

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK KUMAŞTAN ÜRETİLEN HETEROATOM KATKILI AKTİF
KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSI**

Sevgi Nilay ÇABUK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Sevgi Nilay ÇABUK tarafından hazırlanan “Atık Kumaştan Üretilen Heteroatom Katkılı Aktif Karbonun Süperkapasitör Performansı” adlı tez çalışması 29/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN
Orta Doğu Teknik Üniversitesi /
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Ankara Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Emine YAĞMUR
Ankara Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

29.01.2020



Nilay ÇABUK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK KUMAŞTAN ÜRETİLEN HETEROATOM KATKILI AKTİF KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSI

Sevgi Nilay ÇABUK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Teknolojik gelişmelerle birlikte artan enerji talebinin karşılanmasında yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi ve ihtiyaç halinde kullanılmak üzere üretilen enerjinin depolanması dünya çapında önemli bir sorundur. Bu tezde elektriksel enerji depolama sistemlerinden süperkapasitörle ilgili çalışmalar yapılmış ve süperkapasitörlerde enerji depolamak için tekstil atıklarından üretilen aktif karbon kullanılmıştır. İlk aşamada, atık beyaz pamuklu (WFAC) ve % 100 pamuklu kullanılmış kot kumaşından (WDAC) süperkapasitör performansına bağlı olarak en uygun koşullarda yüksek miktarda aktif karbon üretimi (toplu üretim) yapılması amaçlanmıştır. WFAC örneklerinden süperkapasitör hazırlamada yaşanan sorunlar nedeniyle heteroatom katkılama çalışmalarına WDAC örnekleriyle devam edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri ve süperkapasitör performans analizleri sonucunda WDAC toplu üretim koşulları; ısıtılma işlem sıcaklığı 500 °C ve aktivasyon kimyasalının emdirme oranı 1:1.5 (AC: ZnCl₂) olarak belirlenmiştir. Tezin ikinci aşamasında, katkısız WDAC örneğinin kapasitif özelliklerini iyileştirmek için emdirme yöntemi ile heteroatom (kükürt, azot ve/veya fosfor) katkılarının yapılması amaçlanmıştır. Katkılama kimyasalının cinsi, katkı oranı ve elektrolit cinsi gibi parametreler değiştirilerek katkılı örneklerin süperkapasitör performansları incelenmiştir. En yüksek spesifik kapasitansa sahip azot katkılı NAC5, katkısız WDAC'a göre kapasitansı, asidik elektrolitte (1 M H₂SO₄, 181 F.g⁻¹) %40, bazik elektrolitte (6 M KOH, 162 F.g⁻¹) % 35 oranında artırmıştır. En iyi süperkapasitör performansı gösteren katkılı AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri her iki elektrolit için incelendiğinde asidik elektrolitte daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ocak 2020, 158 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, Atık Kumaş, Kimyasal Aktivasyon, Heteroatom Katkılama, Süperkapasitör

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

THE SUPERCAPACITOR PERFORMANCE OF HETEROATOM DOPED ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM WASTE FABRIC

Sevgi Nilay ÇABUK

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

Supervisor: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

The production of energy from renewable energy sources and the storage of energy produced for use in case of need is an important problem worldwide for meeting the increasing demand for energy with technological developments. In this thesis, studies are conducted on supercapacitors, one of the energy storage systems and activated carbon produced from textile wastes is used to store energy in supercapacitors. In the first stage, production of activated carbon in high amount (mass production) under the most favorable conditions depending on the performance of supercapacitor from waste white cotton (WFAC) and 100% cotton used denim fabric (WDAC) was aimed. Heteroatom doping studies were continued with WDAC samples due to the problems faced in the preparation of supercapacitor from WFAC samples. As a result of characterisation processes and supercapacitor performance analyses, bulk production conditions for WDAC, namely the heat treatment temperature and the impregnation ratio of the activation chemical were specified as 500 °C and 1: 1.5 (AC: ZnCl₂), respectively. In the second step of the thesis, doping of heteroatom (sulfur, nitrogen and/or phosphorus) were realised by impregnation method to improve the capacitive properties of the pure WDAC sample. Supercapacitor performances of the doped samples were investigated by changing parameters such as type of doping agent, doping ratio and electrolyte type. Capacitance of Nitrogen-doped NAC5 which has the highest specific capacitance was increased by 40% in acidic electrolyte (1 M H₂SO₄, 181 F.g⁻¹) and 35% in basic electrolyte (6 M KOH, 162 F.g⁻¹) compared to that of not doped WDAC. Specific capacitance values of the doped AC samples which show the best supercapacitor performance were examined for both electrolytes and better results were obtained in acidic electrolyte.

January 2020, 158 pages

Key Words: Activated Carbon, Waste Fabric, Chemical Activation, Heteroatom Doping, Supercapacitor

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitim hayatımda, öncelikle benimle çalışmayı severek kabul eden, bana gelecek hakkında yol gösteren, bu alanda deneyim kazanmama fırsat veren, engin bilgi ve deneyimlerini her daim paylaşan, çalışmalarım için her türlü olanağı sağlayan, pozitif yapısı ve güler yüzlülüğü ile her zaman bana destek olan ve birçok anımı paylaştığım çok sevdiğim değerli danışmanım Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a;

Yoğunluğuna rağmen fırsat bulduğu her zaman yanımda olan, derin bilgisi ile bizi yönlendiren ve fikirlerini paylaşan, kurduğumuz grup içerisinde birçok anımızı paylaştığım çok sevdiğim hocam Doç. Dr. Emine YAĞMUR'a;

Deneysel çalışmalarım sırasında en zorlu zamanlarda desteğini esirgemeyen ve hep moral veren, azimli çalışmasıyla bana örnek olan ve birçok konuda bana içtenliği ile destek olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Yavuz GÖKÇE'ye;

Pozitif enerjisiyle laboratuvar ortamımızı keyifli hale getiren ve çalışmalarımızda destekleyici olan değerli hocam Arş. Gör. Savaş YAĞLIKÇI'ya;

Değerli bilimsel görüşleri ile çalışmama katkıda bulunan Prof. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN'a ve doktora öğrencisi Serkan KOYLAN'a;

Yüksek lisans eğitimim sırasında yakından tanımaya fırsat bulduğum ve birlikte keyifle çalıştığım değerli arkadaşım Süheyla TEKİN'e;

Hem iş hayatında hem de tez sürecimde desteği olan değerli arkadaşlarım Erhan ÖZDEMİR'e, Sezin ÖZDEMİR'e, Dr. Fatih Sinan ESEN'e;

Eğitim hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu tezi hazırlarken de yanımda olan, desteğini ve sevgisini esirgemeyen öncelikle sevgili anne ve babama, kardeşime, diğer tüm aile üyelerine, saygıdeğer hocalarıma ve değerli arkadaşlarıma;

en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Nilay ÇABUK

Ankara, Ocak 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Enerji Depolama Sistemleri.....	3
2.1.1 Elektriksel enerji depolama sistemleri	6
2.2 Süperkapasitörler.....	11
2.2.1 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	11
2.2.2 Süperkapasitör performansını etkileyen parametreler	17
2.2.3 Süperkapasitör performans ölçüm teknikleri	20
2.2.4 Aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanılması.....	24
2.3 Aktif Karbon.....	25
2.3.1 Aktif karbon üretimi.....	27
2.3.2 Aktif karbon karakterizasyonu.....	31
2.4 Aktif Karbonlara Heteroatom Katkılanması	33
2.5 Literatürde Aktif Karbondan Üretilen Süperkapasitörler	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	42
3.1 Hammaddenin Hazırlanışı	42
3.2 Atık Kumaşlardan Aktif Karbon Üretimi	43
3.3 Aktif Karbon Üretim Sürecinde İncelenen Parametreler	46
3.4 Aktif Karbonlara Heteroatom Katkılanması	47
3.4.1 Azot (N) Katkılama	47
3.4.2 Kükürt (S) Katkılama	48
3.4.3 Fosfor (P) Katkılama	49
3.4.4 Azot/Fosfor (N/P) Katkılama	50
3.5 Aktif Karbon Karakterizasyonu.....	51
3.5.1 Nem, kül tayini.....	51
3.5.2 Verim tayini	52
3.5.3 Lazer parçacık boyut dağılımı analizi.....	53
3.5.4 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi	53
3.5.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTR) analizi	54
3.6 Süperkapasitör Hazırlama	54
3.6.1 Pürüzlendirme (Etching) işlemi	54
3.6.2 Elektrot karışımı (süspansiyonu) hazırlanması.....	55
3.6.3 Püskürtme tekniği ile elektrotların kaplanması.....	56
3.6.4 Süperkapasitörlerin analiz için hazırlanması.....	57
3.6.5 Süperkapasitör performans testleri.....	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	61
4.1 Katkısız Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri	61
4.1.1 Nem, kül tayini.....	61

4.1.2 Verim tayini	62
4.1.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	62
4.1.4 Parçacık boyut analizi.....	86
4.1.5 SEM analizi.....	87
4.2 Katkısız Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi	87
4.2.1 WDAC için sıcaklık parametresinin incelenmesi	88
4.2.2 WDAC için emdirme oranı parametresinin incelenmesi.....	93
4.2.3 Toplu üretilen katkısız WDAC için elektrolit etkisinin incelenmesi	98
4.3 Kükürt (S) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri	102
4.3.1 Verim tayini	102
4.3.2 FTIR analizi	102
4.3.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	103
4.4 Kükürt (S) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi.....	106
4.4.1 H ₂ SO ₄ elektrolitinde yapılan analizler	107
4.4.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler	109
4.5 Azot (N) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri	112
4.5.1 Verim tayini	112
4.5.2 FTIR analizi	112
4.5.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	113
4.6 Azot (N) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi	116
4.6.1 H ₂ SO ₄ elektrolitinde yapılan analizler	116
4.6.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler	119
4.7 Fosfor (P) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri	122
4.7.1 Verim tayini	122
4.7.2 FTIR analizi	122
4.7.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	123
4.8 Fosfor (P) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi ...	126
4.8.1 H ₂ SO ₄ elektrolitinde yapılan analizler	126
4.8.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler	129
4.9 Azot ve Fosfor (N, P) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri.....	132
4.9.1 Verim tayini	132
4.9.2 FTIR analizi	132
4.9.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	133
4.10 Azot ve Fosfor (N, P) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi.....	136
4.10.1 H ₂ SO ₄ elektrolitinde yapılan analizler	136
4.10.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler	139
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	142
5.1 Öneriler	147
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ.....	158

SİMGELER DİZİNİ

ZnCl ₂	Çinko Klorür
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOH	Sodyum Hidroksit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
K ₂ SO ₄	Potasyum Sülfat
CaSO ₄	Kalsiyum Sülfat
FeSO ₄	Demir Sülfat
K ₂ S ₂ O ₅	Potasyum Metabisülfat
KH ₂ PO ₄	Potasyum (di)Hidrojen Fosfat
NH ₄ H ₂ PO ₄	Amonyum (di)Hidrojen Fosfat
CO ₂	Karbondioksit
RuO ₂	Rutenyum Oksit
NiO	Nikel Oksit
MnO ₂	Mangan Oksit
IrO ₂	İridyum Oksit
SrO	Stronsiyum Oksit
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
FeCl ₃	Demir (tri)klorür
N ₂	Azot gazı
KBr	Potasyum Bromür
NMP	N-metil Prolidon
PVdF	Polivinil (di)Florür
Ppm	Milyonda Bir Kısım
°C	Santigrad
Ω	Ohm

Kısaltmalar

AC	Aktif Karbon (<i>Activated Carbon</i>)
SC	Süperkapasitör (<i>Supercapacitor</i>)
ASC	Asimetrik Süperkapasitör (<i>Asimetric Supercapacitor</i>)
EDLC	Elektriksel Çift Tabaka Kapasitör (<i>Electric Double Layer Capacitor</i>)
PC	Psödokapasitör (<i>Psodocapacitor</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ESR	Eşdeğer Seri Direnç (<i>Equivalent Series Resistance</i>)
CV	Döngüsel Voltametri (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
GCD	Galvanostatik dolma-boşalma (<i>Galvanostatic Charge/Discharge</i>)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ASTM	American Society for Testing and Materials
BJH	Barret-Joyner-Halenda

NLDFT	Delokalizasyon Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (<i>Non-local Density Functional Theory</i>)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (<i>Fourier Transfer Infrared</i>)
PPD	Poli Fenilendiamin
PVA	Poli Vinil Asetat
WDAC	Atık Kot Kumaşından (%100 pamuk) Üretilen Aktif Karbon
WFAC	Atık Beyaz Pamuklu Kumaştan Üretilen Aktif Karbon
NAC	Azot Katkılı Aktif Karbon
PAC	Fosfor Katkılı Aktif Karbon
NPAC	Azot ve Fosfor Katkılı Aktif Karbon
S'AC/S''AC	Kükürt Katkılı Aktif Karbon



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması	5
Şekil 2.2 Ticari süperkapasitörlerin iç yapısının görüntüsü (Simon ve Gogotsi 2010)	7
Şekil 2.3 Elektriksel depolama sistemlerinin karşılaştırıldığı Ragone grafiği (Raza vd 2018).....	9
Şekil 2.4 Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması	12
Şekil 2.5 Gözenekli karbondan oluşan bir EDLC yapısının görüntüsü (Raza vd 2018).....	13
Şekil 2.6 Şarj ve deşarj sırasında bir elektriksel çift tabaka (EDLC) yapısının görüntüsü	14
Şekil 2.7 EDLC modelinin çizimi.....	15
Şekil 2.8 Olası faradaik redoks reaksiyonlarının gösterimi (Ramasahayam vd 2015) ...	16
Şekil 2.9 Farklı SC mekanizmalarının kapasitans açısından karşılaştırıldığı grafik (Raza vd 2018)	17
Şekil 2.10 Ticari aktif karbon örneklerinin görüntüsü a) pellet halinde b) parçacık halinde c) toz halinde d) küresel halde	25
Şekil 2.11 AC üretiminde kullanılan tekstil atık türlerini sınıflandırma şeması (Boudrahem vd 2017).....	27
Şekil 2.12 Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin şeması	30
Şekil 2.13 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin grafikleri.....	32
Şekil 3.1 a) Tekstil atığı beyaz pamuklu kumaş (WFAC) ve kullanılmış kot kumaşı (WDAC) b) aktif karbon üretimi için hazırlanmış hammaddelerin görüntüsü.....	42
Şekil 3.2 Aktivasyon kimyasalı ile etkileştirilen hammaddelerin görüntüsü.....	43
Şekil 3.3 Isıl işlem / kül fırınının (Nabertherm Program Controller L5) görünümü.....	44
Şekil 3.4 Aktif karbon numunelerini yıkama aşamasının görüntüsü	45
Şekil 3.5 Aktif karbon üretim akış şeması	45
Şekil 3.6 AC üretim prosesinde incelenen parametrelerin şeması	46
Şekil 3.7 Ürenin kimyasal yapısının gösterimi	47
Şekil 3.8 Azot katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması	48
Şekil 3.9 a) K_2SO_4 b) $K_2S_2O_5$ kimyasal yapılarının gösterimi.....	48
Şekil 3.10 Kükürt katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması	49
Şekil 3.11 KH_2PO_4 kimyasal yapısı gösterimi.....	49
Şekil 3.12 Fosfor katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması	50

Şekil 3.13 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kimyasal yapısının gösterimi	50
Şekil 3.14 Azot/fosfor katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması	51
Şekil 3.15 Quantachrome Nova 2200 serisi analizör cihazının görünümü	53
Şekil 3.16 FTIR analizi için hazırlanan aktif karbon numunelerinin görüntüsü.....	54
Şekil 3.17 Elektrotlara yapılan pürüzlendirme işleminin görüntüsü.....	55
Şekil 3.18 Elektrot karışımının hazırlanmasının görüntüsü	56
Şekil 3.19 Püskürtme tekniği ile elektrotların kaplanma görüntüsü	57
Şekil 3.20 Süperkapasitörü oluşturan ana malzemelerinin şeması	57
Şekil 3.21 a) Elektrotların ve seperatörün elektrolitle ıslatılması b) elektrotların arasına seperatörün yerleştirilmesi c) sandviç şeklinde kapatılan elektrotların parafilmle sarılmış halinin görüntüsü	58
Şekil 3.22 GAMRY Reference 3000 potansiyostat/galvanostat cihazının görünümü	59
Şekil 4.1 WDAC400 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	63
Şekil 4.2 WDAC450 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	64
Şekil 4.3 WDAC500 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	64
Şekil 4.4 WDAC550 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	65
Şekil 4.5 WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 4.6 WDAC400 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)	66
Şekil 4.7 WDAC450 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)	66
Şekil 4.8 WDAC500 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)	67
Şekil 4.9 WDAC550 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)	67
Şekil 4.10 WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)	68
Şekil 4.11 WDAC400 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)	68
Şekil 4.12 WDAC450 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)	69
Şekil 4.13 WDAC500 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)	69
Şekil 4.14 WDAC550 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)	70
Şekil 4.15 WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads).....	70
Şekil 4.16 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait adsorsiyon- desorpsiyon izotermi.....	72
Şekil 4.17 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (BJH-ads).....	73
Şekil 4.18 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads).....	73

Şekil 4.19 WFAC450 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	74
Şekil 4.20 WFAC500 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	75
Şekil 4.21 WFAC550 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	75
Şekil 4.22 WFAC350, WFAC400 ve WFAC600 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 76	76
Şekil 4.23 WFAC400 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads).....	76
Şekil 4.24 WFAC450 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads).....	77
Şekil 4.25 WFAC500 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads).....	77
Şekil 4.26 WFAC550 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads).....	78
Şekil 4.27 WFAC350, WFAC400 ve WFAC600 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads) 79	79
Şekil 4.28 WFAC400 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads).....	79
Şekil 4.29 WFAC450 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads).....	80
Şekil 4.30 WFAC500 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads).....	81
Şekil 4.31 WFAC550 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads).....	81
Şekil 4.32 WFAC350, WFAC400 ve WFAC600 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)..... 82	82
Şekil 4.33 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait adsorsiyon- desorpsiyon izotermi 84	84
Şekil 4.34 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)..... 85	85
Şekil 4.35 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads) 85	85
Şekil 4.36 Isıl işlem sıcaklığı 500 °C ve emdirme oranı 1:1.5 olacak şekilde toplu üretile aktif karbon örneğinin (WDAC) parçacık boyut analizi..... 86	86
Şekil 4.37 Isıl işlem sıcaklığı 500 °C ve emdirme oranı 1:1.5 olacak şekilde toplu üretile aktif karbon örneğinin (WDAC) SEM görüntüsü..... 87	87
Şekil 4.38 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)..... 88	88
Şekil 4.39 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait Nyquist grafiği (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)..... 89	89
Şekil 4.40 WDAC450, WDAC500 ve WDAC550 elektrotlarına ait GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti) 89	89
Şekil 4.41 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)..... 91	91
Şekil 4.42 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait Nyquist grafiği (6 M KOH elektroliti)..... 91	91

