşdeğer seri direnç elektrolit çözeltisinin direncinin, karbon malzemenin iç direncinin ve arayüz aktif malzeme/akım toplayıcıdaki temas direncinin toplamıdır. Eşdeğer seri direncin (ESR) küçük olması karbon numunesinin küçük dirence ve mükemmel elektronik iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir (Ma vd. 2015). Azot katkıli aktif karbon elektrotların orijinal aktif karbona göre daha düşük dirence ve daha iyi elektronik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.53 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkıli aktif karbon örneklerinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri

Şekil 4.54’de verilen azot katkıli aktif karbon elektrotun deşarj eğrilerine karşılık gelen şarj eğrileri neredeyse simetriktir ve bu elektrotun iyi elektrokimyasal geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Kütlece 1:1 ve 1:3 oranlarında azot katkıli aktif karbondan

hazırlanan hücrelerin 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.54 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkılı aktif karbon örneklerinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotların GCD eğrileri (1 A/g)

Çizelge 4.9 Farklı oranlarda (a) 1:1, (b) 1:3 üre katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

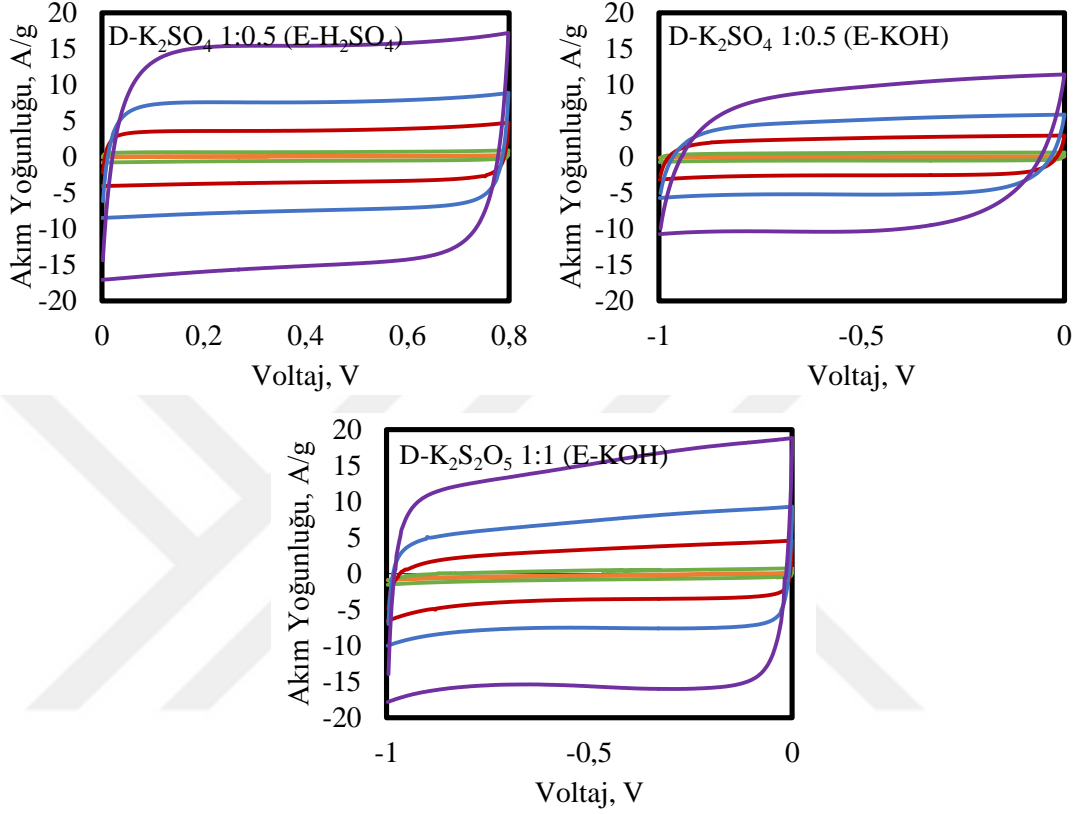
Örnek	$C_{\text{hücre}}$ (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
D-CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O 1:1 (E-KOH)	88.03	12.14	485.72
D-CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O 1:3 (E-KOH)	94.84	13.07	497.99

#### 4.8.2 Kükürt katkılı aktif karbon elektrotların elektrokimyasal performansı

Orijinal aktif karbon örneğine 800 °C’de farklı kütle oranlarında K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kimyasal maddeleri ile kükürt katkılanması yapılan aktif karbona H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri kullanılarak hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen CV eğrileri Şekil 4.55’de gösterilmiştir.

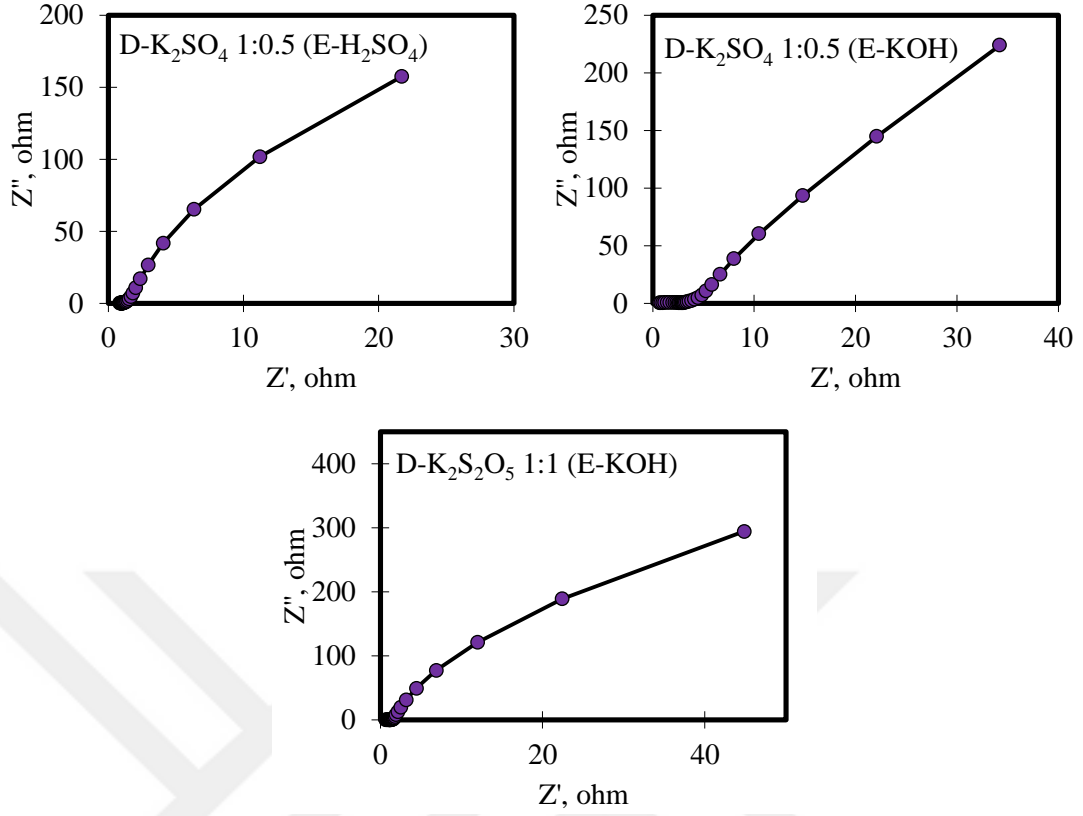
Döngüsel voltametri eğrilerinin alanı incelendiğinde yüksek alanın kütlece 1:1 oranında K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitöre ait olduğu görülmüştür, bu da süperkapasitörün daha büyük şarj depolama kapasitesine

işaret etmektedir. Ayrıca dikdörtgen şekli ile ideal kapasitör özelliği göstermektedir.  $K_2S_2O_5$  katkılı aktif karbon örneğinin  $H_2SO_4$  elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörden performans alınmadığı için elektrokimyasal performansı hesaplanamamıştır.