Şekil 4.43 WDAC450, WDAC500 ve WDAC550 elektrotlarına ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)	92
Şekil 4.44 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	93
Şekil 4.45 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait Nyquist eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	94
Şekil 4.46 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	94
Şekil 4.47 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)	96
Şekil 4.48 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)	97
Şekil 4.49 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)	97
Şekil 4.50 Toplu üretilen katkısız WDAC için elektrolit etkisinin CV eğrilerinde incelenmesi (1 M H ₂ SO ₄ ve 6 M KOH elektroliti)	99
Şekil 4.51 Toplu üretilen katkısız WDAC için elektrolit etkisinin Nyquist eğrilerinde incelenmesi (1 M H ₂ SO ₄ ve 6 M KOH elektroliti).....	99
Şekil 4.52 Toplu üretilen katkısız WDAC için farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	100
Şekil 4.53 Toplu üretilen katkısız WDAC için farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti).....	100
Şekil 4.54 Toplu üretilen aktif arbon örneğinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitindeki döngüsel kararlılık grafiği (ısıtılma sıcaklığı 500 °C ve AC:ZnCl ₂ = 1:1.5 koşullarında üretilen WDAC örneği)	101
Şekil 4.55 Kükürt katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları ..	103
Şekil 4.56 S'AC05 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	104
Şekil 4.57 Kükürt katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	104
Şekil 4.58 Kükürt katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)	105
Şekil 4.59 Kükürt katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads).....	105
Şekil 4.60 Kükürt katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	107
Şekil 4.61 Kükürt katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	108
Şekil 4.62 Kükürt katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	109
Şekil 4.63 Kükürt katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)	110
Şekil 4.64 Kükürt katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)	111
Şekil 4.65 Kükürt katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)	111
Şekil 4.66 Azot katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	113
Şekil 4.67 NAC3 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	114

Şekil 4.68 Azot katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	114
Şekil 4.69 Azot katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads).....	115
Şekil 4.70 Azot katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads).....	115
Şekil 4.71 Azot katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	117
Şekil 4.72 Azot katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	118
Şekil 4.73 Azot katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	118
Şekil 4.74 Azot katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti).....	120
Şekil 4.75 Azot katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti).....	120
Şekil 4.76 Azot katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti).....	121
Şekil 4.77 Fosfor katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları ...	123
Şekil 4.78 Fosfor katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	124
Şekil 4.79 Fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)	124
Şekil 4.80 Fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads)	125
Şekil 4.81 Fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	127
Şekil 4.82 Fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	128
Şekil 4.83 Fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	128
Şekil 4.84 Fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)	130
Şekil 4.85 Fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)	130
Şekil 4.86 Fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)	131
Şekil 4.87 Azot ve fosfor katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	133
Şekil 4.88 Azot ve fosfor katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ..	134
Şekil 4.89 Azot ve fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)..	134
Şekil 4.90 Azot ve fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads).....	135
Şekil 4.91 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti) .	137
Şekil 4.92 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	138
Şekil 4.93 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	138
Şekil 4.94 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti) ...	140
Şekil 4.95 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti).....	140
Şekil 4.96 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti).....	141

Şekil 5.1 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin CV analizi (50 mV sabit tarama hızında, 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	143
Şekil 5.2 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerine ait Nyquist eğrileri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	144
Şekil 5.3 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin GCD analizi (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	145



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Elektriksel depolama sistemlerinin özellikleri (Raza vd 2018)	10
Çizelge 2.2 Atık hammaddeden üretilen aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti	34
Çizelge 2.3 Tekstil ürünleri (kumaş, pamuk vs.) kullanılarak literatürde yapılan süperkapasitör çalışmalarının özeti	36
Çizelge 3.1 Performans testlerinde elektrolit cinsine göre çalışılan potansiyel fark aralığı.....	59
Çizelge 4.1 Hammaddelerin nem ve kül içeriği.....	62
Çizelge 4.2 Hammaddelerden AC üretim verimi (500 °C; AC:ZnCl ₂ ; 1:1.5)	62
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklardaki WDAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri (AC:ZnCl ₂ ; 1:1.5)	71
Çizelge 4.4 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri.....	74
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklardaki WFAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri.....	83
Çizelge 4.6 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri.....	86
Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklardaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	90
Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklardaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)	92
Çizelge 4.9 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	95
Çizelge 4.10 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti).....	98
Çizelge 4.11 Toplu üretilen katkısız WDAC örneğinin farklı elektrolitlerdeki spesifik kapasitans değerleri	102
Çizelge 4.12 Kükürt katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimi.....	102
Çizelge 4.13 Kükürt katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri	106
Çizelge 4.14 Kükürt katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	109
Çizelge 4.15 Kükürt katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti).....	112
Çizelge 4.16 Azot katkılanmış AC örneklerinin üretim verimi	112

Çizelge 4.17 Azot katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri	116
Çizelge 4.18 Azot katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	119
Çizelge 4.19 Azot katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)	121
Çizelge 4.20 Fosfor katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimi.....	122
Çizelge 4.21 Fosfor katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri	125
Çizelge 4.22 Fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti)	129
Çizelge 4.23 Fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)	131
Çizelge 4.24 Azot ve fosfor katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimi.....	132
Çizelge 4.25 Azot ve fosfor katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri	135
Çizelge 4.26 Azot ve fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H ₂ SO ₄ elektroliti).....	139
Çizelge 4.27 Azot ve fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti).....	141
Çizelge 5.1 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri	145

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte giderek artan enerji talebini karşılamak için yenilenebilir enerji kaynaklarına olan eğilim oldukça artmakta ve ihtiyaç halinde kullanılmak üzere üretilen enerjinin depolanması da globalleşen bir sorun haline gelmektedir. Enerji depolama sistemleri, birçok farklı disiplinin bir arada çalışmasına olanak sağlayan ve gelişmeye açık olan inovatif bir konudur. Parçacık teknolojisi, elektrokimya ve yüzey kimyası gibi alanları içeren bu tez kapsamında elektriksel enerji depolama sistemlerinden süperkapasitör konusu ile ilgili çalışmalar yapılmış ve süperkapasitörlerde enerji depolamak için gözenekli bir madde olarak aktif karbonla çalışılmıştır.

Karbonca zengin bir madde olan aktif karbon, gözenekli yapısından dolayı oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir ve bu özelliğinden dolayı birçok farklı alanda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fiziksel veya kimyasal aktivasyon işleminde herhangi bir biyokütle veya atığın başlangıç maddesi olarak kullanıldığı aktif karbon üretimi, çevreye zarar vermediği gibi atıkların bertarafını da sağladığından “yeşil sentez” niteliğinde bir üretim sürecine sahiptir. Aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak zirai atıklar daha çok tercih edilmesine rağmen son zamanlarda tekstil atıkları da hammadde olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmasında ise başlangıç maddesi olarak atık kot kumaşı (%100 pamuk) ve beyaz pamuklu kumaş kullanılmış, fakat süperkapasitör hazırlama aşamasında yaşanan problemler nedeniyle sadece atık kot kumaşından üretilen aktif karbonla katkılama ve süperkapasitör çalışmalarına devam edilebilmiştir.

Aktif karbon örneklerinin kullanılacağı alana göre özelliklerini arttırmak için birçok heteroatom katkılması yapılmaktadır. Süperkapasitör çalışmalarında özellikle azot katkılması oldukça fazla çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda heteroatom katkılmasının süperkapasitörlerin kapasitif özelliklerini arttığı rapor edilmiştir. Katkılama işlemi ise genel olarak iki türlü yapılabilmektedir. Bunlardan birincisi katkılanacak heteroatomu yapısında içeren başlangıç maddesinden üretim yapmak diğeri ise üretilen aktif karbona sonradan çeşitli yöntemler (emdirme vs.) ile katkılama yapmaktır.

Bu tez kapsamında, ilk aşamada kumaş atıklarından (atık beyaz pamuklu kumaş ve %100 pamuklu kullanılmış kot kumaşı) elektriksel depolama kapasitesinin yüksek olduğu en uygun koşullarda aktif karbon üretiminin (toplu üretim) yapılması planlanmıştır. Aktif karbon toplu üretim koşullarını belirlemek için seçilen iki parametre; ısıl işlem sıcaklığı ve aktivasyon kimyasalının (*çinko klorür*, $ZnCl_2$) emdirme oranıdır. Öncelikle emdirme oranı sabit tutulup ($AC: ZnCl_2$; 1:1.5) farklı ısıl işlem sıcaklıklarında (350 ila 600 °C arası) aktif karbon üretimi yapılmıştır. Aktif karbonların karakterizasyon işlemleri yapıp süperkapasitör performans testleriyle birlikte elektrik depolama kapasitelerine göre en uygun ısıl işlem sıcaklığına karar verilmiştir. Daha sonra belirlenen ısıl işlem sıcaklığı sabit tutularak aktivasyon kimyasalının farklı emdirme oranlarındaki ($AC: ZnCl_2$, 1: 1; 1.5; 2) aktif karbon üretimleri yapılmış ve yapılan analizler sonucunda en uygun emdirme oranı da belirlenmiştir. En uygun ısıl işlem sıcaklığı ve emdirme oranında toplu üretim yapılmış ve toplu üretilen katkısız aktif karbon örneğinin karakterizasyon işlemleri ve süperkapasitör performans testleri yapılmıştır.

Tezin ikinci aşamasında ise, uygun koşullarda toplu üretilen aktif karbon örneğinin kapasitif özelliklerini iyileştirmek için emdirme yöntemi ile heteroatom katkılanması yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla aktif karbonlara kükürt, azot ve fosfor tekli katkılanmaları ve azot/fosfor ikili katkılanması yapılması planlanmıştır. Kükürt için hem katkılama kimyasalının hem de katkılama oranının etkisi incelenirken, diğer heteroatom katkılanmalarında katkılama kimyasalı sabit tutulup sadece katkılama oranının etkisi incelenmiştir. Heteroatom katkılı bütün aktif karbonların karakterizasyon işlemleri (yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (*BET*), gözenek boyut dağılımı, Fourier Transfer Infrared (*FTIR*)) ve süperkapasitör performans testleri yapılmıştır. Ayrıca süperkapasitör performans testlerinde iki farklı elektrolit kullanılarak (1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH) süperkapasitif özelliklere elektrolitlerin etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen bulgular ışığında en iyi süperkapasitör özellik gösteren heteroatom ve katkılama oranları belirlenmiş ve tezin sonuç kısmında yorumlanmıştır.

Kısaca özetlenirse; başlangıç maddesi olarak atık kumaş kullanarak kimyasal yöntemle göre en uygun koşullarda aktif karbon üretmek ve üretilen aktif karbona farklı oranlarda heteroatom (S, N, P ve N/P) katkılanmasının süperkapasitör performansına etkisini incelemek bu tezin temel amacıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmaların dayandığı kuramsal temeller ve konu ile ilgili literatür araştırması bu bölümde verilmiştir.

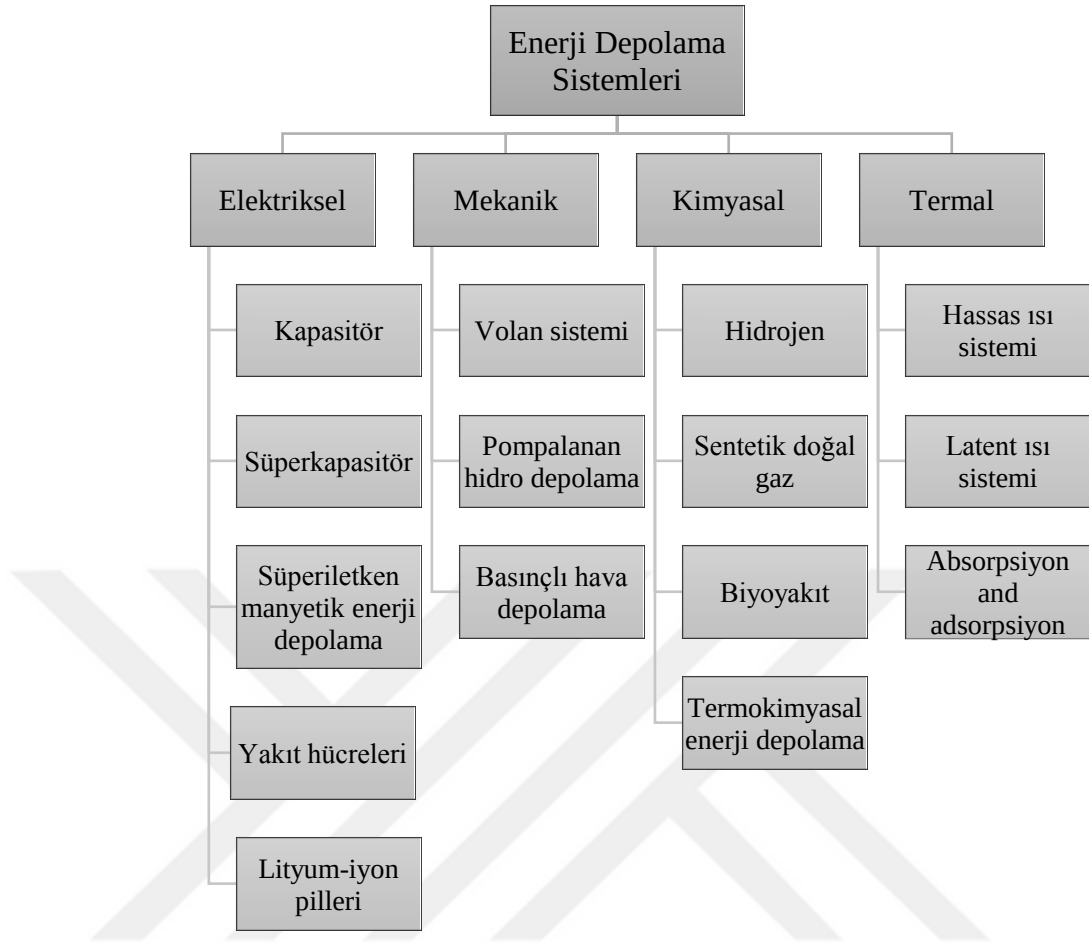
2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Dünya genelindeki artan insan nüfusu, iklim değişikliği ve küresel ekonomideki hızlı gelişmeler, küresel enerji tüketimini büyük oranda artırmaktadır (Zhang ve Zhao 2009). Mevcut tüketim oranına bakıldığında, küresel enerjinin tükenmesi yakın gelecekte önlenemez bir hale gelecektir (Yan vd 2014a, b). Dünya enerji ihtiyacının, 2050'nin sonuna doğru iki kat ve hatta yüzyılın sonuna doğru 3 kattan daha fazla artacağı öngörülmektedir. Bu enerji ihtiyacının giderilmesi için kullanılacak olan mevcut geleneksel yöntemlerin yeterli gelmeyeceği de görünen bir gerçektir (Wu vd 2005, Guney ve Tepe 2017). Özellikle, taşınabilir elektronik cihazların hızla büyüyen piyasası ve elektrikle çalışan hibrit araçların gelişimi, fosil yakıtların varlığının sınırlı olması nedeniyle yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip yenilenebilir enerji kaynaklarına olan eğilim giderek artmaktadır (Zhang ve Zhao 2009). Sürdürülebilirlik ve çevrenin korunması gibi temel enerji sorunları da bizi enerji kaynaklarını çeşitlendirmeye ve yenilenebilir enerji kaynağı kullanımını artırmaya yöneltmektedir.

Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik (hidroelektrik) enerji, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi (biyoyakıt enerjisi de dahil), hidrojen enerjisi ve dalga enerjisi gibi birçok alternatif enerji kaynakları mevcuttur. Fakat bu enerjiler sağlandığı kaynağa göre ve doğa koşullarına bağlı olarak kısıtlı olarak üretilebilmektedir. Bu sebeple üretilen enerjinin kullanılmak üzere depolanması konusu önem kazanmaktadır. Başka bir deyişle, alternatif kaynaklardan üretilen fazla enerji, enerji depolama ünitelerine aktarılmakta ve depolanan bu enerji ise ana kaynakların mevcut olmadığı ya da yetersiz olduğu durumlarda enerji isteminin karşılanmasında kullanılmaktadır. Özellikle şebekeden bağımsız uygulamalar için enerji depolama ünitelerinin araştırılması ve incelenmesi oldukça önemlidir (İbrahim vd 2008).

Olumsuz çevresel etkileri (küresel ısınma, ozon tabakasının incilmesi, yer seviyesinde ozon oluşumu, hava kirliliği ve asit yağmuru vs.) ve fosil yakıtların hızlı tükenmesi sebebiyle, enerjinin üretiminden tüketimine kadar olan bütün süreçlerde enerji verimlilik yöntemlerinin (örneğin, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gibi) kullanımını içeren önleyici adımların atılması gerekmektedir (Guney ve Tepe 2017). Enerji alanındaki birçok önemli ve zorlu araştırma, gelecekteki enerji ihtiyacımızı önemli ölçüde etkileme potansiyeline sahiptir. Örneğin, enerjinin (örn. elektrik) üretimi, dağıtımı ve depolanması ile sisteme entegre edilmesi hayati öneme sahiptir (Chu ve Majumbar 2012).

Enerji depolama teknikleri stratejik öneme sahip olduğu için, dünyadaki tüm ülkeler enerji depolama tekniklerinin temel araştırmalarını ve uygulama projelerini sürekli olarak desteklemektedir (Zhang vd 2018). Yapılan araştırmaların hedefi, en çok enerjiyi, en az hacimde veya ağırlıkta depolamaktır. Enerji farklı formlarda çeşitli sistemlerde depolanabilmektedir. Bunlardan başlıca enerji depolama yöntemleri Şekil 2.1 Enerji depolama sistemleri’de de görüldüğü üzere; kimyasal, termal (ısı), elektriksel ve mekanik olmak üzere 4 ana kategoriye ayrılmaktadır (Kozak ve Kozak 2012). Dönüştürülen enerjinin formu, enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılmasını geniş ölçüde belirlemektedir (Guney ve Tepe 2017).



Şekil 2.1 Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması

Mekanik sistemler, büyük miktardaki depolama kapasitelerinden dolayı tercih edilmektedir. Bataryalar ise daha çok bağımsız sistemlerde tercih edilirken, hem bataryalar hem de yakıt hücreleri taşınabilir sistemlerde kullanılmaktadır. Dönüşüm oranı ve ani yük değişikliklerine uyum genel olarak tüm sistemlerdeki temel faktördür. Kaplanan alan, hassas güvenlik önlemleri, ilk yatırım maliyetleri, elektrik üretim ve tüketim oranı arasındaki farklar, kimyasal madde dönüşümlerinin bazı olumsuz etkileri vb faktörler de yan faktörlerdir. Bu konuların ve kullanım amacına göre diğer bazı özel hususların enerji depolama sistem seçimi üzerinde önemli etkileri vardır. Sonuç olarak, enerji depolama sistemlerinin gerekliliği ve önemi endüstriyel işlemler, elektrik üretimi, ulaştırma sektörü, mobil uygulamalar vb gibi yaşamın her alanında giderek hızla artmaktadır (Chu ve Majumdar 2012, Guney ve Tepe 2017, Zhang vd 2018).

2.1.1 Elektriksel enerji depolama sistemleri

Biyoyakıtlar hariç, yenilenebilir enerjinin çoğu elektrik olarak sağlanmakta (elektrik gücü) ve depolanmaktadır. Bu nedenle, bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler (SC'ler) dahil olmak üzere elektrokimyasal depolama için güvenilir bir teknik platform olarak elektriksel enerji depolama sistemleri yoğun ilgi görmektedir (Raza vd 2018).