Şekil 4.55 Kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a)  $K_2SO_4$  1:0.5  $H_2SO_4$ , (b)  $K_2SO_4$  1:0.5 KOH, (c)  $K_2S_2O_5$  1:1 KOH CV eğrileri; turuncu 2mV/s, yeşil 10mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s

Süperkapasitörlerin EIS ölçümleri Şekil 4.56'da gösterilmiştir. Nyquist eğrisi, yüksek frekans bölgesinde yük aktarım direncine karşılık gelen küçük bir yarım daire ve ideal kapasitif davranışa karşılık gelen düşük frekans bölgesinde eğik bir çizgi içermektedir (Gopalakrishnan vd. 2020). İmpedansın reel ( $Z'$ ) eksenleri incelendiğinde, kütlece 1:1 oranında  $K_2S_2O_5$  katkılı süperkapasitörün elektrotunun iç direnci daha düşük olduğu görülmüştür.

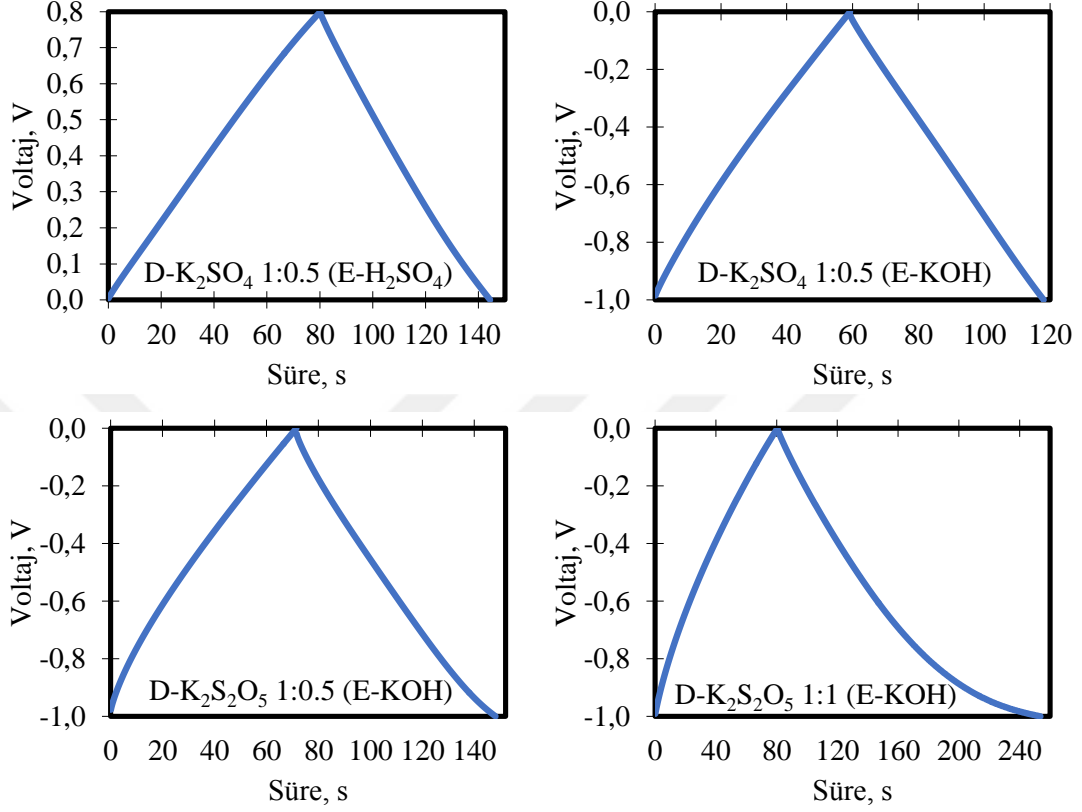


Şekil 4.56 Kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:0.5 KOH, (c) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1:1 KOH Nyquist eğrileri

Kükürt katkılı aktif karbon elektrotların GCD eğrileri Şekil 4.57’de gösterilmiştir. GCD eğrileri, mükemmel elektrokimyasal kapasitans davranışını temsil eden simetrik şarj/deşarj profili ile üçgen şekli göstermektedir. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kükürt katkılama sağlanan elektrotların GCD eğrileri, kapasitansın aktif karbon ile elektrolit arayüzü arasındaki elektriksel çift tabaka oluşumundan kaynaklandığını ortaya çıkaran tipik bir simetrik üçgen şekil göstermektedir. Ancak, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı aktif karbon elektrotların, karbonda bulunan heteroatomdan (kükürt katkılmasını daha iyi sentezlemesinden) kaynaklanan redoks nedeniyle elektrotun psödokapasite doğasını doğrulayan (EDLC/psödokapasite katkılmasını temsil eden) hafif eğimlideşarj eğrilerini ortaya çıkarmaktadır.

Kütlece 1:0.5 oranında K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı aktif karbondan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektroliti ile hazırlanan hücrelerin, kütlece 1:0.5 ve 1:1 oranlarında K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan hücrelerin 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. Yüzey kükürt

gruplarının kapasitans değerini iyileştirdiği görülmüştür. Bunun nedeni, yüzeydeki hidrofobikliği azaltarak kapasitans artışına katkıda bulunan kükürttür.

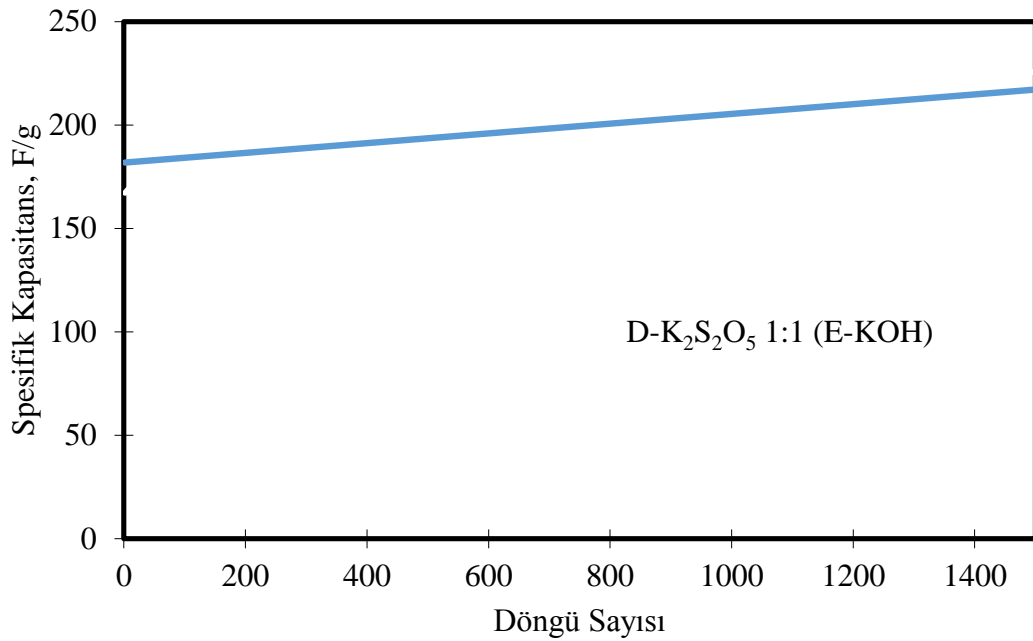


Şekil 4.57 Kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a)  $K_2SO_4$  1:0.5  $H_2SO_4$ , (b)  $K_2SO_4$  1:0.5 KOH, (c)  $K_2S_2O_5$  1:0.5 KOH (d)  $K_2S_2O_5$  1:1 KOH GCD eğrileri (1 A/g)

Çizelge 4.10 Kükürt (S) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

Örnek	$C_{hücre}$ (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
D- $K_2SO_4$ 1:0.5 (E- $H_2SO_4$ )	80.22	7.04	394.80
D- $K_2SO_4$ 1:0.5 (E-KOH)	59.73	8.07	494.07
D- $K_2S_2O_5$ 1:0.5 (E-KOH)	77.03	10.28	482.82
D- $K_2S_2O_5$ 1:1 (E-KOH)	167.52	23.08	479.75

Kütlece 1:1 oranında  $K_2S_2O_5$  katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotunun uzun çevrim ömrü, -1.0 ile 0 V'luk potansiyel bir pencere aralığında 1 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj/deşarj ölçümü kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.58). Süperkapasitör 1500 şarj/deşarj döngüsünün sonunda kapasitans değerinde % 35.16'lık bir artışla 167.52'den 226 F/g'a mükemmel uzun vadeli kararlılık göstermiştir. Kapasitanstaki artış, elektrot materyalleri ve elektrolit arasındaki ıslanabilirliğin daha iyi hale geldiği sırada elektrotun aktif sürecine (aktif noktalarının (konumların) artmasına) bağlanabilmektedir (Lu vd. 2011).

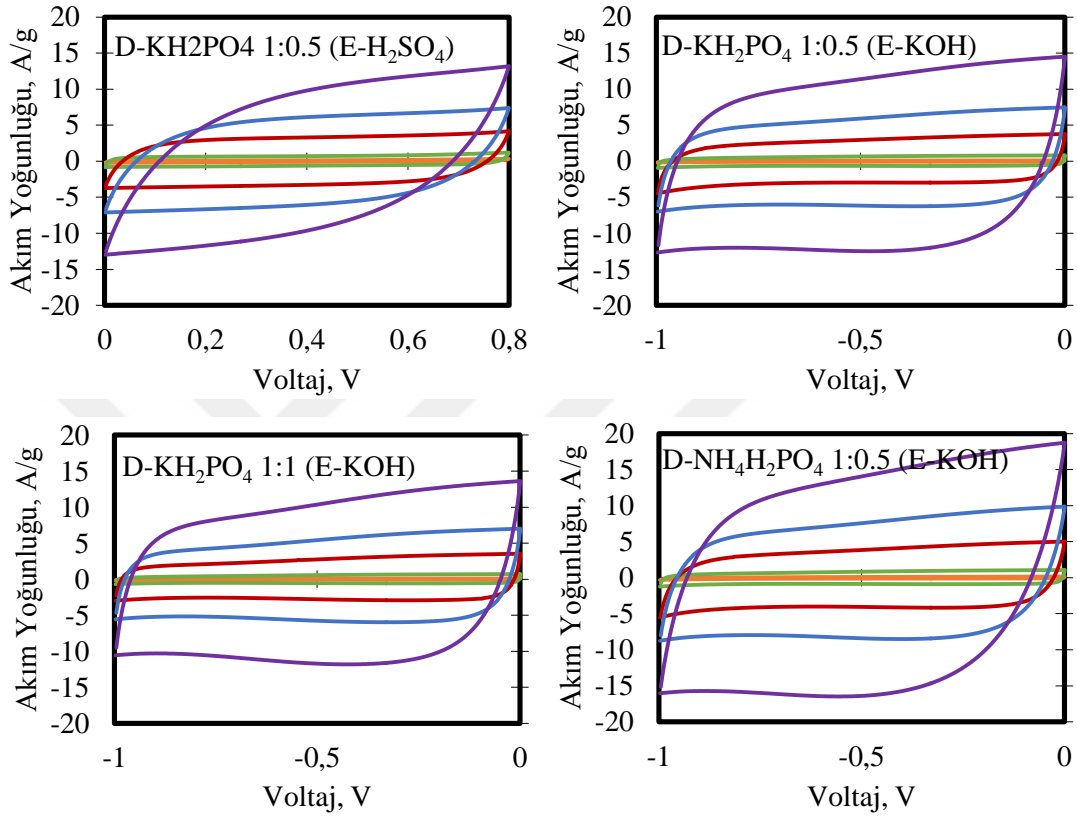


Şekil 4.58 Kütlece 1:1 oranında  $K_2S_2O_5$  katkılması ile üretilen aktif karbon örneğinin KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörün döngü sayısına karşılık gelen spesifik kapasitans değişimi (1 A/g)