Elektriksel enerji depolamada aranan kriterler şunlardır;

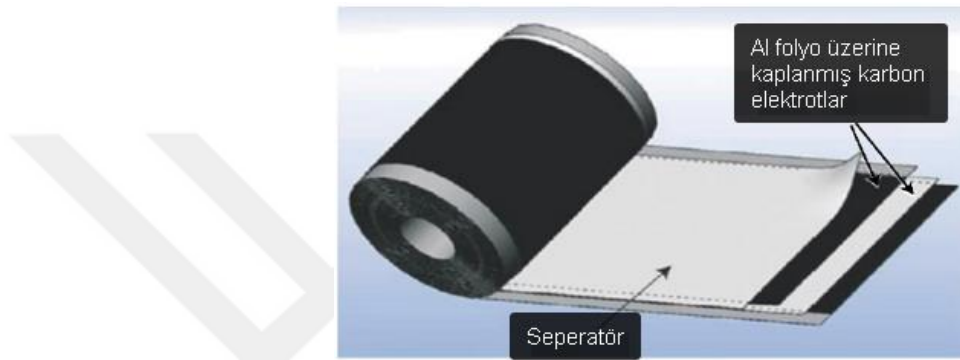
- yüksek şarj/deşarj verimi
- yüksek depolama kapasitesi
- kendiliğinden boşalmanın ve kapasite kayıplarının az olması
- uzun kullanma süresi
- maliyetinin az olması
- enerjinin yoğun olması (kWh/kg veya kWh/l) (İbrahim vd 2008).

Elektriksel enerji depolama yöntemleri de kendi içinde farklı sistemlerden oluşmaktadır. Bu sistemlerden bazıları özetlenerek aşağıda verilmiştir:

- **Ultrakapasitörler / Süperkapasitörler:** Bu cihazlar, enerjiyi pozitif ve negatif elektrostatik yüklerin ayrışmasıyla depo ederler. Bir kapasitörün yapısında; iki tane iletken plaka ve bu plakaları ayıran dielektrik olarak adlandırılan yalıtkanlar bulunmaktadır. Dielektrik malzeme, iki levha arasında ark oluşmasını önleyerek cihazın daha fazla şarj olmasını sağlar. Kapasitörler, klasik kapasitör ve süperkapasitör olmak üzere kendi aralarında ikiye ayrılmaktadırlar. Klasik kapasitörler genelde elektrolitik kapasitörler olarak adlandırılır. Ultrakapasitör (Şekil 2.2) diye de adlandırılan süperkapasitörler ise klasik kapasitörlerin geliştirilmiş halidir. Klasik kapasitörlerin güç yoğunlukları çok yüksek olmasına rağmen enerji yoğunlukları çok düşüktür. Süperkapasitörlerin ise güç yoğunlukları 10^6 W/m³ ve enerji yoğunlukları 10^4 Wh/m³ değerindedir. Sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu, harika döngüsel kararlılık ve hızlı şarj/deşarj

olma gibi özellikleriyle çevre ve enerji ile ilgili konulara çözüm getiren bir teknolojidir (Zhao vd 2017).

Klasik kapasitörlerin boyut problemleri bulunmaktadır. Kapasitörlerin kapasitesi ve dielektrik malzeme arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır. Yani kapasite arttıkça kullanılan dielektrik malzemesi de büyümektedir. Fakat süperkapasitörlerin keşfi, küçük boyutlardaki kapasitörlere yüksek enerji depolamaya olanak sağlamıştır (Schaber vd 2004).



Şekil 2.2 Ticari süperkapasitörlerin iç yapısının görüntüsü (Simon ve Gogotsi 2010)

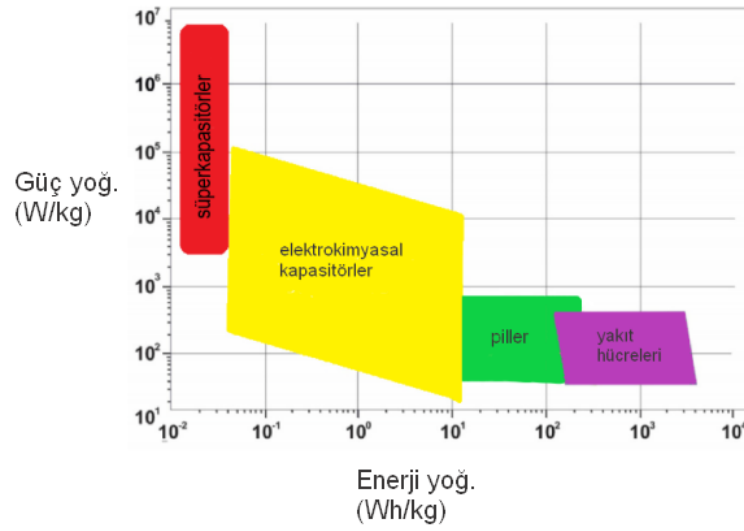
- **Süperiletken manyetik enerji depolama (SMES):** Elektrik enerjisi, süperiletken bobin içerisinde akan akım ile oluşan manyetik alan içerisinde depolanmaktadır. Bu sistemin avantajları; çok yüksek verimliliğe sahip olması, kısa süre içerisinde tepki vermesi, uzun ömürlü olmalarıdır.
- **Yakıt hücreleri:** Bataryalardan çok daha eskiye uzanan bir geçmişe sahiptir. Yakıt hücrelerinin bataryalara göre enerji yoğunluğu çok yüksek olmasına rağmen, güç yoğunluğu daha düşüktür.
- **Lityum-iyon pilleri:** Bu piller günümüzde neredeyse elektronik cihazların tümünde çok sık kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerinin uzun süreli kullanım ömrü, yüksek enerji yoğunluğu, küçük taşınabilir olmaları, bakım gerektirmemesi, geniş sıcaklık aralığında çalışabilmeleri gibi birçok avantajı bulunmaktadır. (Kozak ve Kozak 2012).

Elektriksel enerji depolamada sistemleri karşılaştırılırken performansı belirleyen en önemli faktör; spesifik güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğudur. Enerji yoğunluğu kısaca

depolanabilen enerjinin göstergesi olup, güç yoğunluğu ise cihazların anlık enerji verebilme yeteneğinin bir göstergesidir. Yoğunluk arttıkça, cihazın performansı da artmaktadır. Fakat, bataryalar, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler de dahil tüm elektrokimyasal cihazlar için, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları mutlaka yüksek güç yoğunluğuna sahip oldukları anlamına gelmemektedir.

Enerji ve güç yoğunluğu arasındaki ilişki, spesifik güç yoğunluğunun spesifik enerji yoğunluğuna karşı çizildiği Ragone grafiği ile gösterilmektedir (Ragone 1968). Bu grafikler genellikle elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının performansını değerlendirmek ve karşılaştırmak için kullanılır (Yu vd 2013). Fakat enerji depolama performansını tahmin etmedeki yararlılığına rağmen Ragone grafiği, diğer kritik faktörleri (örneğin, maliyet tahmini, kullanım ömrü ve güvenlik) içermemektedir. Bu nedenle, enerji depolama teknolojisini en iyi şekilde anlamak için bu bileşenleri de göz önünde bulundurmak gerekmektedir (Raza vd 2018).

Şekil 2.3 piller, yakıt hücreleri ve SC'ler dahil olmak üzere çeşitli elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme cihazları için Ragone grafiğini göstermektedir. Ragone grafiğinde görüldüğü gibi SC'ler, bataryalar ve geleneksel dielektrik kapasitörler arasındaki boşluğu (hücre potansiyeli, özel güç ve işletme maliyeti) kapatmaktadır. Bununla birlikte, SC'lerin ilgi çekici özellikleri (yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj/deşarj süreçleri) diğer cihazlara göre üstünlük sağlamaktadır.



Şekil 2.3 Elektriksel depolama sistemlerinin karşılaştırıldığı Ragone grafiği (Raza vd 2018)

Şekil 2.3’de geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldığında SC’ler, daha düşük enerji yoğunluğuna, elektrokimyasal pillere göre ise daha yüksek güç yoğunluğuna (enerjiyi depolama-boşaltma hızı) sahiptirler (Borenstein vd 2017). Ayrıca enerji depolama açısından da ekonomik olarak diğerlerine göre daha üstündürler (Ramasahayam vd 2015).

Piller, tersinmez enerji depolama mekanizmaları sayesinde daha fazla enerji depolayabilseler de bu enerjiyi, süperkapasitörler kadar hızlı aktaramazlar. Ayrıca pillerin kullanım süresi, süperkapasitörlere kıyasla daha kısadır (Yan vd 2014a).

SC’ler halihazırda ani ve yüksek güç gerektiren sistemlerde kullanılmasına rağmen, maksimum enerji depolama kapasitesinde çalışamama dezavantajına sahiptirler. SC’ler, maksimum enerji seviyesinde depolama yapamadıklarından dolayı enerji yedekleme cihazlarında kullanımları da kısıtlıdır (Raza vd 2018).

Kapasitörlerin, SC’lerin ve bataryaların bazı temel özellikleri (spesifik enerji, çevrim ömrü, şarj / deşarj süresi ve şarj depolama mekanizması) Çizelge 2.1’de verilmiştir.

SC'lerin kullanım ömrü (1 milyon sa ila 30.000 sa), pillerinkinden (~ 500 sa) çok daha yüksektir ve SC'ler oldukça düşük şarj süreleri sunar (SC: 1-10 s, pil: 10-60 dk).

Çizelge 2.1 Elektriksel depolama sistemlerinin özellikleri (Raza vd 2018)

Özellikler	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Spesifik enerji (Wh kg^{-1})	< 0.1	En fazla 1091	En fazla 1606
Spesifik güç (W kg^{-1})	> 10,000	En fazla 19,6000	< 1000
Deşarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	s - dk	0.03-3 sa
Şarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	s - dk	1-5 sa
Döngüsel kararlılık	sonsuz	>500,000	Yaklaşık 1000
Yük depolama faktörleri	Elektrot alanı veya dielektrik	Elektrot ve elektrolitin mikroyapısı	Termodinamik ve aktif kütle

Enerji depolama cihazlarının performans özelliklerini değerlendirmek için kullanılan birçok değişken arasında, çalışma sıcaklığı aralığı önemli bir ilgi alanıdır. SC'lerin ısı kararlılığı, elektrokimyasal işlem sırasında kullanılan malzemeler ve elektrolitler için akılcıca seçimlerle ayarlanabilir. SC'ler -40 ila 100 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilir, oysa piller yalnızca -20 ila 60 °C arasında çalıştırılabilir. Tüm bu parametreler SC'lerin çalışması için önemli olsa da, cihaz kapasitansı, SC performansını değerlendirmede kullanılan esas elektriksel özelliktir. Cihaz kapasitansını etkileyen parametreler ise şunlardır (Zhang ve Zhao 2009, Wang vd 2012, Raza vd 2018):

- a) nano gözenekli materyaller veya büyük yüzey alanına sahip olan hiyerarşik mikro - nano yapılar
- b) elektrolite maruz kalan elektrot yüzey alanının yüksek ıslanma oranı
- c) kütle taşıma mekanizmalarının iyi ayarlanması
- d) yüksek kütle taşımasına izin veren yenilikçi ve aktif materyallerin kullanılması

Sonuç olarak, SC'ler diğer cihaz türlerine göre daha yüksek güç yoğunluğuna ve daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle düşük enerji yoğunluğunu artırmak, süperkapasitör araştırma ve geliştirme çalışmalarındaki ana amaçtır.

2.2 Süperkapasitörler

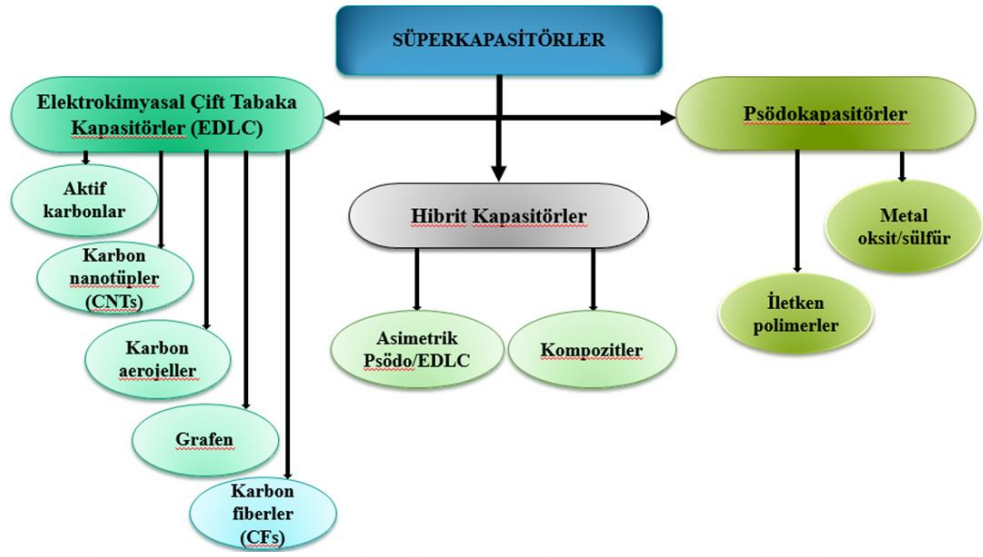
Biyoyakıtlar hariç, yenilenebilir enerjilerin çoğu elektrik olarak sağlanmaktadır (elektrik gücü). Bu nedenle, bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler (SC'ler) dahil olmak üzere elektrokimyasal depolama güvenilir bir teknik platform olduğu için bu cihazlara dünya genelinde fazla talep olmuştur. Özellikle elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da bilinen SC'ler yüksek güç yoğunluğu, hızlı depolama kabiliyetleri (yani düşük deşarj süresi: SC: 1-10 s, lityum iyon pil: 10-60 dk) ve yüksek döngüsel kararlılık ($SC > 30.000$, pil > 500 sa) nedeniyle pillerden daha fazla dikkat çekmektedirler (Yan vd 2014a). Ayrıca, SC'ler hibrit araç, vinç, tren ve asansör gibi uygulamalar için gelişmiş güç verimliliği ve daha uzun çevrim ömrü sunmak için tek başlarına veya başka bir enerji depolama seçeneğiyle (yani piller) birlikte kullanılabilir.

Düşük enerji yoğunluğunun ötesinde, SC'lerde kullanılan elektrot malzemeleri ve elektrolitler açısından yaşanan son gelişmeler SC'lerin; piller, yakıt hücreleri ve mevcut elektrolitik kapasitör teknolojileri arasındaki boşluğu doldurmada önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

SC prototipinin ilk patenti 1957 yılında yayımlandı (Raza vd 2018). Elektrikli hibrit araçlar alanı dışında SC teknolojisine olan talep 1990'lara kadar oldukça düşüktü (Kötz ve Carlen 2000). Son zamanlarda, SC teknolojisindeki artan gelişmeler, elektrot malzemelerinin elektriksel performansını arttırmayı hedeflemektedir (Deka vd 2017).

2.2.1 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

Süperkapasitörlerde elektriksel enerji depolamak için Şekil 2.4'te görüldüğü üzere yük depolama mekanizmalarına ve kullanılan elektrot malzemesi tipine göre sınıflandırma yapılmıştır (Raza vd 2018).

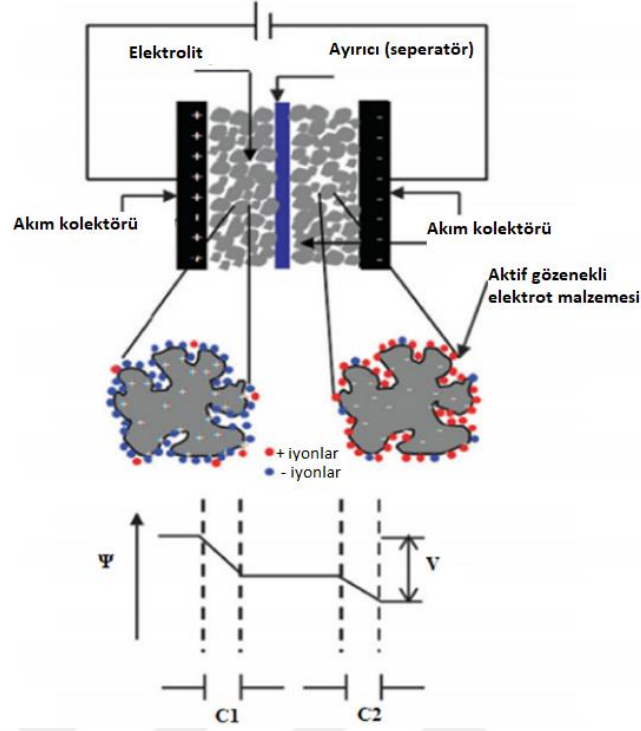


Şekil 2.4 Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması

2.2.1.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC)

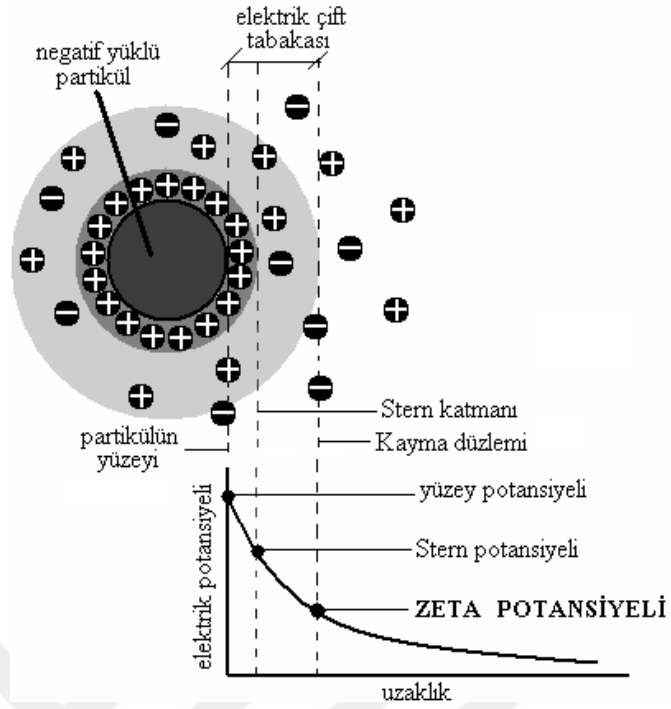
Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde yüklerin geçişi ile yüklerin elektrostatik olarak ayrılmasına bağlı bir mekanizmadır. Elektrostatik olan bu yük ayrımı gözenekli karbon malzemesinin içinde ve her iki elektrotta da gerçekleşmektedir (Ramasahayam vd 2015).

Şekil 2.5’da görüldüğü üzere elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler, bir elektrolitin içine daldırılmış iki adet elektrottan oluşur. Elektrotlar iyon geçirgen ayırıcı (seperatör) ile birbirlerinden ayrılırlar. Elektrolit ve elektrot yüzeylerindeki yük dağılımı fizikseldir ve kimyasal bir mekanizma bulunmamaktadır (tersinir, non-Faradaik proses).



Şekil 2.5 Gözenekli karbondan oluşan bir EDLC yapısının görüntüsü (Raza vd 2018)

EDLC’lerde elektrot olarak, gözenekli karbon malzemeler kullanılmaktadır. Elektrotlara gerilim uygulandığında (Şekil 2.6), elektrolit iyonları ayrışarak zıt yüklü elektrodun yüzeyine doğru hareket etmektedir. Elektrot yüzeyindeki gözenekler sayesinde, geleneksel (dielektrik) kapasitörlere göre çok daha fazla yük yüzeyde toplanmaktadır. Elektrotlar arasındaki ayırıcı sayesinde, her bir elektrot-elektrolit ara yüzeyi ayrı bir kapasitör gibi davranmaktadır. Böylece, daha fazla enerji depolanmakta ve kapasitans da artmaktadır. EDLC’nin kapasitansı, kullanılan elektrot malzemesinin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve yüzey fonksiyonel grupları ile doğrudan ilişkilidir (Obreja 2008).



Şekil 2.7 EDLC modelinin çizimi

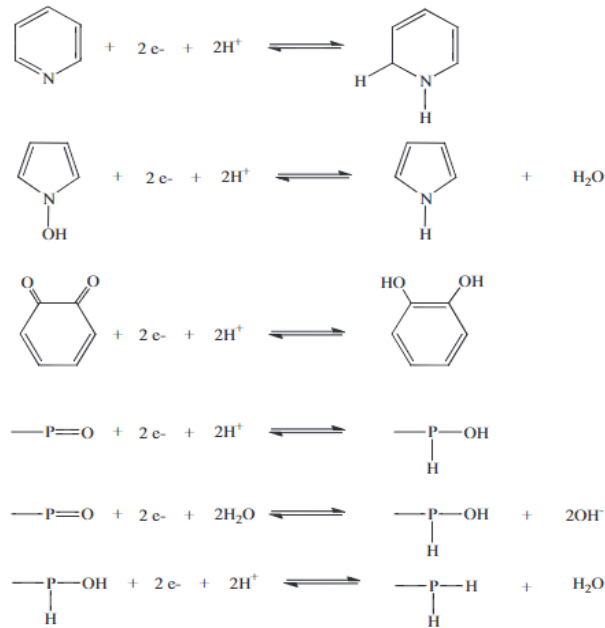
2.2.1.2 Psödokapasitörler (Redoks kapasitörleri)

Bu metot, elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarıyla oluşan elektron transferine bağlı tersinir faradaik redoks prosesine dayanmaktadır. Bu proses tersinir veya tersinmez olarak işletilebilir. Tersinir proseste reaksiyon boyunca yeni kimyasal türler üretilmezken, tersinmez Faradaik proseslerde yeni türler açığa çıkabilir (Raza vd 2018). Psödokapasitör (PC) elektrotlarında üç tip faradaik işlem gerçekleşir: tersinir adsorpsiyon (örneğin, platin veya altın yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonu), geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları (örneğin RuO_2) ve iletken polimer bazlı elektrotlarda geri dönüşümlü elektrokimyasal katkılamlar (Wang vd 2012).

SC'ler, yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı gibi özelliklere ihtiyaç duymaktadırlar (Ramasahayam vd 2015). Son dönemlerde; karbon malzemeler, aktif karbonlar (AC), düzenli mezogözenekli karbonlar (OMC), karbon nanotüpler (CNT), hiyerarşik gözenekli karbonlar ve grafen gibi malzemeler iyi tanımlanmış gözeneklilik, kolay

modifikasyon ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı yüksek performans için EDLC’lerde elektrot malzemesi olarak geniş alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Fakat bu malzemeler sınırlı spesifik aktif konumlara sahip olduğundan hafif kapasitif özellik göstermektedir. Yapılan son çalışmalar azot, kükürt veya fosfor gibi heteroatom katkılarının karbon malzemelerdeki enerji depolama kapasitelerini arttırdığını göstermektedir. Bu durum, heteroatom türlerindeki Faraday reaksiyonlarının neden olduğu psödokapasitif özellikten kaynaklanmaktadır (Zhao vd 2017).

PC’ler, elektrolit iyonları ile elektrot malzemesinin yüzeyindeki azot, oksijen ve fosfor gibi katkılanmış fonksiyonel gruplar arasında gerçekleşen redoks reaksiyonlarına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Azot heteroatomları asidik ortamdaki pridinik ve pirolik yapıdaki elektrokimyasal redoks reaksiyonlarıyla psödokapasitif katkı sağlar. Oksijen katkısı ise asidik ortamdaki kinon-hidrokinon redoks reaksiyonlarıyla psödokapasitif özellik vermektedir. Fosfor ise azota benzer şekilde basit yapısı gereği eşlenmemiş elektron çifti içermekte ve bu yüzden proton gibi pozitif yüklü türlerle kolayca etkileşmektedir. Şekil 2.8’de azot, oksijen ve fosfor heteroatomu içeren olası elektrokimyasal redoks reaksiyonlarından bazıları gösterilmektedir. (Ramasahayam vd 2015).

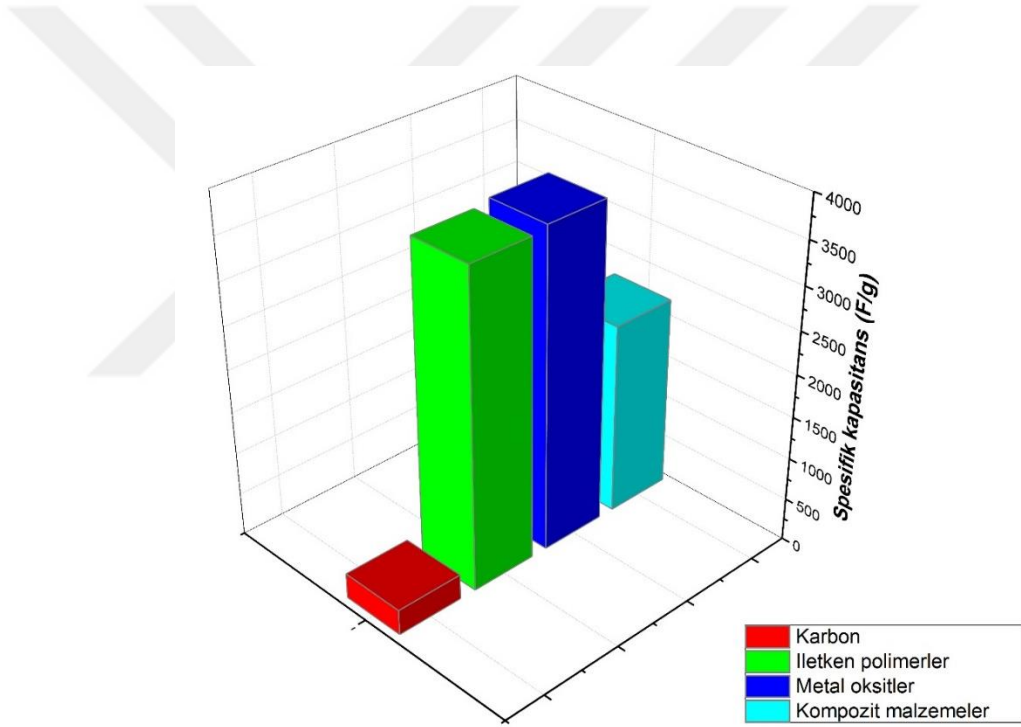


Şekil 2.8 Olası faradaik redoks reaksiyonlarının gösterimi (Ramasahayam vd 2015)

2.2.1.3 Hibrit kapasitörler

SC'lerin enerji yoğunluğunu arttıran temel faktörler elektrot kapasitesi ve hücre potansiyelidir. İki farklı (EDLC ve PC) elektrodun tek bir SC hücresinde birleştirilmesiyle oluşturulan asimetrik/hibrit SC'ler, hücre potansiyelini ve buna bağlı olarak enerji yoğunluğunu artırmak için alternatif bir yaklaşım olarak görülmektedir (Raza vd 2018).

Şekil 2.9'da görüldüğü üzere hibrit kapasitörler, spesifik kapasite açısından EDLC ve PC'ler arasındaki büyük farkı kapatmada bir tampon görevi de görmektedir.



Şekil 2.9 Farklı SC mekanizmalarının kapasite açısından karşılaştırıldığı grafik (Raza vd 2018)

2.2.2 Süperkapasitör performansını etkileyen parametreler

Günümüzde dünya çapında geleneksel noktaya bakıldığında, bilim insanlarının süperkapasitör performansı konusunda karşılaştığı en önemli zorluk, çevre dostu

malzemeler kullanarak düşük üretim maliyeti ile süperkapasitörün enerji yoğunluğunu 10 Wh/kg'den daha yükseğe çıkarmaktır (Yan vd 2014a).

Pandolfo ve Hollenkamp'a göre bir süperkapasitörün performansını önemli ölçüde etkileyen birincil faktörler şunlardır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006):

- Elektroaktif malzemelerin gözenek yapısı (spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı)
- Elektrolitin kendine özgü özellikleri
- Mikroyapı / morfoloji
- Elektroaktif malzemelerin elektriksel iletkenliği
- Elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüz

Birincil faktörlere ek olarak; çalışma potansiyeli, negatif / pozitif elektrotun uygun şekilde eşleştirilmesi ve SC'ler için enerji yoğunluğunu güçlü bir şekilde etkileyen asimetrik tasarım... vb gibi ikincil faktörler de mevcuttur.

Yukarıdaki faktörlere göre değişiklik gösterebilen SC performansları hakkında aşağıdaki parametrelere bakılarak değerlendirme yapılabilir (Yan vd 2014).

- Spesifik kapasitans
- Yüksek güç yoğunluğu
- Yüksek enerji yoğunluğu
- Döngüsel kararlılığın yüksek olması
- Hızlı şarj/deşarj olma (saniyeler içinde)
- Kendiliğinden boşalmanın minimum olması
- Güvenli çalışma koşullarına sahip olma
- Maliyetin düşük olması

İki elektrotlu bir SC hücresi, seri olarak bağlanmış iki kapasitörden oluşur ve hücrenin toplam kapasitansı (C_T [F]) aşağıdaki gibi (Eşitlik 2.1) hesaplanabilir:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n} \quad (2.1)$$

C_p [F] = pozitif elektrodun kapasitansı

C_n [F] = negatif elektrodun kapasitansı

Eğer iki elektrot aynıysa ($C_p = C_n$) SC, **simetrik SC** olarak adlandırılır ve toplam kapasitans (C_T), iki elektrottan herhangi birinin kapasitansının yarısına eşittir.

Pozitif ve negatif elektrotların farklı malzemeler olması durumunda ise SC, **asimetrik SC** olarak adlandırılır ve toplam kapasitansı (C_T), C_p ve C_n arasındaki nispi daha küçük değere bağlı olarak değişir.

Enerji ve güç yoğunlukları, SC'lerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için iki önemli parametredir. Bir SC'nin maksimum enerjisi ve güç yoğunluğu sırasıyla Eşitlik 2.2 ve 2.3 kullanılarak elde edilebilir (Zhang ve Zhao 2009, Wang vd 2012):

$$E \text{ [Wh / kg]} = \frac{CV^2}{2} \quad (2.2)$$

$$P \text{ [W / kg]} = \frac{V^2}{4R} \quad (2.3)$$

V [V, volt]: Bir elektrolitin termodinamik kararlılığı (stabilite penceresi) tarafından belirlenen ve elektrot malzemesine bağlı olarak hücrenin işletildiği çalışma potansiyeli

R [Ω , ohm]: Elektroaktif malzemelerin içsel direncinden, elektroaktif maddeler ile toplayıcı arasındaki temas direncinden, elektrot materyallerindeki ve ayırıcısındaki iyonların difüzyon direncinden ve elektrolitteki iyoniklerin içsel direncinden oluşan eşdeğer seri dirençtir (ESR).

Mükemmel bir SC performansı (maksimum enerji yoğunluğu) elde etmek için; hücrenin geniş bir çalışma potansiyelinde, minimum ESR'ye sahip olması kritik öneme sahiptir. Bir SC'nin enerji yoğunluğu, işletme potansiyelinin karesiyle orantılıdır (Eşitlik 2.2). Bu nedenle, çalışma potansiyelinin artırılması, bir SC'nin enerji yoğunluğunun iyileştirilmesi için umut verici bir strateji olarak kabul edilir.

Son yıllarda süperkapasitör araştırma ve geliştirme çalışmalarında, gelişmiş nano-yapılı elektrot malzemelerinin tasarlanması ve geliştirilmesinde ilgi patlaması olmuştur. Özellikle, elektriksel iletkenliği değiştirmeksizin (negatif yönde) hiyerarşik gözenek yapısının geliştirilmesiyle gözenek boyutlarının optimize edilmesi ve yüzey alanının artırılması karbon malzemelerle ilgili çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır.

2.2.3 Süperkapasitör performans ölçüm teknikleri

SC performansı; hücre kapasitansı, seri direnç, enerji yoğunluğu, şarj/deşarj süresi ve çalışma potansiyeli gibi parametreler kullanılarak değerlendirilir (Zhang ve Pan 2015, Raza vd 2018) . Bu parametreleri değerlendirmek için birçok teknik kullanılmakla birlikte en çok kullanılan teknikler şunlardır:

1. Döngüsel voltametri (**CV** - Cyclic Voltammetry)
2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (**EIS** - Electrochemical Impedance Spectroscopy)
3. Galvanostatik dolma-boşalma (**GCD** - Galvanostatic Charge/Discharge)

Bu üç tekniğin temel amacı, enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal özelliklerini farklı bakış açılarından değerlendirmektir. Örneğin, CV'de sabit tarama hızında gerilim uygulanarak akım ölçülürken GCD testinde ise sabit akım yoğunluğunda belli bir potansiyel aralığındaki dolma boşalma süresi ölçülür. GCD, SC'lerin elektrokimyasal davranışının değerlendirilmesi için en güvenilir parametre olarak kabul edilmektedir.

2.2.3.1 Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), enerji depolama cihazlarının elektriksel performansını ölçmek için yaygın olarak kullanılan önemli bir tekniktir. CV eğrisinin dikdörtgensel olması süperkapasitörün ideala yakın ve tersinir şekilde çalıştığının göstergesidir. CV eğrisi analiz sırasında oluşan redoks reaksiyonlarının varlığını da göstermektedir (İnal 2016). Şarj-deşarj prosesi boyunca farklı tarama hızları ile elde edilen CV eğrileri ve her biri için hesaplanan kapasitansları karşılaştırarak elektrokimyasal reaksiyonun karakteristiği hakkında bilgi elde edilebilir.

CV, Nernst denkleminde göre sabit bir tarama hızında hücreye uygulanan potansiyele karşı devrede oluşan akımı ölçer. CV mekanizması, elektrotlara uygulanan doğrusal potansiyelin sabit hızla taranması prensibine dayanır. Kısacası, pozitif potansiyel taraması ile hücre belirli bir potansiyele kadar şarj olurken maksimum potansiyel elde edildikten sonra,deşarj için işlem tersine çevrilir. CV analizinde çalışılacak potansiyel aralığı süperkapasitörde kullanılan elektrolitin indirgenme-yükseltgenme potansiyel aralığına bağlı olarak değişkenlik gösterir (Raza vd 2018).

SC kapasitansı tarama hızı ile büyük ölçüde değişmektedir. Tarama hızı arttıkça kapasitanstaki azalma, yüksek tarama hızlarındaki iyon difüzyonu veriminin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük tarama hızlarında, iyonik difüzyon ile elektrodun iç gözeneklerine nüfuz etmek için yeterli zamanın olması, kapasitansı arttıran bir faktördür.

CV analizi ile EDLC kapasitansını hesaplamak için Eşitlik 2.4 ve 2.5'teki matematiksel ifadeler kullanılmaktadır (Zhang vd 2015):

$$C = \frac{Q_t}{2\Delta V} \quad (2.4)$$

$$C_s = \frac{C}{m} \quad (2.5)$$

Q_t [C, coulomb] = CV eğrisinin integral alanı

ΔV [V, volt] = potansiyel fark (çalışılan potansiyel aralığı)

m [g] = her iki elektrottaki aktif malzeme (aktif karbon) kütlesi

2.2.3.2 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), sistemdeki bileşenlerin direnç davranışını karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir ve direnç özellikleri **impedans** kavramı ile ifade edilmektedir (İnal 2016). İmpedans, hücredeki elemanların elektriksel akıma karşı gösterdiği tepki olarak aşağıdaki Şekillerde direnç oluşturabilir:

- elektroaktif maddenin iletkenlik direnci
- elektroaktif maddeler ile toplayıcı arasındaki temas direnci
- elektrot materyallerindeki ve ayırıcısındaki iyonların difüzyon direnci
- elektrolitin iletkenlik direnci (Yan vd 2014a)

İmpedans bütün potansiyel ve akım değerlerinde lineer şekilde değişmeyip, frekansa bağlı olarak değişmektedir. EIS ölçümleri için impedans verileri, genelde geniş bir frekans aralığında (örneğin, 0.01 ila 100 kHz) ve düşük bir genlikte (örneğin, ± 5 ila ± 10 mV) alternatif potansiyel uygulanarak elde edilir (Zhang ve Zao 2012).

Sisteme uygulanan doğru akım potansiyeline karşı sistemde oluşan doğru akım sinyalinden elektrokimyasal impedans ölçülmektedir. EIS genellikle **Nyquist eğrisi** ile ifade edilmektedir. Nyquist eğrisinin x eksenini impedansın reel bileşenini (Z_{re}) ifade etmekle birlikte sistemin eşdeğer ohmik direncini göstermektedir. Nyquist eğrisinin y

ekseni ise impedansın reel olmayan (Z_{im}) bileşenidir ve sistemde direnç oluşturmayan elemanları temsil etmektedir (İnal 2016).

Eşdeğer direncin önemli bir parçası olan yük aktarım direnci, Nyquist eğrisindeki yarım dairenin çapından hesaplanabilmektedir. Yük aktarım direnci, elektrotların gözenekli yapısı ile ilişkili olarak düşük ve yüksek frekanslarda (1 ila 10^4 Hz) gözlenebilmektedir. Çok düşük frekanslarda (<1 Hz) gözlenen impedans, hücrenin saf kapasitif davranışının bir göstergesidir. Çok yüksek frekanslarda ($>10^4$ Hz) gözlenen impedans ise hem aktif maddenin hem de elektrolitin iletkenlik direncini ifade etmektedir. Bu iki frekans arasında kalan ara bölgedeki impedans ise psödo-yük transfer direncini ifade etmekle birlikte, elektrodun gözenek yapısıyla ilişkilidir (Wang vd 2012).

2.2.3.3 Galvanostatik dolma-boşalma (GCD)

GCD; spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, ESR ve döngüsel kararlılık gibi SC performans parametrelerini değerlendirmek için çok sık kullanılan yaygın bir tekniktir. GCD analizi, sabit akım yoğunluğunda zamana bağlı olarak hücrenin belli bir potansiyel aralığındaki değişimini ölçer ve SC elektrot malzemesinde elektrokimyasal bir olgunun meydana gelmesiyle ilgili hesapsal veriler sağlar. GCD ölçüm prosesi iki aşamadan oluşmaktadır (Raza vd 2018):

1. aşama: SC sabit bir akımla yüklenir.
2. aşama: SC spesifik süre veya potansiyel aralığında deşarj olur.

Bir süperkapasitörün şarj-deşarjı sırasında oluşan GCD eğrisinin ikizkenar üçgen şeklinde olması cihazın ideal ve tersinir olarak çalıştığını gösterir. Fakat gerçek durumlardaki tersinmezlikler nedeniyle deşarj süresinin başlangıcında oluşan potansiyel düşmesinden (IR drop) dolayı deşarj süresi ve buna bağlı olarak spesifik kapasitans da değişmektedir (İnal 2016).

GCD analizi sonucunda, bir süperkapasitörün spesifik kapasitansı Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanabilir (Li vd 2017):

$$C_s = \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \quad (2.6)$$

C_s [F/g] = Spesifik kapasitans

i [A] = Deşarj akımı

ΔV [V] = Potansiyel fark

m [g] = İki elektrottaki toplam aktif madde miktarı

Δt [s] = Deşarj süresi

2.2.4 Aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanılması

SC'lerin performansı; elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri, elektrolit seçimi ve elektrotların potansiyel penceresi gibi birçok faktörden önemli ölçüde etkilenmektedir (Zhang ve Pan 2015, Raza vd 2018). Bu nedenle, etkili elektron taşınmasını ve iyonik difüzyonu kolaylaştırmak için uygun yapısal tasarımlara sahip SC elektrotlarında kullanılacak materyallerin geliştirilmesine yönelik çok sayıda araştırma yapılmaktadır (Wang vd 2017). Karbon bazlı malzemeler (karbon siyahı, karbon nanotüp, camsı karbon ve aktif karbon), geçiş elementleri (NiO, RuO₂, MnO₂ ve IrO₂) ve iletken polimerler genellikle elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Abioye ve Ani 2015).