#### 4.8.3 Fosfor katkılı aktif karbon elektrotların elektrokimyasal performansı

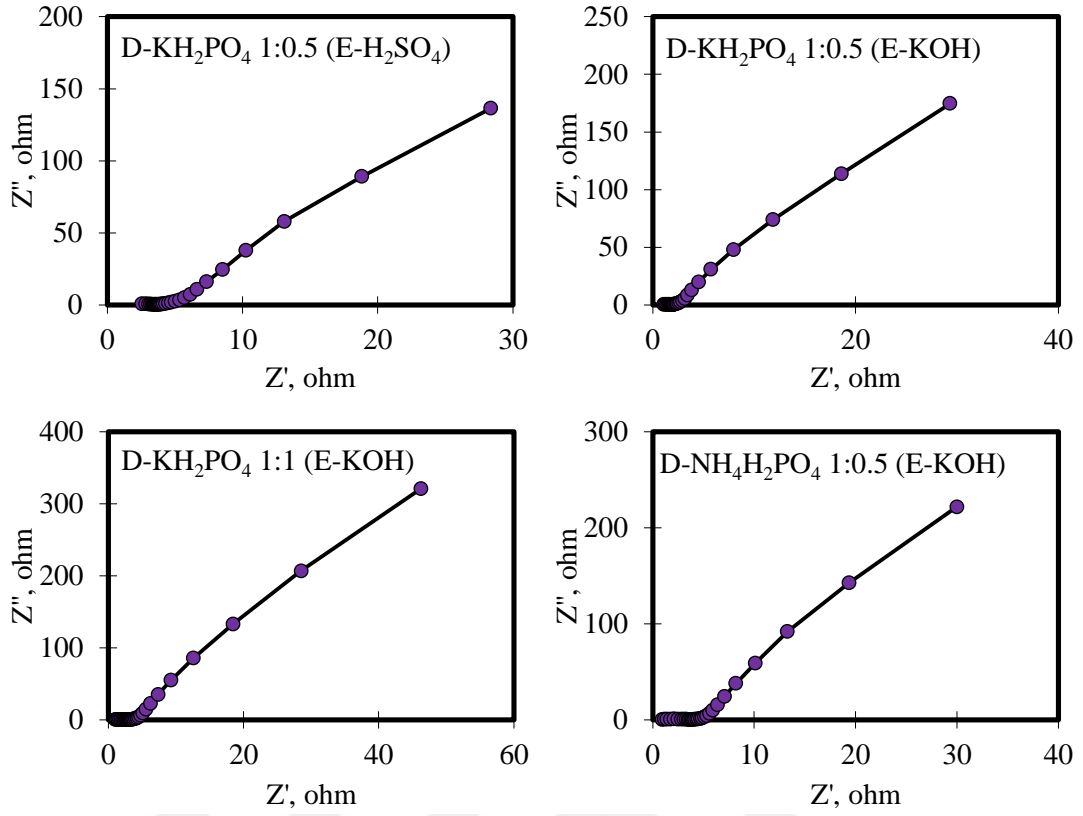
Orijinal aktif karbona fosfor katkılması 800 °C sıcaklık değerinde  $KH_2PO_4$  ve  $NH_4H_2PO_4$  kimyasal maddeleri ile sağlanmıştır. Kütlece farklı oranlarda fosfor katkılı aktif karbon örneklerinden hazırlanan elektrotların CV eğrileri Şekil 4.59'da gösterilmiştir. Fosfor katkılı aktif karbondan KOH elektroliti kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin dikdörtgen bir şekil gösterdiği bu da ideal kapasitif davranış

sergilediğini göstermektedir. Kütlece 1:0.5 oranında  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör, tüm örnekler arasında en geniş CV döngüsü alanını sergilemiştir ve bu da mükemmel şarj depolama özelliğini göstermektedir.



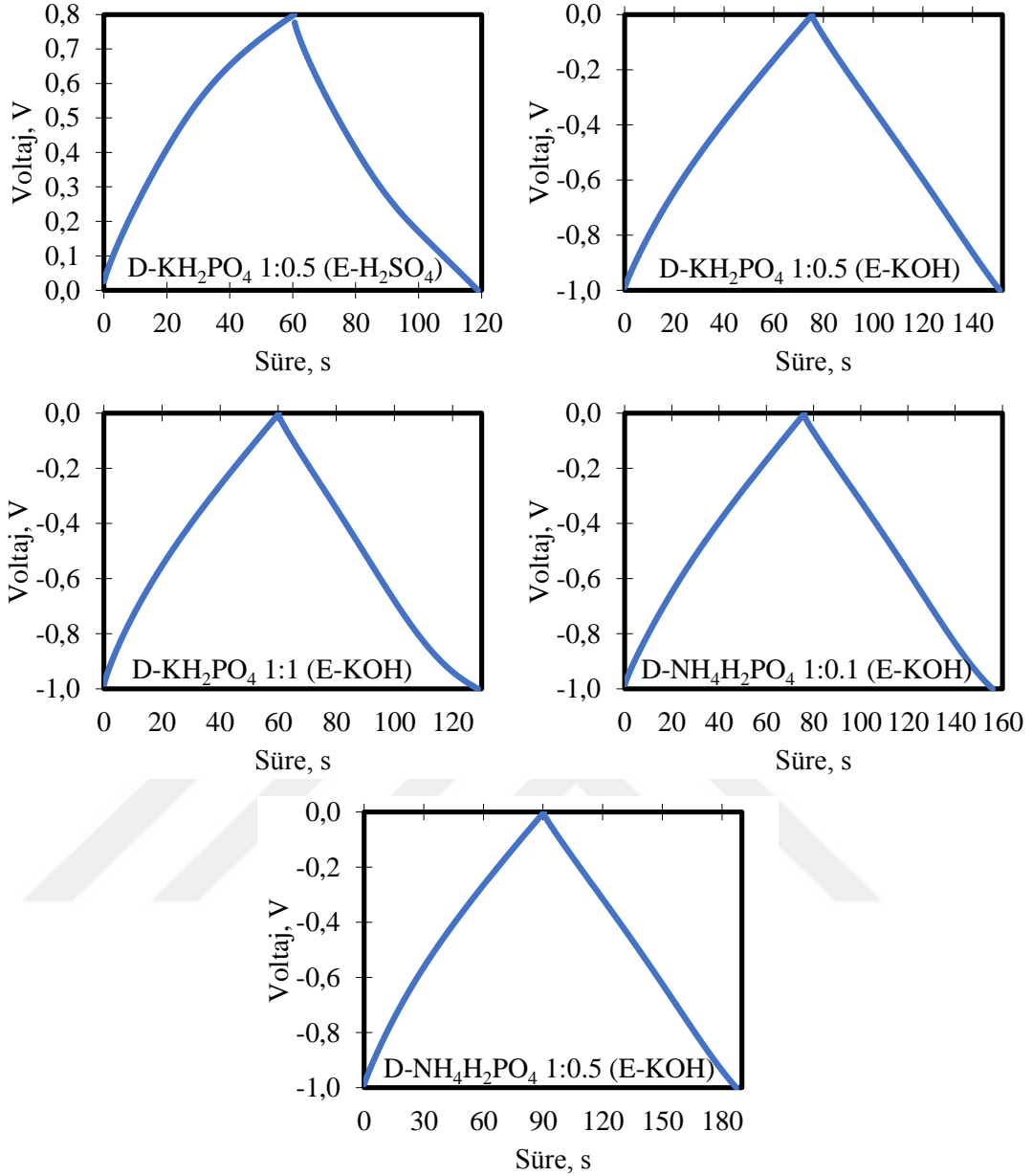
Şekil 4.59 Fosfor (P) katkılanması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:0.5  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:0.5 KOH, (c)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1:1 KOH (d)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1:0.5 KOH CV eğrileri; turuncu 2mV/s, yeşil 10mV/s, kırmızı 50 mV/s, mavi 100 mV/s, mor 200 mV/s

Süperkapasitörlerin Nyquist eğrileri Şekil 4.60'da gösterilmiştir. EIS analizi süperkapasitörlerin temas direnci ve yığın direncinin göstergesidir.



Şekil 4.60 Fosfor (P) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.5 KOH, (c) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:1 KOH (d) NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.5 KOH Nyquist eğrileri

Fosfor katkılı aktif karbon elektrotların GCD eğrileri Şekil 4.61'de gösterilmiştir. Kütlece 1:0.5 oranında KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> katkılı aktif karbondan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektroliti ile hazırlanan hücrelerin, kütlece 1:1 oranında KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan hücrenin, kütlece 1:0.1 ve 1:0.5 oranlarında NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu Çizelge 4.11'de verilmiştir. Ayrıca GCD eğrileri, iyi bir doğrusallık ve simetrik üçgen sunarak ideal elektrik çift tabakalı kapasitör davranışlarını göstermektedir.



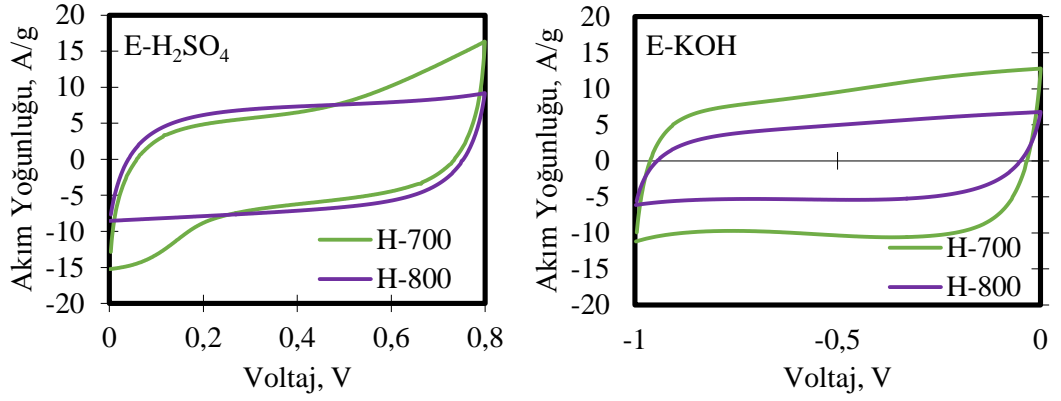
Şekil 4.61 Fosfor (P) katkılaması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan elektrotların; (a) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.5 KOH, (c) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:1 KOH (d) NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.1 KOH (e) NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1:0.5 KOH GCD eğrileri

Çizelge 4.11 Fosfor (P) katkılması ile üretilen aktif karbon örneklerinin farklı elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

Örnek	$C_{\text{hücre}}$ (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
D-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1:0.5 (E-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	76.23	6.39	394.39
D-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1:0.5 (E-KOH)	76.34	10.38	495.75
D-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1:1 (E-KOH)	64.50	8.71	458.21
D-NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1:0.1 (E-KOH)	80.17	10.83	489.67
D-NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1:0.5 (E-KOH)	97.49	13.23	493.14

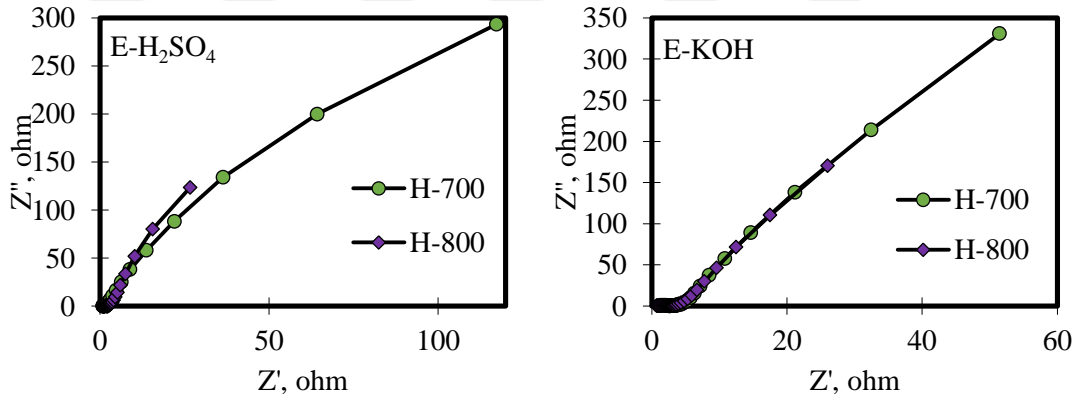
#### 4.9 Isıl İşlemin Elektrokimyasal Performansa Etkisi

Kütlece 1:1.5 oranında çinko klorür aktivasyon aracı ile 500 °C’de üretilen aktif karbon örneği 700 °C ve 800 °C sıcaklık değerlerinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işleme tabi tutulan aktif karbon örneklerinden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri ile süperkapasitör hazırlanmıştır ve 100 mV/s tarama hızında analizi yapılan CV eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.62’de verilmiştir. 700 °C’de ısıl işlem gören aktif karbondan hazırlanan süperkapasitörün daha geniş CV alanına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.62 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbon örneklerinin (a)  $H_2SO_4$ , (b) KOH elektrolitleri ile hazırlanan elektrotların CV eğrilerinin karşılaştırılması

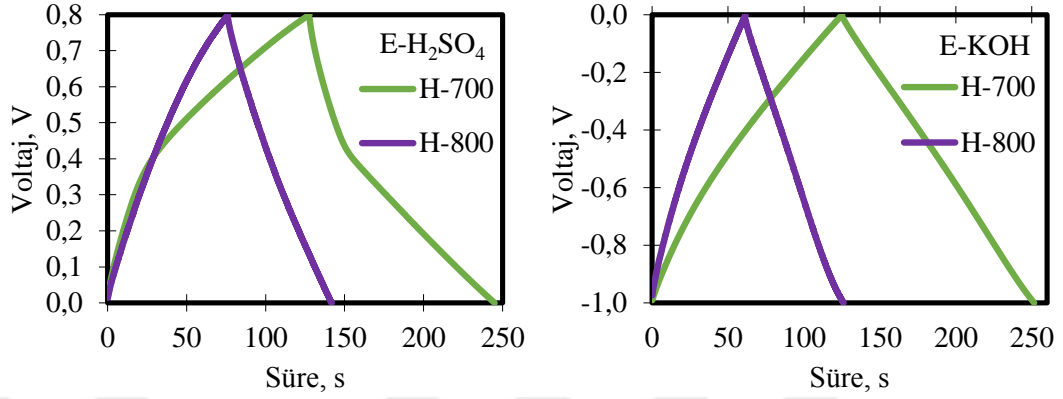
Isıl işleme tabi tutulan aktif karbon örneklerinden  $H_2SO_4$  ve KOH elektrolitleri ile hazırlanan süperkapasitörlerin Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.63’de verilmiştir. 700 °C’de ısıl işlem gören aktif karbondan hazırlanan süperkapasitörün daha yüksek iç dirence sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.63 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbon örneklerinin (a)  $H_2SO_4$ , (b) KOH elektrolitleri ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması

Süperkapasitörlerin GCD eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.64’de verilmiştir. 700 °C ve 800 °C’de ısıl işlem gören aktif karbondan  $H_2SO_4$  ve KOH elektrolitleri ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. İkincil ısıl işlemin süperkapasitör kapasitansını olumlu yönde etkilediği ve 700 °C sıcaklık değerinin daha yüksek kapasitans değeri sağladığı görülmüştür. Azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbondan

süperkapasitör hazırlanması için 700 °C sıcaklık değerinin kullanılarak katkılama işleminin tekrarlanması olumlu sonuç vereceği düşünülmektedir.