Düşük maliyetli ve kullanışlı olmalarından dolayı, elektrot malzemesi olarak karbon bazlı malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Miller vd 2018). Karbon bazlı malzemelerden aktif karbon (AC) yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve düşük

maliyetinden dolayı SC elektrotlarının üretiminde sıkça tercih edilmektedir (Tan vd 2017). Bu malzemeler odun, hindistan cevizi kabuğu gibi doğal kaynaklardan veya zift kömürünün türevleri gibi karbonca zengin organik başlangıç maddelerinden elde edildiği gibi sentetik başlangıç maddelerinden (örneğin polimer) de elde edilebilir (Dubey ve Guruviah 2019). Ancak aktif karbon üretiminde faydalı olacak yeni hammadde arayışı devam etmekte ve bu bağlamda tekstil atıklarından (atık kumaş vs.) aktif karbon üretimi özellikle son zamanlarda dikkat çekmektedir (Kwiatkowski 2017).

2.3 Aktif Karbon

Aktif karbon, gelişmiş iç gözenek yapısı ile yüksek yüzey alanına sahip karbon bakımından zengin malzemeleri ifade etmek için kullanılan bir terimdir (Danish ve Ahmad 2018). AC ağırlıklı olarak doğada şekilsizdir (Şekil 2.10) ve üretim sürecinden dolayı yüksek oranda gözenekliliğe sahiptir (Abioye ve Ani 2015).



Şekil 2.10 Ticari aktif karbon örneklerinin görüntüsü a) pellet halinde b) parçacık halinde c) toz halinde d) küresel halde

Yüksek yüzey alanı, düzenli yapıdaki makro, mezo ve mikro gözenekler ve AC yüzeyindeki farklı fonksiyonel gruplar aktif karbonu, çeşitli birçok uygulama için kullanılabilen çok yönlü bir malzeme haline getirmektedir (Bhatnagar vd 2013). Aktif karbonların dünyadaki en eski ve yaygın kullanım alanı su ve atık su arıtma endüstrisidir. Genellikle yaygın kullanımları adsorplayıcı olarak; istenmeyen tat, koku, renk ve diğer inorganik ve organik yabancı maddelerin endüstriyel ve belediye atık sularından uzaklaştırılmasını, çözücünün geri kazanılmasını ve hava kirliliği kontrolünü içermektedir. Farmasötik endüstrisinde; renk gideriminde, insan vücudundaki

toksinlerin uzaklaştırılmasında, hidrometalurji endüstrisinde ise altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanılmasında, katalizör veya katalizör destekleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gaz maskesi filtre üretim endüstrisi, gıda üretim endüstrisi, kimya endüstrisi ve otomobil kirliliği kontrol cihazlarındaki uygulamaları ile de bilinmektedirler (Danish ve Ahmad 2018).

Geniş çaplı uygulama alanı olmasına rağmen, aktif karbonun endüstride sıklıkla kullanılmasındaki en büyük engel üretim maliyetidir. Geçmiş zamanlarda kömür zengin bir karbon kaynağı olarak bilindiğinden, geniş yüzey alanı elde etmek için en iyi başlangıç malzemesi olarak ticari aktif karbonlarda çok tercih ediliyordu (Yu vd 2018a). Fakat kömür madenlerinin sınırlı olması ve kömür niteliğinin değişken olması nedeniyle AC üretimindeki bu paradigma, karbon bakımından zengin herhangi bir biyokütle veya atık gibi yenilenebilir kaynaklara doğru kaymıştır. Özellikle, tarımsal ve endüstriyel atıklar AC hazırlanmasında çok dikkat çekmektedir.

Tarımsal faaliyetlerle yetiştirilebilen tüm doğal kaynaklar, yenilenebilir biyokütle kaynağı olarak kabul edilmektedir. Tarımsal atık biyokütlesinin çoğu, AC üretimi için yüksek karbon içeriğine sahip kimyasal bileşenleri de içermektedir. Düşük maliyetli aktif karbon üretimi için birçok farklı tarımsal kaynak kullanılmaktadır: Hindistan cevizi kabuğu, meyve kabukları, meyve çekirdekleri öğütülmüş kahve, zeytin tohumu, pirinç kabuğu, mısır koçanı, sedir ağacı, buğday samanı... vb.

Tarımsal atıkların görece karmaşık bileşimi pratik uygulamasını engellediğinden endüstriyel tekstil atıklarının kolay kullanılabilirliği ve nispeten sabit kompozisyonu nedeniyle aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılması üzerine çalışmalar son zamanlarda başlamıştır. Örneğin, atık pamuk lifi, sadece üç elemente (C, H ve O) ve daha yüksek bir karbon içeriğine (yaklaşık% 44) sahip olan selülozdan oluşmaktadır (Shuahua vd 2017).

Yıllık atık kumaş miktarının 40 milyon tona ulaştığı tahmin edilmektedir (Yu vd 2018b). Büyük ölçüde temin edilebilecek olan bu tekstil atıklarının, aktif karbon öncüsü olarak kullanımı ayrıca atık giderimi ve geri dönüşümü sorunuyla da başa çıkmayı

sağlayan ve ekolojik olarak çevre dostu olan ilginç bir stratejidir (Boudrahem vd 2017, Yoda vd 2018). Şu anda, AC'lerin üretilmesinde kullanılan tekstil temelli ana öncüller Şekil 2.11’de gösterilmektedir.



Şekil 2.11 AC üretiminde kullanılan tekstil atık türlerini sınıflandırma şeması (Boudrahem vd 2017)

Aktif karbon lifleri, yüksek yüzey alanına sahip fonksiyonel yüzeyler içeren amorf karbonize liflerdir. Tekstil temelli ana öncüllerden (Şekil 2.11) üretildiği gibi biyokütle ve/veya tarımsal atıklardan (bambu, kenaf lifleri, ipekböceği kozası, kenevir sapları) da üretilmektedir (Silva vd 2018). Gözenekli ve lifli yapıları nedeniyle adsorpsiyon işlemlerinde, elektrokimyasal uygulamalarda ve heterojen katalizörlerin sentezinde kullanılmaktadırlar (Aber vd 2009, Du vd 2013, Huang vd 2015).

2.3.1 Aktif karbon üretimi

Aktif karbon, karbonca zengin başlangıç maddesinin yapısında kimyasal olarak bağlı bulunan karboksil, karbonil, fenol, lakton ve diğer fonksiyonel grupların ve/veya oksijen, hidrojen, azot, halojen ve diğer elementlerin çeşitli yöntemlerle yapıdan uzaklaştırılmasıyla elde edilir (Yahya vd 2015).

Aktif karbon üretimi, genellikle aktivasyon ve/veya karbonizasyon işlemlerini içeren tek basamaklı veya çift basamaklı süreçlerden oluşmaktadır. Karbonizasyon işleminde; genellikle 400 - 850 °C arasındaki düşük sıcaklıklarda başlangıç maddesi piroliz edilir (Abioye ve Ani 2015). Böylelikle farklı fonksiyonel grupların yapıdan

uzaklaştırılmasıyla başlangıç maddesi karbonca daha zengin hale getirilir (Daza vd 1986, Danish ve Ahmad 2018). Aktivasyon işleminde ise; karbon esaslı başlangıç maddesinin aktif karbona dönüşümü için fırın veya mikrodalga enerji ile azot atmosferinde termal yolla bozunması sağlanır.

Aktif madde üretiminde genelde Şekil 2.12’de gösterildiği gibi iki yöntem kullanılmaktadır (Alslaibi vd 2013, Abioye ve Ani 2015, Rashidi ve Yusup 2017, Danish ve Ahmad 2018):

1. Fiziksel Aktivasyon
2. Kimyasal Aktivasyon

Fiziksel veya ısı aktivasyon, inert bir atmosfer altında 400-850 °C sıcaklıkta karbonizasyon işlemini (piroliz) içeren ve ardından oksitleyici gaz atmosferi (karbondioksit (CO_2), hava veya buhar) altında 600-900 °C sıcaklıkta aktivasyon işlemini içeren çift aşamalı bir işlemdir (Abioye ve Ani 2015, Rashidi ve Yusup 2017). Karbondioksit 800 °C civarı sıcaklıktaki yavaş reaksiyon hızından dolayı aktivasyon işleminin kontrolünü kolaylaştırdığından diğer aktivasyon araçlarına göre genellikle daha çok tercih edilmektedir.

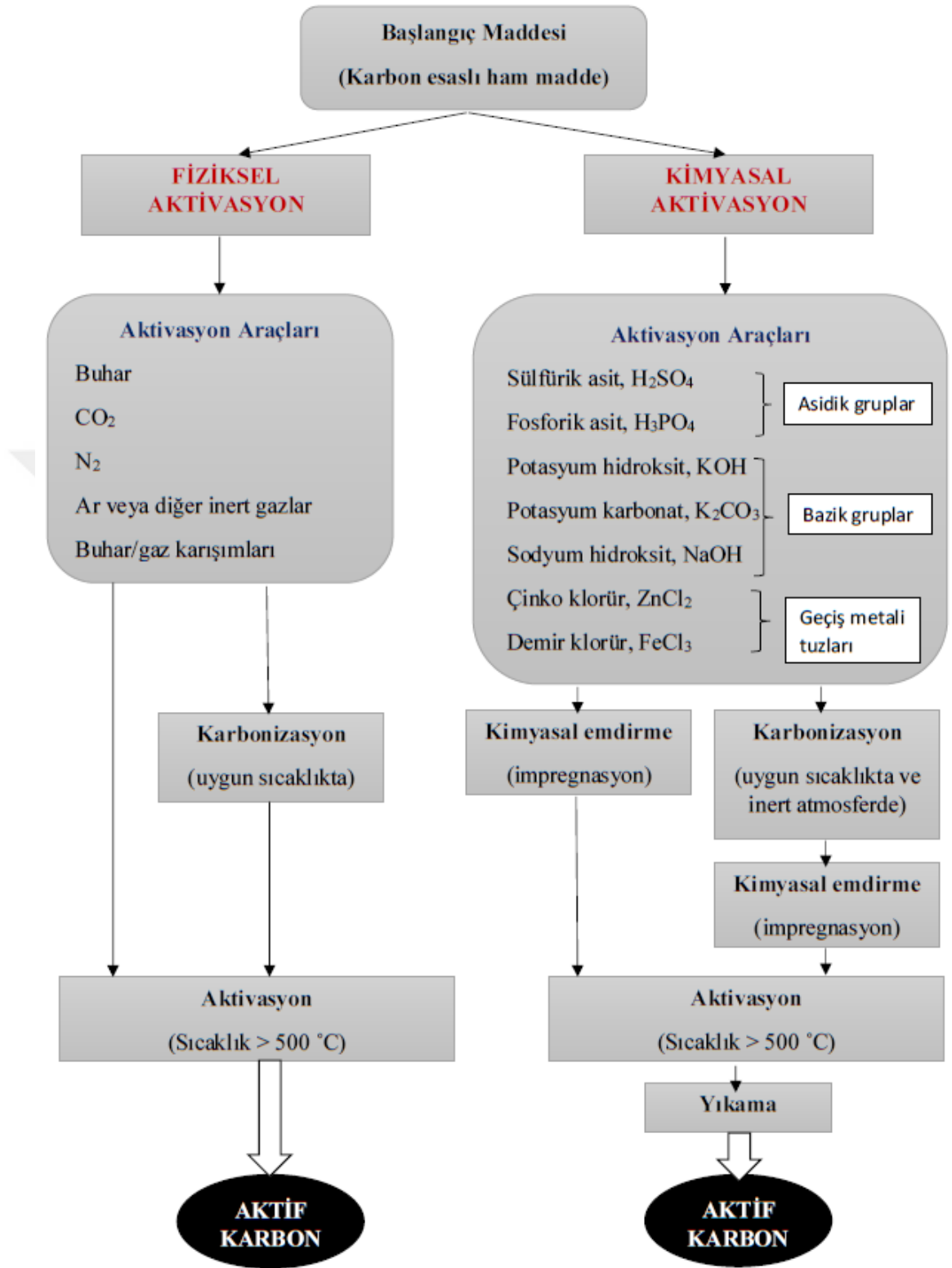
Kimyasal aktivasyon prosesi, başlangıç maddesinin emdirme yöntemi (impregnasyon) ile aktivasyon araçlarıyla (KOH, $ZnCl_2$, NaOH, K_2CO_3 , H_3PO_4 ve $FeCl_3$) etkileşmesini sağlayan, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin 500-950 °C sıcaklıkta eşanlı yapıldığı tek basamaklı bir yöntemdir. Potasyum hidroksit (KOH) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) genellikle tercih edilen aktivasyon araçlarındandır (Abioye ve Ani 2015). Genellikle kimyasal yöntemle yapılan çalışmalara bakıldığında, aktivasyon araçları önce suyla seyreltilip daha sonra hammadde ile homojen bir şekilde karıştırılarak emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir (Danish ve Ahmad 2018).

Kimyasal yöntem, daha iyi gözenekli bir yapı ve yüksek oranda karbon verimi sağladığından daha çok tercih edilmektedir (Abioye ve Ani 2015). Ayrıca daha düşük

bir sıcaklıkta gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyonla karşılaştırıldığında enerji tasarrufu sağladığından daha ekonomiktir. Verimin yüksek ve aktivasyon süresinin kısa oluşu da kimyasal yöntemi daha cazip hale getirmektedir. Kimyasal yöntemin en büyük dezavantajı ise kimyasalların maliyetinin yüksek olması ve reaksiyona girmemiş kimyasalların veya oluşan yan ürünlerin giderilmesi için üretilen aktif karbonun sıcak ve soğuk suyla yıkanması için ek bir adımın yapılması gerekliliğidir (Oh ve Park 2002, Danish ve Ahmad 2018).

Yapılan çalışmalara bakıldığında yüzey alanı, gözenek yapısı ve kimyasal polarite gibi fizikokimyasal özellikler, aktif karbon üretim prosesindeki bazı parametrelerden etkilenmektedir (Abioye ve Ani 2015, Danish ve Ahmad 2018). Bu parametreler şunlardır:

- Başlangıç maddesinin türü
- Aktivasyon kimyasalının türü
- Isıl işlem sıcaklığı
- Emdirme oranı ve süresi



Şekil 2.12 Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal üretim prosesinin şeması

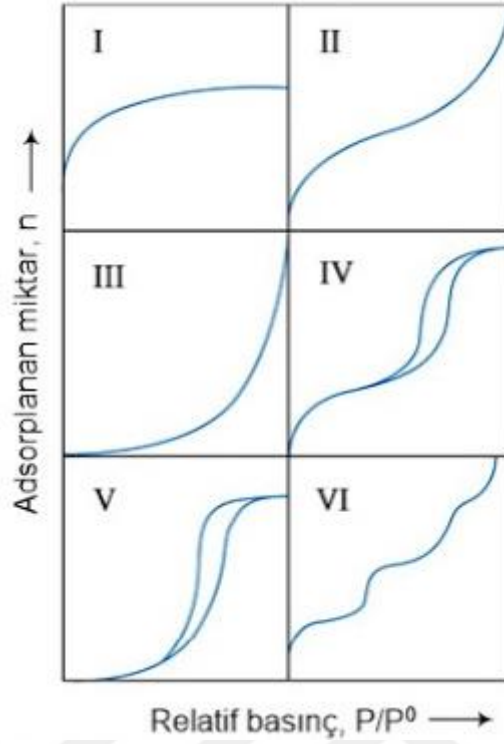
2.3.2 Aktif karbon karakterizasyonu

Aktif karbon gibi gözenekli katıların karakterizasyonunda kullanılan en temel analizler, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımıdır. Bu analizler gözenekli bir katının adsorpsiyon kapasitesini belirlediği için önemlidir (Ozmak 2010). Adsorpsiyon kapasitesi ile doğrudan ilişkili olan bu analizler, genellikle gaz adsorpsiyonuna dayanan ölçüm teknikleri ile belirlenmektedir (Gökçe 2014).

Gaz adsorpsiyon analizlerinde kullanılan gaz, yüzeyle herhangi bir etkileşim olmaması açısından inert (N_2 , Ar, He ... gibi) olmalıdır. Gaz moleküllerinin gözenekli katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonuna dayanan bu prosesler tersinirdir. Adsorpsiyon süresince gaz molekülleri katı yüzeyine rasgele yerleşmekte ve çok katmanlı gaz tabakası oluşturabilmektedir. Bu durum gözenekli katıların sadece yüzey alanının değil gözenek hacminin de ölçülmesine olanak sağlamaktadır (Ozmak 2010).

2.3.2.1 Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi gözenekli katı (adsorplayıcı) ile gaz molekülleri (adsorplanan) arasındaki etkileşime bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatan matematiksel modellerdir ve IUPAC'a göre Şekil 2.13'te görüldüğü gibi başlıca 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır (IUPAC 1985, 1994, Kayman 2009, Ozmak 2010). Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta bağıl basınca karşı gözenekli katı yüzeyine adsorplanan veya desorplanan gaz miktarını göstermektedir. Adsorplanan gaz miktarı genellikle sıvı azotun (N_2) standart koşullardaki hacmi ($0^\circ C$, 1 atm) ile; bağıl basınç ise (P/P_0) dangedeki gerçek gaz basıncının adsorplanan gazın buhar basıncına oranı olarak ifade edilmektedir.



Şekil 2.13 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin grafikleri

Tip I; Tek tabakalı adsorpsiyon izotermlerinde ve genellikle mikro gözenekli katılarda rastlanır.

Tip II ile Tip IV; Mezo ve makro gözenekli katılarda gözlenen izotermde tek tabakadan çok tabakaya geçiş ile adsorpsiyon gerçekleşir. Başlangıç noktasından lineer artışın bittiği dönüm noktasına kadar olan eğri tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Tip IV’de gözükten histerisis ise mezo gözenekli katılarda adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarının farklı olmasından dolayı kaynaklanmaktadır.

Tip III; Yaygın olmayan bu tip izotermere daha çok adsorplama kapasitesi düşük olan katılarda ve adsorplanan moleküllerin bu katıya ilgi duymamasından kaynaklanmaktadır.

Tip V; Kılcal yoğunlaşmanın gerçekleştiği mezo gözenekli katılarda adsorplama kapasitesinin düşük olmasından kaynaklanır.

Tip VI; Pek sık karşılaşılmayan basamaklı adsorpsiyon izotermine gözeneksiz ve tekdüze yüzeyli katılarda rastlanılmaktadır.

2.3.2.2 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

Aktif karbon gibi gözenekli katıların toplam yüzey alanı, iç ve dış yüzey alanlarının toplamından oluşmaktadır. Fakat gözenekli yapısından dolayı özellikle iç yüzey alanı, dış yüzey alanına kıyasla daha önemlidir (Aktas 1993). Yüzey alanının hesaplanması için çok fazla yöntem olmasına karşın en iyi bilineni BET teorisidir. BET denkleminin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verilerine (P/P_0 : 0.05-0.30 aralığındaki) uygulanması ile yüzey alanı hesaplanabilir. Bu tez kapsamında BET yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları, Quantachrome NOVA 2000 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılarak ölçülmüştür.

Yüzey alanı, aktif karbonların gözenek boyutuna (mikro, mezo ve makro gözenek) bağlı olarak oldukça değişkenlik göstermektedir. Özellikle mikro ve mezo gözenek yüzdesi yüksek olan aktif karbonların yüzey alanı (maks. 4000 m²/g) oldukça yüksektir. Ayrıca adsorplanacak molekülün büyüklüğüne bağlı olarak gözenek boyutunun yanı sıra gözenek şekli ve genişliği de moleküllerin mikro gözeneklere veya dar gözeneklere ulaşabilmesi açısından önemlidir (Gökçe 2014).

2.4 Aktif Karbonlara Heteroatom Katkılanması

Karbon malzemelerdeki elektrokimyasal performansı belirleyen iki faktör yapı ve yüzey kimyasıdır. Aktif karbonların yapısı katkılama koşulları ve işleme bağlı olarak değişmekte iken, yüzey kimyası ise uygun kimyasal ve termal işlemlerle aktif karbonlara katkılama yapılması ile değişmektedir. Aktif karbonlara heteroatomların katkılanması ıslanabilirlik, kapasitans, elektriksel iletkenlik, sıfır yük noktası ve kendiliğinden boşalma gibi süperkapasitörlerin karakteristik özelliklerini etkilemektedir. Heteroatomların varlığı ile yüzeyde oluşan kimyasal heterojenlik aktif karbonun kimyasal karakteristiğini belirler (Abioye ve Ani 2015).

Karbonlu malzemelere azot katkılanması, malzemenin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinde değişikliklere neden olur. Ayrıca, azot katkısının

karbonların elektronik ve kristal yapılarını değiştirerek kimyasal kararlılık, yüzey polaritesi, elektrik iletkenliği ve elektron verme özelliklerini artırdığı bilinmektedir (Borenstein vd 2017).

2.5 Literatürde Aktif Karbondan Üretilen Süperkapasitörler

Aktif karbon üretiminde son yıllardaki yaygın eğilim, atık maddelerin hammadde olarak kullanılmasıdır. Böylece atıkların geri dönüşümü ile çevreye de olumlu bir katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Atık hammaddelerden üretilen aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanılması ise son zamanlarda yaygınca çalışılmakta olan bir konudur. Böylece atık maddelerden enerji depolama sistemleri tasarlanabilmektedir. Atık maddelerin, hammadde olarak SC uygulamalarında kullanıldığı literatürdeki çalışmaların bir kısmı Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 Atık hammaddeden üretilen aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti

Atık hammadde cinsi	Yüzey alanı (m ² /g)	Test Metodu	Elektrolit cinsi	Potansiyel fark aralığı (V)	Akım yoğunluğu veya tarama hızı	Spesifik kapasitans (F.g ⁻¹)	Ref.
Kamelya (Camellia oleifera)	1726	3’lü elektrot	2 M H ₂ SO ₄	0 – 1	0.5 A.g ⁻¹	367	Bo vd 2019
Bebek bezi (kirli)	183	3’lü elektrot	1 M H ₂ SO ₄	0 – 1	0.5 A.g ⁻¹	81	Atchudan vd 2019
Kömür	1784	3’lü elektrot	2 M KOH + 0.05 M PPD	(-1) – 0	1 A.g ⁻¹	512	Hyun vd 2019
Öğütülmüş kahve	1250	-	8 M KOH	(-0.9) – 0	0.5 A.g ⁻¹	105	Chiu ve Lin 2019
Yengeç	-	-	6 M KOH	(-1) – 0	1 A.g ⁻¹	320	Fu vd 2019
Bambu	-	3’lü elektrot	3 M KOH	(-1) – (-0.3)	1 A.g ⁻¹	147	Wang vd 2019
İnce kağıt	-	-	6 M KOH	(-1) – 0	1 mV.s ⁻¹	200	Luo vd 2019

Çizelge 2.3 Atık hammaddeden üretilen aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti (devam)

Atık hammadde cinsi	Yüzey alanı (m ² /g)	Test Metodu	Elektrolit cinsi	Potansiyel fark aralığı (V)	Akım yoğunluğu veya tarama hızı	Spesifik kapasitans (F.g ⁻¹)	Ref.
Araba lastiği	808	3'lü elektrot	6 M KOH	(-1) – 0	0.2 A.g ⁻¹	325	Wang vd 2019
Endüstriyel pamuk	1550	2'li elektrot	6 M KOH	0 – 1	1 A.g ⁻¹	161	Viyajakumar vd 2018
Mısır püskülü	1765	2'li elektrot	1 M H ₂ SO ₄	0 – 1	0.5 A.g ⁻¹	261	Sun vd 2018
Kavak çiçeği	1251	3'lü elektrot	6 M KOH + 0.02 M PPD	(-0.9) – 0	0.1 A.g ⁻¹	557	Liu vd 2018
Mısır Sapı	-	2' li elektrot	6 M KOH	0 – 2.7	1 A.g ⁻¹	222	Lu vd 2017
Ananas yaprağı lifi	1681	3'lü elektrot	1 M H ₂ SO ₄	(-0.1) – 0.9	5 mV.s ⁻¹	202	Sodtipinta vd 2017
Ağaç kabuğu	-	2' li elektrot	KOH + PVA	0 – 1.4	0.5 A.g ⁻¹	227	Momodou vd 2017
İpekböceği kozası	2523	3'lü elektrot 2' li elektrot	6 M KOH	0 – 1	1 A.g ⁻¹	304 235	Gong vd 2016
Öğütülmüş kahve	1960	3'lü elektrot	6 M NaOH	(-1) – 0	2 mV.s ⁻¹	439	Park vd 2016
Ejderha meyvesi	911	3'lü elektrot	2 M KOH	(-1) – 0	0.5 A.g ⁻¹	287	Feng vd 2016
Araba lastiği	1625	3'lü elektrot	1 M H ₂ SO ₄	(-0.15) – 0.6	1 mV.s ⁻¹	135	Boota vd 2015
Bambu	1472	3'lü elektrot	6 M KOH	0 – 1	0.1 A.g ⁻¹	301	Tian vd 2015

Çizelge 2.2'ye bakıldığında atık maddelerle ilgili SC çalışmalarının son 4 yılda özellikle 2019 yılında yoğunlaştığı görülmektedir. Atık hammaddelerle ilgili yapılan çalışmaların çoğunda tarımsal atıklar kullanılmıştır. Tekstil atıklarından elde edilen aktif karbonlar ile ilgili literatürde daha çok adsorpsiyon konusu üzerine çalışmalar olmasına rağmen tekstil ürünleri (kumaş, pamuk vs.) ile ilgili enerji depolama alanında SC'ler için son yıllarda yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.4'te özetlendiği gibi mevcuttur.

Çizelge 2.4 Tekstil ürünleri (kumaş, pamuk vs.) kullanılarak literatürde yapılan süperkapasitör çalışmalarının özeti

Araştırmacı	Tekstil ürünü	Uygulama Alanı	Uygulama	Bulgular
Zeng vd 2019	Atık kot kumaşı	Süperkapasitör	Atık kot kumaşına N katkılanmasıyla erimiş tuz pirolizi yöntemi ile elde edilen AC, elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. SC performansı, 6 M KOH elektroliti için üçlü elektrot sisteminde (-0.9) – 0.1 V potansiyel aralığında test edilmiştir.	Spesifik kapasitans 0.25 A.g^{-1} akım yoğunluğunda 345.8 F.g^{-1} bulunmuştur.
Hua vd 2019	Pamuklu dokuma kumaş	Esnek süperkapasitör	Asimetrik SC'nin; bir elektrodunda N, P katkılanmış pamuklu dokuma kumaşından üretilen AC, diğer elektrodunda ise Ni-Co metalleriyle katkılanmış N-P katkılı AC kullanılmıştır. SC ölçümlerinde; elektrolit olarak 2 M KOH, üçlü elektrot sisteminde 0 – 0.5 V potansiyel aralığında test edilmiştir.	En yüksek spesifik kapasitans 50 A.g^{-1} akım yoğunluğunda 1780 F.g^{-1} , enerji yoğunluğu ise 45.8 Wh.cm^{-2} bulunmuştur.
Wan vd 2018	Atık kot (%100 pamuk)	Esnek süperkapasitör	Asimetrik esnek SC'nin; pozitif elektrodunda atık kottan üretilen AC/MnO ₂ , negatif elektrodunda ise sadece atık kottan üretilen AC kullanılmıştır. SC ölçümlerinde; elektrolit olarak 1 M Na ₂ SO ₄ , üçlü elektrot sisteminde 0 – 0.8 V potansiyel aralığında test edilmiştir.	Spesifik kapasitans (Cs); 202 mF.cm^{-2} , 0.1 A.cm^{-2} akım yoğunluğunda.

Çizelge 2.4 Tekstil ürünleri (kumaş, pamuk vs.) kullanılarak literatürde yapılan süperkapasitör çalışmalarının özeti (devam)

Araştırmacı	Tekstil ürünü	Uygulama Alanı	Uygulama	Bulgular
Lu vd 2018	Atık makyaj pamuğu	Esnek süperkapasitör	Asimetrik SC'nin; pozitif elektrodunda atık makyaj pamuğundan üretilen AC/MnO ₂ (polimerizasyon ve elektrokaplama yöntemiyle), negatif elektrodunda ise sadece atık makyaj pamuğundan AC, seperatör ve katı elektrolit olarak PVA/H ₃ PO ₄ kullanılmıştır. SC ölçümlerinde; elektrolit olarak 1 M Na ₂ SO ₄ , üçlü elektrot sisteminde 0 – 2 V potansiyel aralığında test edilmiştir.	1 mA. cm ⁻² akım yoğunluğunda.spesifik kapasitans (Cs); 1.21 F.cm ⁻² , enerji yoğunluğu ise 6.8 mWh.cm ⁻² bulunmuştur.
Zhi vd 2018	Endüstriyel dokuma kumaş	Esnek süperkapasitör	Esnek elektrotlar, kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş dokuma kumaştan elde edilen AC'ye elektrokaplama yöntemiyle Ni ve Co katkılanmasıyla elde edilmiştir. SC performans ölçümleri; elektrolit olarak 1 M KOH, üçlü elektrot sisteminde 0 – 1.5 V potansiyel aralığında yapılmıştır.	Esnek hibrit elektrot için 8 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda spesifik kapasitans 525 F.g ⁻¹ , enerji yoğunluğu ise 7.4 mWh.cm ⁻² bulunmuştur.

Çizelge 2.4 Tekstil ürünleri (kumaş, pamuk vs.) kullanılarak literatürde yapılan süperkapasitör çalışmalarının özeti (devam)

Araştırmacı	Tekstil ürünü	Uygulama Alanı	Uygulama	Bulgular
Cordero-Lanzac vd 2018	Atık kot kumaşı	Esnek süperkapasitör	Esnek elektrotlar, atık kot kumaşından üretilen AC ve herhangi bir bağlayıcı ve iletkenlik arttırıcı madde olmadan hazırlanmıştır. SC performans ölçümleri; elektrolit olarak 1 M H ₂ SO ₄ , üçlü elektrot sisteminde (-0.4) – 0.9 V potansiyel aralığında yapılmıştır.	En yüksek spesifik kapasitans 0.25 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda 237 F.g ⁻¹ bulunmuştur.
Viyajakumar vd 2018	Endüstriyel pamuk atığı	Süperkapasitör	Simetrik SC hazırlanırken, paslanmaz çelikten imal edilen akım kolektörlerine atık pamuktan üretilen AC kaplanmış ve seperatör olarak cam elyafı kullanılmıştır. Üç farklı elektrolit ikili elektrot sisteminde test edilmiştir: 6 M KOH (0 - 1 V), 0.5 M Na ₂ SO ₄ , 1 M TEABF ₄ /AN (organik elektrolit, 0 – 2.7 V)	En yüksek spesifik kapasitans 1 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda 6 M KOH için 161 F.g ⁻¹ iken en yüksek enerji yoğunluğu 1 M TEABF ₄ /AN için 29.5 Wh.kg ⁻¹ olarak bulunmuştur.
Li vd 2018	Boyalı ipek kumaş atığı	Süperkapasitör	Endüstriyel ipek kumaşının boyanmasıyla N ve O katkılanması yapılmasından üretilen AC'lerin süperkapasitör performansı üçlü elektrot sisteminde 1 M Na ₂ SO ₄ elektroliti için test edilmiştir.	Spesifik kapasitans 2 mV.s ⁻¹ tarama hızında 305.02 F.g ⁻¹ , enerji yoğunluğu ise 10.73 Wh.kg ⁻¹ bulunmuştur.

Çizelge 2.4 Tekstil ürünleri (kumaş, pamuk vs.) kullanılarak literatürde yapılan süperkapasitör çalışmalarının özeti (devam)

Araştırmacı	Tekstil ürünü	Uygulama Alanı	Uygulama	Bulgular
Adinaveen vd 2017	Atık pamuk kumaş	Esnek süperkapasitör	Esnek elektrotlar, atık pamuk kumaşından üretilen AC'ye SrO katkılanmasıyla (adsorpsiyon tekniği ile) ve herhangi bir bağlayıcı kullanılmadan hazırlanmıştır. SC performans ölçümleri; elektrolit olarak 1 M H ₂ SO ₄ , üçlü elektrot sisteminde 0.1 – 1 V potansiyel aralığında yapılmıştır.	Spesifik kapasitans 2 mV.s ⁻¹ tarama hızında 400 F.g ⁻¹ bulunmuştur.

Tez çalışmasına başlandığında (2017 yılında) tekstil atıklarından üretilen AC'nin süperkapasitörlere uygulanması ile ilgili çok az sayıda yayın bulunmakla birlikte, özellikle 2018 yılında bu konuda yapılan çalışmalarda bir artış görülmüştür. Tez kapsamında yapılan çalışmaların ise literatüre katkı sağlayacak nitelikte olduğu değerlendirilmiştir.

Çizelge 2.4'te verilen literatür özetleri incelendiğinde, kullanılan yöntem ve analiz tekniği baz alındığında tez çalışmasına en yakın çalışmanın Viyajakumar ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapıldığı göze çarpmıştır. Viyajakumar başlangıç hammadde olarak endüstriyel pamuk atığı kullanırken tez kapsamında atık kot kumaşının SC özellikleri incelenmiştir (Viyajakumar vd 2018). Ayrıca pamuk atığından aktif karbon üretimi yapılırken hammadde ön-karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ve aktivasyon aracı olarak da KOH kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada ise ZnCl₂ aktivasyon aracı olarak tercih edilmiştir.

2018 yılında Li ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise azot ve oksijen katkılanması, başlangıç maddesi olan atık ipek kumaşın AC üretilmeden (ısıtıl işlem öncesi) boyanmasıyla gerçekleştirilmiştir (Li vd 2018). Tez çalışmasında ise katkılama

işlemi aktif karbon üretildikten sonra emdirme işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada planlanan tez çalışmasından farklı olarak simetrik SC'ler hazırlanırken jel elektrolit (1 M Na_2SO_4) kullanılmış ve analiz testleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir.

2018 yılında yayımlanan başka bir çalışmada (Cordero-Lanzac vd 2018) ise; bu tez çalışmasına benzer olarak atık kot kumaşı hammadde olarak kullanılmış ve hammadde yapısında azot ve fosfor bulundurduğu için katkılama çalışması yapılmamıştır. Ayrıca bu tezin ilk aşamasını oluşturan araştırmaya da benzer olarak, Cordero-Lanzac ve ekibi aktivasyon kimyasalının katkı oranı ve ısıtma işlem sıcaklığının etkisini incelemiştir. Aktivasyon kimyasalı olarak H_3PO_4 kullanılırken, bu tez çalışmasında ise ZnCl_2 kullanılmıştır. Aktivasyon kimyasalının katkı oranını belirlemek için her iki araştırmada da neredeyse aynı oranlarla çalışılmıştır. Fakat tez kapsamında 6 farklı ısıtma işlem sıcaklığında deneyler yapılmışken, Cordero-Lanzac ve arkadaşları tarafından 500 ve 900 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık için deneyler yapılmıştır. Bu makalede en iyi sonuç (AC:H₃PO₄) 1:0.5 oranında ve 900 °C'te üretilen örnek için bulunmuştur. Bu makalede yapılan çalışmalara ek olarak bu tez kapsamında heteroatom katkılamaları da yapılmıştır.

2019 yılında yayımlanan başka bir çalışmada ise, erimiş tuz pirolizi yöntemiyle atık kot kumaşlarına melamin kullanılarak azot katkılanmış ve KOH ile Na_2SO_4 elektrolitlerinde SC performansları incelenmiştir (Zeng vd 2019). Maksimum spesifik kapasitans sulu 6 M KOH elektroliti için 0.25 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda 345.8 F.g⁻¹, maksimum enerji yoğunluğu ise jel 1 M Na_2SO_4 elektroliti için 225 W.kg⁻¹ bulunmuştur. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada ise atık kot kumaşlarından üretilen AC'lere emdirme yöntemiyle üretilen kumaşlar kullanılarak azot katkılanmış ve 6 M KOH ile 1 M H_2SO_4 sulu elektrolitlerinin SC performansına etkisi incelenmiştir.

Heteroatom katkılaması gibi yüzey modifikasyon işlemleri, karbon bazlı elektrotların yüzey özelliklerini geliştirerek süperkapasitör performansını arttırmada son çalışmalarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir (Seredych vd 2008, Gao vd 2012, Guo vd. 2016, Ma vd 2018). Katkılama işlemi ise genel olarak iki türlü yapılabilmektedir.

Bunlardan birincisi katkılanacak heteroatomu yapısında içeren başlangıç maddesinden üretim yapmak diğeri ise üretilen aktif karbona sonradan çeşitli yöntemler (emdirme vs.) ile katkılama yapmaktır.

2016 yılında yayımlanan bir makalede, heteroatom katkılamaının kullanılan heteroatom cinsine bağılı olarak elektrokimyasal özelliklere farklı etki ettiğı ifade edilmektedir (Zeng vd 2016). Yayımlanan birçok makalede azot katkılamaının karbonların iletkenlik özelliğine etki ettiğı bildirilmektedir (Xie vd 2016, Hao vd 2017, Yang vd 2017, Ma vd 2018). Hidrofilik azot, oksijen ve kükürt katkılamaı ise karbon gözeneklerinin elektrolitle ıslanma oranını ve dolayısıyla kapasitans özelliklerini artırmaktadır (Zeng vd 2016).