Şekil 4.64 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbon örneklerinin (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) KOH elektrolitleri ile hazırlanan elektrotların GCD eğrilerinin karşılaştırılması (1 A/g)

Çizelge 4.12 Isıl işleme tabi tutularak üretilen aktif karbondan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri ile hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

Örnek	C <sub>hücre</sub> (F/g)		E (Wh/kg)		P (W/kg)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektroliti	KOH Elektroliti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektroliti	KOH Elektroliti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektroliti	KOH Elektroliti
H-700	131.41	127.23	11.36	17.46	348.99	497.33
H-800	83.21	65.29	7.14	8.73	392.99	487.50

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Teknolojinin ve endüstrinin ilerlemesini sağlayan, sürdürülebilir bir gelecek elde etmek için çevre dostu ve ekonomik enerji malzemelerini keşfetme talebi hızlı bir şekilde artış göstermektedir. Süperkapasitörler enerji ihtiyacını karşılayabilmek ve dünyanın sürdürülebilir kalkınmasına ulaşmada geleceğin yeşil enerji depolama cihazları olma konusunda oldukça büyük bir umut vaat etmektedir.

Biyokütle temelli elektrotlar, çevre dostu ve yenilenebilir özelliklerinden dolayı yüksek performanslı süperkapasitörlerin hazırlanmasında ideal başlangıç/ham maddeleridir. Biyokütle malzemesi olarak kullanılan çay atığından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretmek için,  $ZnCl_2$  aktivasyon aracı ile kütlece farklı aktivasyon kimyasalı oranlarında ve aktivasyon sıcaklıklarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Karbonlu malzemenin yüzey alanı ve gözenekliliğinin hazırlama işleminin değişkenlerine bağlı olduğu bilinmektedir.

Spesifik yüzey alanları ( $1526 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve gözenek boyut dağılımları incelenerek  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık değerinde ve kütlece 1:1.5 (çay atığı/ $ZnCl_2$ ) oranında üretilen aktif karbona azot, kükürt ve fosfor katkılama çalışmaları için karar verilmiştir. Orijinal aktif karbondan hazırlanan hücrenin spesifik kapasitansı 1 M  $H_2SO_4$  sulu elektroliti ile 57.20 F/g (enerji yoğunluğu 4.68 Wh/kg ve güç yoğunluğu 382.85 W/kg) ve 6 M KOH elektroliti ile hazırlanan hücrenin ise 46.90 F/g (enerji yoğunluğu 5.66 Wh/kg ve güç yoğunluğu 469.83 W/kg) olarak bulunmuştur. Ayrıca, KOH elektroliti ile hazırlanan elektrotun 1 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngüden sonra % 73.77 kapasitans tutma oranı göstermiştir ve yüksek oranlı uzun döngü kararlılığı sergilememiştir.

Süperkapasitör kapasitansı yüzey alanına bağlı olduğu kadar yüzey kimyasına da bağlıdır ve bu sebeple en iyi performansta üretilen aktif karbona  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık değerinde azot, kükürt ve fosfor katkılanması gerçekleştirilmiştir. Katkılanması gerçekleştirilen aktif karbonların kimyasal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu analizlerinden faydalanılarak enerji dağılım spektrumu (EDS) analizi ile incelendiğinde orijinal aktif karbona göre kütlece 1:3 oranında üre katkılı aktif

karbonun azot içeriği % 12.76, kütlece 1:1 oranında potasyum metabisülfid katkılı aktif karbonun kükürt içeriği % 3.64 ve kütlece 1:0.5 oranında amonyum dihidrojen fosfat katkılı aktif karbonun fosfor içeriği ise % 2.37 arttığı görülmüştür.

Azot katkılı aktif karbon elektrotların arasından en iyi elektrokimyasal performansı kütlece 1:3 (orijinal aktif karbon/CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) oranında katkılı aktif karbondan çalışılan süperkapasitör göstermiştir. Üre azot kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve azot katkılı gözenekli karbonun KOH sulu elektroliti ile hazırlanan hücrenin 1 A/g akım yoğunluğunda elektrokimyasal kapasitesi 94.84 F/g'dır (enerji yoğunluğu 13.07 Wh/kg ve güç yoğunluğu 497.99 W/kg).

Kütlece 1:1 oranında potasyum metabisülfid katkılı aktif karbondan KOH elektroliti ile hazırlanan süperkapasitör 1 A/g akım yoğunluğunda 167.52 F/g (enerji yoğunluğu 23.08 Wh/kg ve güç yoğunluğu 479.75 W/kg) ile mükemmel elektrokimyasal kapasite sergilemiştir ve 1500 döngüden sonra başlangıç kapasitesini % 35.16 oranında arttırarak (226 F/g) olağanüstü döngüsel kararlılık göstermiştir. Ayrıca enerji yoğunluğunun tipik süperkapasitörlere kıyasla çok üstünde olduğu görülmüştür.

Orijinal aktif karbona kütlece 1:0.5 oranında amonyum dihidrojen fosfat katkılı aktif karbonun KOH elektroliti ile hazırlanan hücrenin kapasitesi 1 A/g akım yoğunluğunda 97.49 F/g (enerji yoğunluğu 13.23 Wh/kg ve güç yoğunluğu 493.14 W/kg) değerine sahip süperkapasitör özelliği göstermiştir.

Süperkapasitörlerin kapasitif performansları iki elektrotlu sistem kullanılarak ölçülmüştür. Aktif karbona azot, kükürt ve fosfor katkılanması psödokapasitör özelliği geliştirmiştir. Katkılı karbon malzemedan hazırlanan süperkapasitörün orijinal aktif karbon elektrotuna göre kapasitesi, yüzey ıslanabilirliği ve elektrik iletkenliği artmıştır.

Gopalakrishnan ve çalışma arkadaşlarının (2020c) aktive edilmiş zencefil karbona tiyoüre (1:2 kütle oranı) ile azot/kükürt katkılanması yaparak süperkapasitör performansını arttırdığı incelenmiştir bu sebeple çay atığından üretilen aktif karbona

kükürt ile birlikte azot veya fosfor (heteroatom) katkılaması yapılarak performansları incelenebilir.

Bu bulgular, yüksek performanslı süperkapasitörlerde düşük maliyetli elektrot malzemeleri üretmek için atık biyokütleden yararlanmanın olanaklı ve çevre dostu olduğunu göstermiştir.