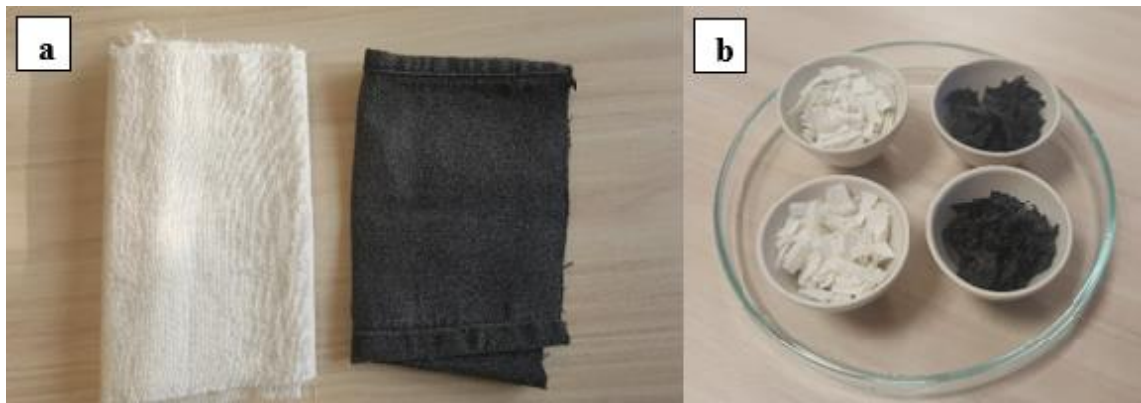
Atık kumaşlardan üretilen AC'lere genellikle N, P ve Mn/Sr/Ni/Co gibi metal oksit katkılamaaları yapılmıştır (Çizelge 2.4). Bu çalışmada literatürde yapılan diğeri çalışmalardan farklı olarak kükürt (S) katkılamaı da yapılmıştır. Süperkapasitör performans ölçümleri için genellikle üçlü elektrot sisteminde çalışmalar yapılmış olmasına rağmen tez kapsamında hazırlanan SC'ler mevcut olanaklar dahilinde ikili elektrot sistemlerinde test edilmiştir. Ayrıca tez kapsamında hazırlanan tüm SC'ler için iki farklı elektrolitin de (1 M H₂SO₄ ve 6 M KOH) performansa etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında süperkapasitörlerin hazırlanması için kullanılan AC örnekleri beyaz pamuklu ve kot olmak üzere iki farklı atık kumaştan elde edilmiştir. AC üretiminde, üretim koşullarının optimizasyonu, karakterizasyon işlemleri ve SC performans testleriyle belirlenmiş ve bu koşullarda AC için toplu üretim yapılmıştır. Uygun koşullarda üretilen aktif karbona emdirme işlemi ile çeşitli heteroatom (S, N ve P) katkılamaları yapılarak SC performansına etkisi incelenmiştir.

3.1 Hammaddenin Hazırlanışı

Aktif karbon örneklerinin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak; tekstil atığı beyaz pamuklu kumaş ve kullanılmış kot (%100 pamuklu) kumaşı kullanılmıştır. Etüvde (Mettler) 100 °C’de 1 sa bekletilen atık kumaş parçaları, herhangi bir yıkama işlemine tabi tutulmadan küçük dörtgenimsi parçacıklar halinde (yaklaşık 0.5 cm²) küçültülmüştür (Shuahua vd 2017, Silva vd 2018). Aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan atık kumaşlar Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Aktif karbon numuneleri üretildikleri hammadde kaynağına göre; tekstil atığı beyaz pamuklu kumaş (WFAC) ve kullanılmış kot kumaşı (WDAC) adlandırılmıştır.



Şekil 3.1 a) Tekstil atığı beyaz pamuklu kumaş (WFAC) ve kullanılmış kot kumaşı (WDAC) b) aktif karbon üretimi için hazırlanmış hammaddelerin görüntüsü

3.2 Atık Kumaşlardan Aktif Karbon Üretimi

Atık kumaşlardan aktif karbon üretimi, konvansiyonel yöntemlerden olan kimyasal aktivasyon yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle göre hammadde, aktivasyon aracı olarak çinko klorür ($ZnCl_2$, *Riedel-de-Haën*) ile ağırlıkça belirlenen belli bir emdirme oranında etkileştirilmiştir (Açıkyıldız vd 2014). Emdirme işleminde, öncelikle emdirme oranına göre miktarı belirlenen çinko klorürün damıtık suda çözülmesiyle ile çinko klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Aktivasyon kimyasalının saf suda çözünerek hammadde ile etkileştirilmesi ve aktivasyon sırasında etkin bir şekilde karıştırılması, hammaddenin ıslanabilirliğini artırması açısından önemlidir. Buna göre Şekil 3.2’de görüldüğü üzere, aktivasyon kimyasalı olan çinko klorür çözeltisi ile etkileştirilen hammaddeler, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 80 °C’de yaklaşık 1 sa karıştırılarak etkinleştirilmiştir. Daha sonra yüksek sıcaklığa dirençli porselen krozelere eşit miktarda aktarılan örnekler 12 sa boyunca 110 °C’deki etüvde bekletilmiştir.



Şekil 3.2 Aktivasyon kimyasalı ile etkileştirilen hammaddelerin görüntüsü

Etüvden alınan krozelerin kapakları kapatılarak, krozeler paslanmaz çelik bir reaktör içine yerleştirilmiş ve reaktör Şekil 3.3’de görülen uygun sıcaklıktaki (400-800 °C) kül fırınına (ısıtım işlemi fırını) (Nabertherm Program Controller L5) alınarak, numuneler inert atmosfer koşullarında 1 sa karbonizasyon- aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.3 Isıl işlem / kül fırınının (Nabertherm Program Controller L5) görünümü

İnert atmosfer, 0.5 L/dk akış hızındaki N_2 gazının kül fırınından geçirilmesi ile sağlanmıştır. Karbonizasyon-aktivasyon (ısıl işlem) işlemi süresince, N_2 gazının akış hızı (ColeParmer CZ-32908-19) dijital göstergeli bir gaz akış ölçer cihazı ile kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Isıl işlemde, belirlenen karbonizasyon-aktivasyon sıcaklığına ulaşmak için, kontrollü ısıtma programı kullanılarak ısıtma hızı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

Isıl işlem sonrası soğumuş fırından alınan aktif karbon numuneleri dışarda bekletilip oda sıcaklığına geldikten sonra aktivasyon kimyasalının yapıdan uzaklaşması için, pH nötral oluncaya kadar 3 M HCl ve damıtık su ile önce sıcak yıkama daha sonra soğuk yıkama yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Aktif karbon numunelerini yıkama aşamasının görüntüsü

Yıkanan numuneler 110 °C'deki etüvde 12 sa bekletilerek kurutulmuştur. Kuruyan aktif karbon numunelerinin net miktarı tartılarak belirlenmiş ve numune kaplarına aktarılmıştır. Aktif karbon üretim akış şeması Şekil 3.5'te verilmiştir.

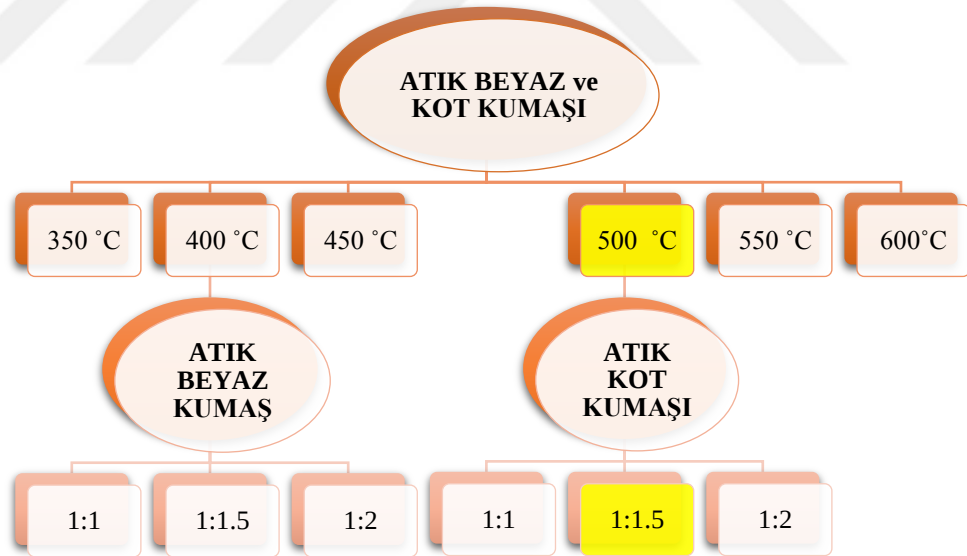


Şekil 3.5 Aktif karbon üretim akış şeması

3.3 Aktif Karbon Üretim Sürecinde İncelenen Parametreler

Aktif karbon üretiminde, Şekil 3.6'daki iki parametre için farklı denemeler yapılarak toplu üretim için en uygun üretim koşulları belirlenmiştir. İlk parametre olarak her iki hammadde için 6 farklı deney ($T = 350, 400, 450, 500, 550$ ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) yapılarak ısıtılma sıcaklığının etkisi incelenmiştir. AC üretim sürecinde en uygun sıcaklık, karakterizasyon işlemleri ve SC performans testlerine göre belirlenmiştir.

İncelenen diğer parametre ise aktivasyon kimyasalının (ZnCl_2) emdirme oranıdır. Isıl işlem sıcaklığı belirlenen en uygun değerde sabit tutularak hammaddeler, aktivasyon kimyasalı ile farklı emdirme oranlarında aktivasyona tabi tutulmuştur. Atık beyaz kumaş ve kot kumaşı için farklı sıcaklıklar uygun koşul olarak belirlenmiş ve her ikisi için de üç farklı emdirme oranlarında ($\text{AC} : \text{ZnCl}_2 = 1:1, 1:1.5$ ve $1:2$) deneyler yapılmıştır. AC üretim sürecinde incelenen parametreler Şekil 3.6'da özetlenmiş ve en uygun parametreler sarı boyalı hücrelerde belirtilmiştir.



Şekil 3.6 AC üretim prosesinde incelenen parametrelerin şeması

AC karbon üretiminde en uygun ısıtılma sıcaklığı ve emdirme oranına göre atık kot kumaşı için toplu aktif karbon üretimi yapılmıştır. Atık beyaz kumaştan elde edilen

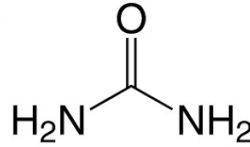
aktif karbonlardan süperkapasitör hazırlama karşılaşılan problemler nedeniyle toplu üretim yapılmamıştır.

3.4 Aktif Karbonlara Heteroatom Katkılanması

Topluca üretilen aktif karbonun karakterizasyon analizleri yapıldıktan sonra emdirme işlemiyle (impregnasyon) aktif karbona farklı heteroatom (N, S, P ve S/P) katkılamaları yapılmıştır.

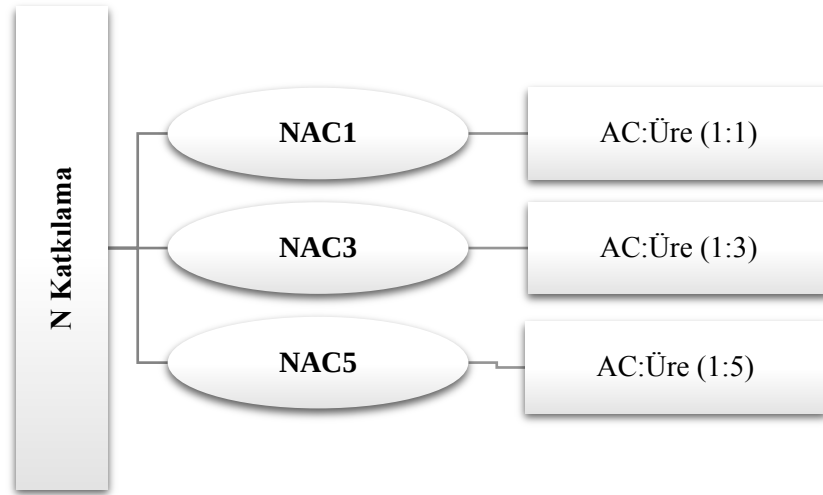
3.4.1 Azot (N) Katkılama

Üre, amonyak, melamin, HCN veya polimer (polianilin) gibi azot içerikli kimyasalların uygun işlemlerle aktif karbon yapısına katkılanması ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilir (Gökçe 2014). Bu deney kapsamında azot katkılamak için üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Riedel-de-Haën) kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Ürenin kimyasal yapısının gösterimi

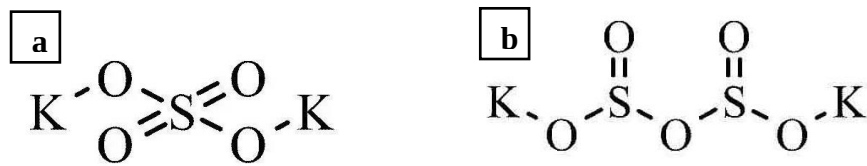
Atık kot kumaşından üretilen toplu aktif karbon numunesinden 0.30 g alınarak aktif karbon farklı miktardaki ürenin (0.30, 0.90 ve 1.50 g) sulu çözeltisi ile emdirme yöntemi ile etkileştirilmiştir (Şekil 3.8). Manyetik karıştırıcıda 70 °C’de 1 saat karıştırılan çözelti porselen krozelere aktarılarak 110 °C’deki etüvde 12 sa bekletilmiştir. Daha sonra kimyasal aktivasyon işlemi, ısıtma hızı 10 °C/dk olan ve 0.5 L/dk akış hızında N_2 gazı geçirilen ısıl işlem fırınında 1 sa ve 800 °C’de gerçekleştirilmiştir. Azot katkılanmış aktif karbon numuneleri oda sıcaklığına gelince seyreltik hidroklorik asit çözeltisi (1.5 M HCl) ve damıtık su ile nötral oluncaya kadar yıkanmış ve daha sonra etüvde kurutulmuştur (Zeng vd 2016).



Şekil 3.8 Azot katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması

3.4.2 Kükürt (S) Katkılama

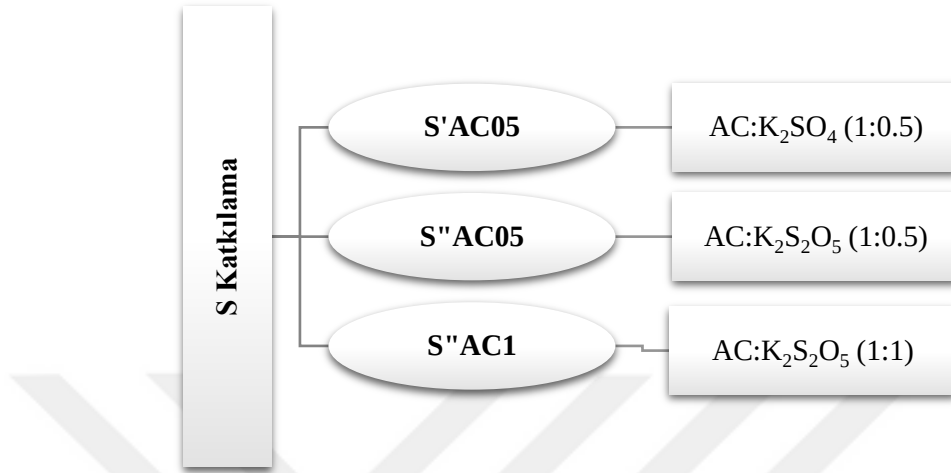
Kükürt katkılama; FeSO_4 , CaSO_4 , K_2SO_4 veya $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ gibi farklı katkılama kimyasalları literatürdeki çalışmalarda kullanılmaktadır (Zhang vd 2016a,b). Bu tez kapsamında kükürt katkılama aracı olarak; potasyum sülfat (K_2SO_4 , MERCK) ve potasyum metabisülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, MERCK) kullanılmıştır (Şekil 3.9). Böylelikle hem katkılama kimyasalı türünün hem de emdirme oranının etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.9 a) K_2SO_4 b) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kimyasal yapılarının gösterimi

Aktif karbon numunesi 0.50 g alınarak, 0.25 g K_2SO_4 ve 0.30'er g alınarak 0.15 ve 0.30 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sulu çözeltileri ile emdirme suretiyle etkileştirilerek 3 farklı numune hazırlanmıştır (Şekil 3.10). Daha sonra manyetik karıştırıcıda (70°C) yaklaşık 1 saat karıştırılan süspansiyon krozelere aktarılmış ve etüvde (110°C 'de) 12 sa bekletilmiştir. Katkılama işlemindeki koşullar azot katkılanmasında olduğu gibi (ısıl işlem fırınında; 1

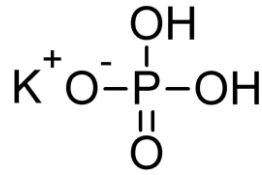
sa ve 800 °C) sabit tutulmuştur. Soğutularak oda sıcaklığına gelen numuneler azot katkılanmasından farklı olarak damıtık su ile yıkanmış, daha sonra etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.10 Kükürt katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması

3.4.3 Fosfor (P) Katkılama

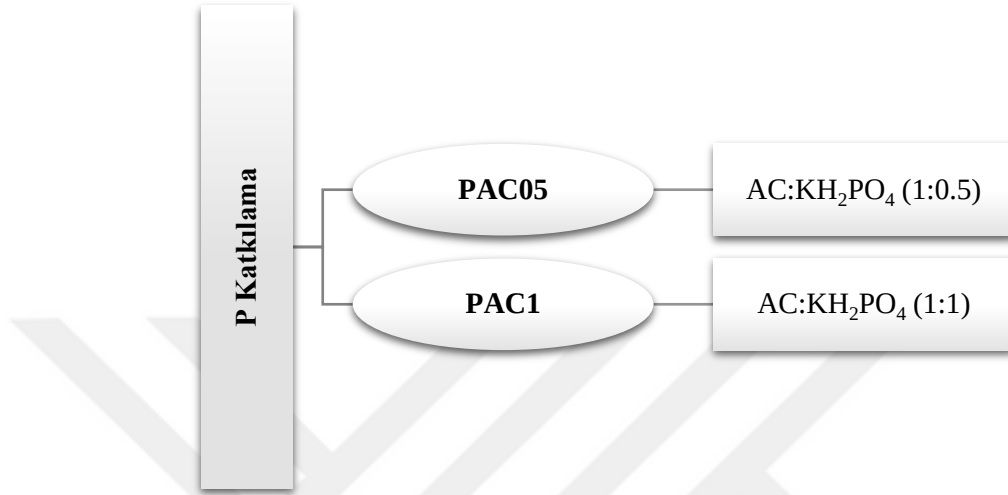
Literatürde fosfor katkılama aracı olarak fosforik asit (H_3PO_4) sıklıkla kullanılmasına rağmen bu çalışma kapsamında potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4 , MERCK) kullanılarak farklı bir kimyasal, katkılama için seçilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 KH_2PO_4 kimyasal yapısı gösterimi

Atık kot kumaşından toplu üretilen aktif karbon numunesi (0.30 g), KH_2PO_4 (0.15 ve 0.30 g) sulu çözeltileri ile etkileştirilmiş ve iki farklı numune hazırlanarak emdirme oranının etkisi incelenmiştir (Şekil 3.12). Örnek karışımı 70 °C'deki manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmış, krozelere aktarılmış ve etüvde (110 °C'de) 12 sa

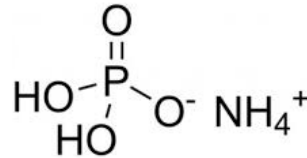
bekletilmiştir. Katkılama işlemindeki koşullar diğer heteroatom katkılama işlemlerinde olduğu gibi (ısıtım işlem fırınında; 1 sa ve 800 °C) sabit tutulmuştur. Oda sıcaklığına gelen numuneler damıtık su ile yıkanmış, daha sonra etüvde kurutulmuştur (Hulicova-Jurcakova vd 2009, Ma vd 2018).