## KAYNAKLAR

- Abbas, Q., Babuchowska, P., Frackowiak, E., Béguin, F. 2016. Sustainable AC/AC hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolyte approaching the performance of organic systems. *Journal of Power Sources*, 326, 652-659.
- Abioye, A.M., Ani, F.N. 2015. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293.
- Aliyu, A.K., Modu, B., Tan C.W. 2018. A review of renewable energy development in Africa: a focus in South Africa, Egypt and Nigeria. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 2502-2518.
- Azaïs, P., Duclaux, L., Florian, P., Massiot, D., Lillo-Rodenas, M.-A., Linares-Solano, A. 2007. Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 171 (2), 1046-1053.
- Balducci A. 2016. Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: a perspective article. *Journal of Power Sources*, 326, 534-540.
- Béguin, F., Frackowiak, E. 2013. *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. John Wiley & Sons.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., Frackowiak E. 2014. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26 (14), 2219-2251.
- Bhattacharya, M., Paramati, S.R., Ozturk, I., Bhattacharya S. 2016. The effect of renewable energy consumption on economic growth: evidence from top 38 countries. *Appl. Energy*, 162, 733-741.
- Burheim, O.S. 2017. *Supercapacitors for Energy Storage and Conversion*. Engineering Energy Storage. Academic Press. 193-206.
- Cai, T., Wang, H., Jin, C., Sun, Q., Nie, Y. 2018. Fabrication of nitrogen-doped porous electrically conductive carbon aerogel from waste cabbage for supercapacitors and oil/water separation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (5), 4334-4344.
- Cao, Y., Wang, K., Wang, X., Gu, Z., Fan, Q., Gibbons, W., Hoefelmeyer, J.D., Kharel, P.R., Shrestha, M. 2016. Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation. *Electrochimica Acta*, 212, 839-847.
- Chae, J.H., Chen, G.Z. 2012. 1.9V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances. *Electrochimica Acta*, 86, 248-254.

- Chauhan, A., Saini R. 2014. A review on Integrated Renewable Energy System based power generation for stand-alone applications: configurations, storage options, sizing methodologies and control. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 38, 99-120.
- Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y. 2009. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3), 291 – 312.
- Chen, M., Yu, D., Zheng, X., Dong, X. 2019. Biomass based N-doped hierarchical porous carbon nanosheets for all-solid-state supercapacitors. *J. Energy Storage*, 21, 105-112.
- Conder, J., Fic, K., Ghimbeu, C.M. 2019. Supercapacitors (electrochemical capacitors). *Char and Carbon Materials Derived from Biomass. Production, Characterization and Applications*. Elsevier, 383-427. France.
- Darmawan, S., Wistara, N.J., Pari, G., Maddu, A., Syafii, W. 2016. Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon-based materials. *BioResources*, 11, 3561-3574.
- Dubey, P., Shrivastava, V., Maheshwari, P.H., Sundriyala, S. 2020. Recent advances in biomass derived activated carbon electrodes for hybrid electrochemical capacitor applications: Challenges and opportunities. *Carbon*, 170, 1-29.
- El-Hendawy AA. 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. *J Anal Appl Pyrolysis*, 75:159–66.
- Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J., Carrasco-Marín F. 2017. Activated carbons from KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 229, 219–228.
- Elmouwahidi, A., Castelo-Quibén, J., Vivo-Vilches, J.F., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J., Carrasco-Marín, F. 2018. Activated carbons from agricultural waste solvothermally doped with sulphur as electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1835-1841.
- Fu, M., Chen, W., Zhu, X., Yang, B., Liu, Q. 2019. Crab shell derived multi-hierarchical carbon materials as a typical recycling of waste for high performance supercapacitors. *Carbon*, 141, 748-757.
- Gao, X., Xing, W., Zhou, J., Wang, G., Zhuo, S., Liu, Z., Xue, Q., Yan, Z. 2014. Superior capacitive performance of active carbons derived from *Enteromorpha Prolifera*. *Electrochimica Acta*, 133, 459-466.
- García-Cruz, L., Ratajczak, P., Iniesta, J., Montiel, V., Béguin, F. 2016. Self-discharge of AC/AC electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 202, 66-72.

- Gopalakrishnan, A., Badhulika, S. 2020a. Sulfonated porous carbon nanosheets derived from oak nutshell based high-performance supercapacitor for powering electronic devices. *Renew. Energy*, 161, 173-183.
- Gopalakrishnan, A., Badhulika, S. 2020b. Effect of self-doped heteroatoms on the performance of biomass-derived carbon for supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 480, 228830.
- Gopalakrishnan, A., Raju, T.D., Badhulika, S. 2020c. Green synthesis of nitrogen, sulfur-co-doped worm-like hierarchical porous carbon derived from ginger for outstanding supercapacitor performance. *Carbon*, 168, 209-219.
- Guo, N., Luo, W., Guo, R., Qiu, D., Zhao, Z., Wang, L., Jia, D., Guo, J. 2020. Interconnected and hierarchical porous carbon derived from soybean root for ultrahigh rate supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 834, 155115.
- Halper, M.S., Ellenbogen, J. C. 2006. *Supercapacitors: A Brief Overview*, McLean, Virginia, 41, USA.
- Harry, M., Reinoso, F.R. 2006. *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology, 143-146, United Kingdom.
- He, J., Zhang, D., Han, M., Liu, X., Wang, Y., Li, Y., Zhang, X., Wang, K., Feng, H., Wang, Y. 2019. One-step large-scale fabrication of nitrogen doped microporous carbon by self-activation of biomass for supercapacitors application. *J. Energy Storage*, 21, 94-104.
- Horax, K.M., Bao, S., Wang, M., Li, Y. 2017. Analysis of graphene-like activated carbon derived from rice straw for application in supercapacitor. *Chin. Chem. Lett.*, 28, 2290-2294.
- Hou, L., Hu, Z., Wang, X., Qiang, L., Zhou, Y., Lv, L., Li, S. 2019. Hierarchically porous and heteroatom self-doped graphitic biomass carbon for supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, 540, 88-96.
- Huang, W., Zhang, H., Huang, Y., Wang, W., Wei, S. 2011. Hierarchical porous carbon obtained from animal bone and evaluation in electric double-layer capacitors. *Carbon*, 49 (3) 838-843.
- Hulicova-Jurcakova, D., Seredych, M., Lu, G.Q., Kодиweera, N.K.A.C., Stall-worth, P.E., Greenbaum, S., Bandosz, T.J. 2009. Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance, *Carbon*, 47, 1576–1584.
- Jain, A., Aravindan, V., Jayaraman, S., Kumar, P.S., Balasubramanian, R., Ramakrishna, S. 2013. Activated carbons derived from coconut shells as high energy density cathode material for Li-ion capacitors. *Scientific Reports*, 3 (2), 3002.

- Kiciński, W., Szala, M., Bystrzejewski, M. 2014. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*, 68, 1-32.
- Kleszyk, P., Ratajczak, P., Skowron, P., Jagiello, J., Abbas, Q., Abbas, Frąckowiak, E., Béguin, F. 2015. Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation of tobacco stems and their application to supercapacitors. *Carbon*, 81, 148-157.
- Kowal, J., Avaroglu, E., Chamekh, F., Senfelds, A., Thien, T., Wijaya, D. 2011. Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196 (1), 573-579.
- Kurzweil, P. 2015. Electrochemical double-layer capacitors. *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid Balancing*. Moseley, P.T., Garche, J. (eds), Elsevier, 345-407, USA.
- Le Bideau, J., Viau, L., Vioux, A. 2011. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society reviews*, 40 (2), 907-925.
- Lei, W., Guo, J., Wu, Z., Xuan, C., Xiao, W., Wang, D. 2017. Highly nitrogen and sulfur dual-doped carbon microspheres for supercapacitors. *Science Bulletin*, 62 (14), 1011-1017.
- Li, Z., Liang, Q., Yang, C., Zhang, L., Li, B., Li, D. 2017. Convenient preparation of nitrogen-doped activated carbon from Macadamia nutshell and its application in supercapacitor. *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 13880-13887.
- Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P.-L., Salanne, M., Yushin, G., Simon, P. 2018. Materials for supercapacitors: when Li-ion battery power is not enough. *Mater. Today*, 21 (4), 419-436.
- Lu, X., Zheng, D., Zhai, T., Liu, Z., Huang, Y., Xie, S., Tong, Y. 2011. Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor. *Energy Environ Sci* 4, 2915.
- Ma, G., Yang, Q., Sun, K., Peng, H., Ran, F., Zhao, X., Lei Z. 2015. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. *Bioresource Technology*. 197, 137-142.
- Maciá-Agulló, J.A., Moore, B.C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2004. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42, 1367-1370.
- Mahlia, T., Saktisahdan, T., Jannifar, A., Hasan, M., Matseelar H. 2014. A review of available methods and development on energy storage; technology update. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 33, 532-545.

- Marsh, H., Reinoso, F.R. 2006. Activated Carbon. Elsevier Science & Technology, 153-157.
- Matzner, S., Boehm, H.P. 1998. "Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons", Carbon, 36, 1697–1703.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass Bioresour. Technol., 83 (1), 37-46.
- Naoi, K., Nagano, Y., Naoi, W. 2013. New hybrid supercapacitors and their prospects. Carbon, 57, 539.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin G. 2015. Li-ion battery materials: present and future. Mater. Today, 18 (5), 252-264.
- Oubagaranadin, J.U.K., Murthy, Z.V.P. 2011. Activated carbons: classifications, Properties And Applications, Nova Science Publishers, Inc., 239-266.
- Parikka, M. 2004. Global Biomass Fuel Resour. Biomass Bioenergy, 27 (6), 613-620.
- Pilon, L., Wang, H., d'Entremont, A. 2015. Recent advances in continuum modeling of interfacial and transport phenomena in electric double layer capacitors. Journal of The Electrochemical Society, 162 (5), A5158-A5178.
- Rana, M., Subramani, K., Sathish, M., Gautam, U.K. 2017. Soya derived heteroatom doped carbon as a promising platform for oxygen reduction, supercapacitor and CO<sub>2</sub> capture. Carbon, 114, 679-689.
- Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K.C. 1996. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel, 75 (8) 987-998.
- Redondo, E., Carretero-González, J., Goikolea, E., Ségalini, J., Mysyk, R. 2015. Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits. Electrochimica Acta, 160, 178-184.
- Sarr, C.T., Camara, M.B., Dakyo, B. 2019. Supercapacitors Characterization using Impedance Spectroscopy and taking account Dynamics Constraints and their combinations, 8th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), 3-6 Nov., IEEE, 19425009, Brasov, Romania, Romania.
- Scibioh, M.A., Viswanathan, B. 2020. Materials for Supercapacitor Applications. Elsevier, 1-13, India.
- Scrosati, B. 2000. Recent advances in lithium ion battery materials. Electrochim. Acta, 45 (15–16), 2461-2466.
- Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G.Q., Bandosz, T.J. 2008. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density

- and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*, 46 (11), 1475-1488.
- Shrivastav, V., Sundriyal, S., Goel, P., Kaur, H., Tuteja, S.K., Vikrant, K., Kim, K.-H., Tiwari, U.K., Deep A. 2019. Metal-organic frameworks (MOFs) and their composites as electrodes for lithium battery applications: novel means for alternative energy storage. *Coord. Chem. Rev.*, 393, 48-78.
- Shukla, A.K., Banerjee, A., Ravikumar, M.K., Jalajakshi, A. 2012. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. *Electrochimica Acta*, 84, 165-173.
- Simon, P., Gogotsi, Y. 2008. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7, 845-854.
- Simon, P., Gogotsi, Y., Dunn, B. 2014. Where do batteries end and supercapacitors begin?. *Science*, 343, 1210-1211.
- Sundriyal, S., Kaur, H., Bhardwaj, S.K., Mishra, S., Kim, K.-H., Deep, A. 2018. Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coord. Chem. Rev.*, 369, 15-38.
- Vassilev, S.V., Vassileva, C.G., Vassilev, V.S. 2015. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview *Fuel*, 158, 330-350.
- Viswanathan, B. 2017. *Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*. Energy Sources, 315-328, India.
- Wang, C., Liu, T. 2017. Nori-based N, O, S, Cl co-doped carbon materials by chemical activation of  $ZnCl_2$  for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 42-50.
- Wang, G., Zhang, L., Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41, 797-828.
- Wang, Y., Xuan, H., Lin, G., Wang, F., Zhi, C., Dong, X. 2016. A melamine assisted chemical blowing synthesis of N-doped activated carbon sheets for supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 319, 262-270.
- Wang, Y., Xie, X., Zhang, B., Jun, L., Wang, S., Nie, S., Lin, S., Yang, H. 2020. A new Cd-based metal organic framework derived nitrogen doped nano-porous carbon for high supercapacitor performance. *Polyhedron*, 189, 114726.
- Wei, L., Yushin, G. 2012. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy* 1, 552-565.

- Xu, S.W., Zhao, Y.Q., Xu, Y.X., Chen, Q.H., Zhang, G.Q., Xu, Q.Q., Zhao, D.D., Zhang, X., Xu, C.L. 2018. Heteroatom doped porous carbon sheets derived from protein-rich wheat gluten for supercapacitors: The synergistic effect of pore properties and heteroatom on the electrochemical performance in different electrolytes. *J. Power Sources*, 401, 375-385.
- Xuan, H., Lin, G., Wang, F., Liu, J., Dong, X., Xi, F. 2017. Preparation of biomass-activated porous carbons derived from *torreya grandis* Shell for high- performance supercapacitor. *J Solid State Electrochem*, 21, 2241-2249.
- Yagmur E., Gokce, Y., Tekin, S., Semerci, N.I., Aktas, Z. 2020. Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl<sub>2</sub>. *Fuel*, 267, 117232.
- Yu, Z., Zinger, D., Bose A. 2011. An innovative optimal power allocation strategy for fuel cell, battery and supercapacitor hybrid electric vehicle. *J. Power Sources*, 196 (4), 2351-2359.
- Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., Thomas, J. 2015a. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*, 8 (3), 702-730.
- Yu, X., Park, S.K., Yeon, S.H., Park, H.S. 2015b. Three-dimensional, sulfur-incorporated graphene aerogels for the enhanced performances of pseudocapacitive electrodes. *Journal of Power Sources*, 278, 484-489.
- Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C. 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation. *Chemical. Engineering Journal*, 105, 53–59.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., Zhang, L. 2009a. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (11), 4889-4899.
- Zhang, L.L., Zhao, X.S. 2009b. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38 (9), 2520-2531.
- Zhao, X., Wang, S., Wu, Q. 2017. Nitrogen and phosphorus dual doped hierarchical porous carbon with excellent supercapacitance performance. *Electrochimica Acta*, 247, 1140-1146.