Şekil 3.12 Fosfor katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması

3.4.4 Azot/Fosfor (N/P) Katkılama

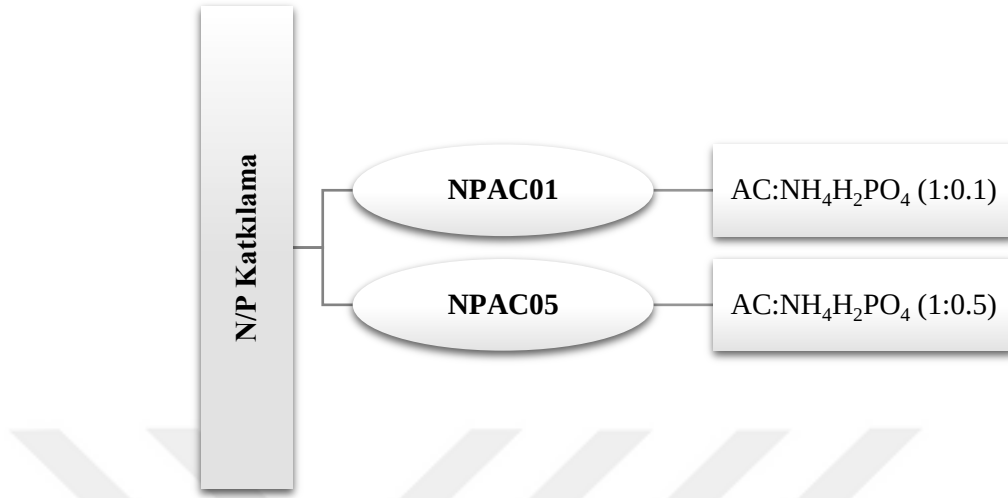
Literatürde azot ve fosforun birlikte katkılандığı (çift katkılama yapılan) birçok çalışma mevcuttur (Jin vd 2017, Zhao vd 2017). Bu çalışmalardan esinlenerek hem azot hem de fosforun yapısında bulunan amonyum dihidrojen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, MERCK) katkılama kimyasalı olarak seçilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kimyasal yapısının gösterimi

Toplu üretilen aktif karbon numunesinden 0.50 g ve 0.30 g alınarak aktif karbon sırasıyla 0.05 g ve 0.15 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sulu çözeltisi ile emdirilerek etkileştirilmiştir (Şekil 3.14). Emdirme yöntemi ve katkılama işlemi koşulları diğer katkılamalarda

olduğu gibi sabit tutulmuştur. Damıtık su ile yıkanan örnekler etüvde kurutularak karakterizasyon ve süperkapasitör işlemleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.14 Azot/fosfor katkılanan aktif karbon numunelerini sınıflandırma şeması

3.5 Aktif Karbon Karakterizasyonu

Katkısız ve katkılı aktif karbon numunelerinin yüzey özelliklerini kimyasal ve fiziksel olarak incelemek ve katkılama sonucunda meydana gelen değişimleri yorumlamak için karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.1 Nem, kül tayini

Başlangıç maddesi olarak kullanılan atık beyaz kumaş ve kot kumaşı numunelerinin nem ve kül tayini standart yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Nem tayininde; sabit tartıma getirilen boş porselen krezeler tartılmış ve daha sonra 0.50 g numune aktararak dolu krezeler etüvde (110 °C’de) 6 sa bekletilerek kurutulmuştur. Kuru numune içeren krezeler etüvden alınarak desikatörde soğutulmuş ve sonra tartılmıştır. Örneklerin içerdiği nem yüzdesi, Eşitlik 3.1 kullanılarak her iki hammadde için hesaplanmıştır (TS 1561).

$$\text{Nem (\%w)} = \frac{\text{Nemli numune miktarı, g} - \text{kuru numune miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki nem içeren numune miktarı, g}} \times 100 \quad (3.1)$$

Kül tayini; ASTM E1755-01 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş porselen krezelere 0.50 g numune eklenmiş ve 650 °C’de sıcaklık programlı kül fırınında (Nabertherm Program Controller L5) 1 sa bekletilerek yakılmıştır (Yagmur 2012). Oda sıcaklığına gelince yakılan numunelerden geriye kalan kül miktarı, kroze darası düşülerek Eşitlik 3.2’den hesaplanmıştır.

$$\text{Kül (\%w)} = \frac{\text{Yakma sonucu krezede kalan numune (kül) miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki kuru numune miktarı, g}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.5.2 Verim tayini

Atık beyaz kumaş ve kot kumaşından üretilen aktif karbonun üretimi için verim Eşitlik 3.3’den hesaplanmıştır. Çinko klorürden (ZnCl_2) 2.25 g tartılarak hazırlanan sulu çözeltilere 1.50 g hammadde eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 80 °C’de 1 sa karıştırılmıştır. Etüvde (110 °C) 12 sa bekletilen numuneler, inert gaz akışı sağlanan sıcaklık programlı ısıtma fırınında (Nabertherm Program Controller L5) 450 °C’de 1 sa kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığına gelen numuneler 3M HCl çözeltisi ile ve nötral oluncaya kadar damıtık su ile yıkanmış daha sonra etüvde kurutulmuştur. Kuru numuneler analitik terazide tartılmış ve başlangıçtaki kuru numune miktarına oranlanarak verim (%) hesaplanmıştır. Başlangıçtaki kuru numune miktarı nem tayininde bulunan yüzdeye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Verim(\%w)} = \frac{\text{Üretimle elde edilen kuru aktif karbon miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki kuru numune miktarı, g}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.5.3 Lazer paracak boyut dağılımı analizi

Atık kot kumaşından üretilen aktif karbon numunesinin paracak boyut dağılım analizi; Malvern Hydro 2000 MU markalı lazer paracak boyutu analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Lazer paracak boyut dağılımı analizi, su içerisinde dağılan toz halindeki numunelerin cihaza sürekli sirkülasyonu sırasında gönderilen lazer ışınının tanecik üzerinde kırılması veya geçirgenliği temeline dayanan bir analizdir.

3.5.4 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi

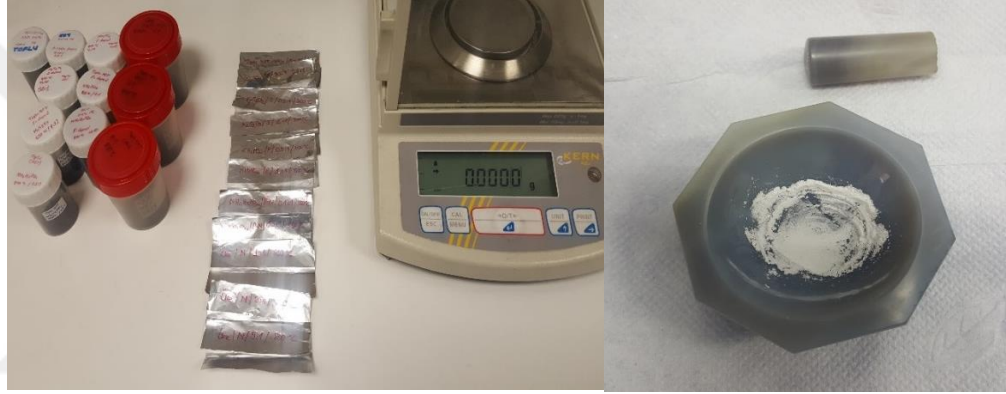
Katkısız ve katkılı tüm aktif karbon örnekleri için BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizleri Quantachrome Nova 2200 serisi analizör cihazında gerçekleştirilmiştir (şekil 3.15). Gözenek boyut dağılımı; Barret-Joyner-Halenda (BJH) ve Non-local Density Functional Theory (NLDFT) yöntemlerine göre adsorpsiyon verilerinden yorumlanmıştır. Analiz sırasında % 99.999 yüksek saflıkta azot gazı (N₂) kullanılmıştır. Quantachrome Nova 2200 Paket Programı sayesinde yüzey alanları hesaplanmış, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılım grafikleri elde edilmiştir.



şekil 3.15 Quantachrome Nova 2200 serisi analizör cihazının görünümü

3.5.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Katkılama yapılan aktif karbon numunelerinin yüzeylerinde bulunan heteroatom veya fonksiyonel grupların tespit edilmesi amacıyla tüm numunelerin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar alınırken Shimadzu FTIR-8040 markalı cihazda 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çalışılmıştır. FTIR analizi için öncelikle kütlece 1:300 oranında aktif karbon: potasyum bromür (KBr) tozları tartılmış, daha sonra toz karışımı havanda ezilmiştir (Şekil 3.16). Toz karışımı vakumlu press yardımıyla pellet haline getirilmiş ve analize başlanmıştır.



Şekil 3.16 FTIR analizi için hazırlanan aktif karbon numunelerinin görüntüsü

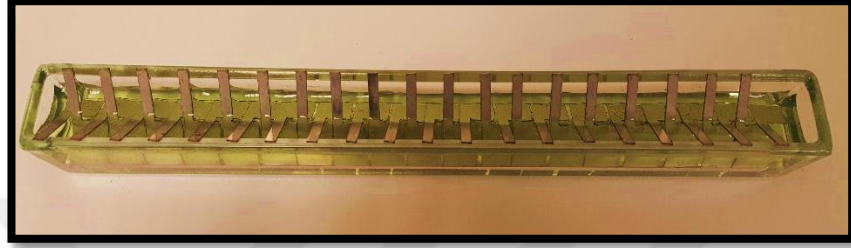
3.6 Süperkapasitör Hazırlama

Süperkapasitör elektrotlarını hazırlamada damlatma, daldırma, sıyırma gibi birçok metot bulunmasına rağmen aktif karbon karışımının yüzeye eşit ve homojen dağılmasını sağlayan püskürtme tekniği kullanılmıştır. Kaplamanın homojen olmadığı (elektrot yüzeyinde hidrofobik grupların olması vb) elektrotlarda iç direncin yüksek olduğu ve bu durumun kapasitansı olumsuz etkilediği görülmüştür.

3.6.1 Pürüzlendirme (Etching) işlemi

Süperkapasitörün hazırlanmasında akım toplayıcı olarak kullanılan elektrotlar, 1 cm^2 alanında ve yaklaşık 0.4 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik levhalara aktif karbonlu

karışımın kaplanmasıyla elde edilmektedir. Karışımın çelik yüzeyine tutunarak daha iyi kaplanmasını sağlamak amacıyla çelik levhalara yüzey pürüzlendirme işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.17’de görüldüğü gibi paslanmaz çelik levhalar derişik HCl çözeltisinde yarım saat bekletilmiş, daha sonra asitli levhalar asetona daldırılmış ve ultrasonik banyoda sonikasyon işlemine tabi tutularak temizlenmiştir. Ölçümlerde direnç oluşturmamak adına yüzeyin asitten iyice arındırılması önemlidir.



Şekil 3.17 Elektrotlara yapılan pürüzlendirme işleminin görüntüsü

3.6.2 Elektrot karışımı (süspansiyonu) hazırlanması

Elektrot karışımının hazırlanmasında kullanılan ana malzemeler; aktif karbon, iletkenlik arttırıcı madde, bağlayıcı maddedir. Bunlara ilave olarak aktif maddenin elektrolitle ıslanabilirliğini ve parçacıkları dağıtmak (dipersiyon) için eser miktarda yüzey aktif madde (Triton X-100) de kullanılmıştır.

Aktif karbon: Katkısız ve heteroatom katkılı aktif karbon numuneleri elektrot karışımının büyük bir çoğunluğunu oluşturmaktadır. Aktif karbon gözeneklerinin elektrolit ile yeterince ıslanması (ıslanabilirlik) gibi faktörler süperkapasitörün kapasitif özelliklerini etkilemektedir. Elektrolit ile ıslanan aktif karbon gözenekleri arasında potansiyel uygulandığında iyon geçişi ile akım oluşur. Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki direncin düşük olması da akım yoğunluğunu artırarak kapasiteyi artırmaktadır.

İletkenliği arttırıcı madde: Elektrot karışımında iletkenliği arttırıcı madde olarak karbon siyahı (TIMCAL super C45) kullanılmıştır. Karbon maddenin iletkenliğini artırarak yük geçişini kolaylaştırmak ve iletkenliği azaltan diğer maddelerin (bağlayıcı madde vb) etkisini azaltmak için iletkenliği arttırıcı madde kullanılmaktadır.

Bağlayıcı madde: Elektrot karışımında bağlayıcı madde olarak polivinil diflorür (PVdF, Sigma-Aldrich) ve çözücüsü olarak N-metil pirolidon (NMP, MERCK) kullanılmıştır. Toz numunelerin birbirine bağlanması ve pürüzlendirilmiş paslanmaz çelik yüzeyine tutunması için kullanılmaktadır. Bağlayıcı madde gözenekleri tıkayarak yalıtkanlığı artırdığından dolayı çok az kullanılmaktadır.

Toz halindeki aktif karbon (kütlece % 85) ve karbon siyahı (kütlece % 10) bir beher içerisinde homojen dağılacak şekilde karıştırılır. PVdF (kütlece % 5) de NMP çözücüsüne eklenerek ultrasonik banyoda 5 dk sonikasyon işlemine tabi tutularak iyice çözündürülür (Şekil 3.18). Daha sonra bu çözeltiye toz halindeki karışım ve 1-2 damla Triton X-100 (MERCK) eklenerek tekrar ultrasonik banyoda 5 dk sonikasyon işlemine tabi tutulur ve elektrot karışımı püskürtme için hazır hale getirilir.

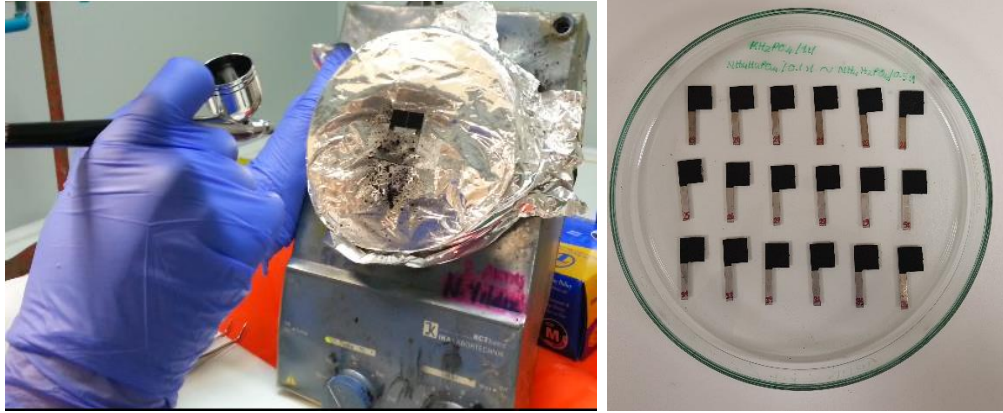


Şekil 3.18 Elektrot karışımının hazırlanmasının görüntüsü

3.6.3 Püskürtme tekniği ile elektrotların kaplanması

Pürüzlendirilmiş çelik akım toplayıcıları püskürtme yapılmadan önce tartılır ve 110 °C'deki ısıtıcı yüzeyine sabitlenir. Kaplama öncesinde püskürtme tabancası etanolle temizlenerek püskürtme için hazır hale getirilir. Püskürtme tabancasının haznesine boşaltılan elektrot karışımı metal akım toplayıcı levhaların yüzeyine, yüzey kurudukça düzenli aralıklarla püskürtülür (Şekil 3.19). Bu şekilde hazırlanan elektrotlar 110 °C'deki etüvde bekletilerek kurutulur ve desikatörde oda sıcaklığına getirilen elektrotlar püskürtme sonrasında tartılır. Püskürtme öncesi ve sonrasındaki tartım farkı elektrot

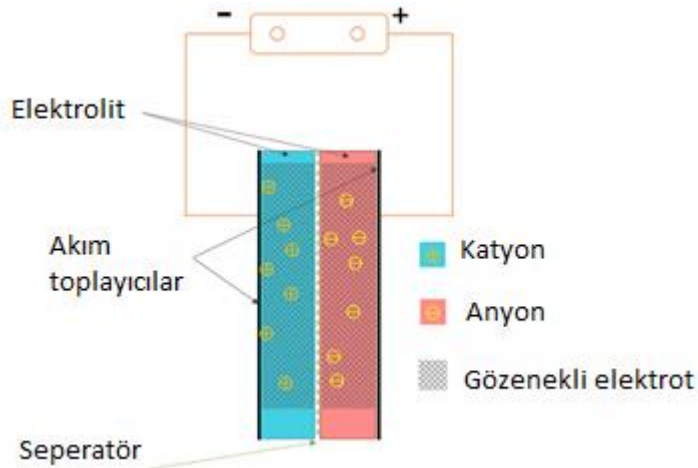
yüzeyine kaplanan aktif karbon numunesinin miktarıyla süperkapasitör performansının belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 3.19 Püskürtme tekniği ile elektrotların kaplanma görüntüsü

3.6.4 Süperkapasitörlerin analiz için hazırlanması

Süperkapasitör hazırlanmasında kullanılan ana malzemeler; akım toplayıcılar, elektrolit, iyon geçiren ayırıcıdır (Şekil 3.20).

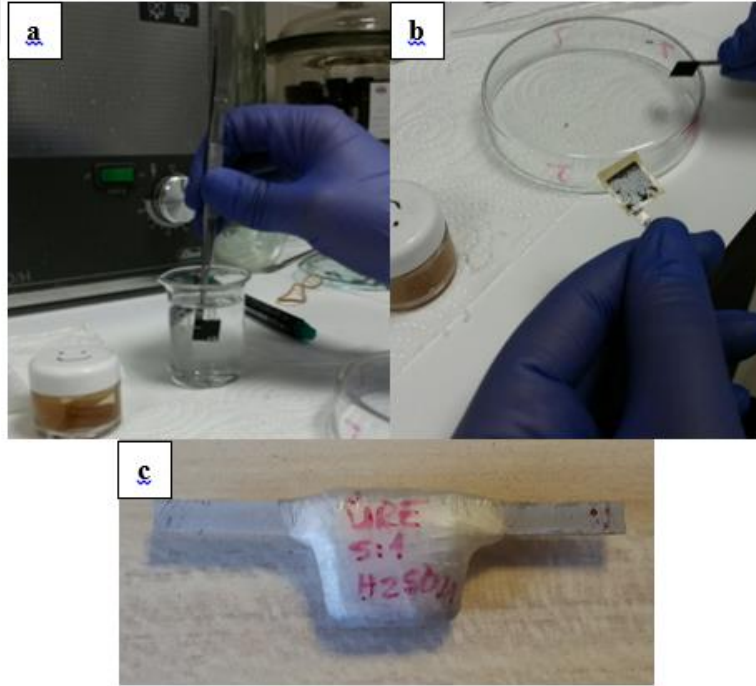


Şekil 3.20 Süperkapasitörü oluşturan ana malzemelerinin şeması

Akım toplayıcı olarak püskürtme tekniği ile hazırlanan aktif karbonlu elektrotlar kullanılacaktır. Elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yük depolama gerçekleşir. Seperatör olarak da bilinen ayırıcı malzeme, piyasada bulunan kapasitörlerin içindeki seperatörün

organik çözücülerle yıkanması ile hazırlanmıştır. Süperkapasitör yapımında 1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH olmak üzere iki farklı elektrolit kullanılmış ve elektrolitlerin performans üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Seperatörler elektrot levhasına göre uygun boyutta kesilerek, elektrolit çözeltisinde ıslanması için bekletilir. Aynı şekilde gözenekli elektrotlar da elektrolit dolu beher içerisine daldırılır. Elektrolit-elektrot arayüzeyinde iyon geçişinin kolay olması için gözeneklerin elektrolitle iyice ıslanması önemlidir. Malzemelerin elektrolitle ıslanması için bekleme süreleri sülfürik asit (H_2SO_4 , Riedel-de-Haën) için 2 sa, potasyum hidroksit (KOH, MERCK) için 4 sa olarak belirlenmiştir (Şekil 3.21a). Bekleme sürelerinin sonunda yeterince ıslanan elektrotların arasına seperatör dikkatlice yerleştirilip elektrotlar üst üste konur (Şekil 3.21b) ve parafilm ile hava almayacak şekilde 3 kat sarılır. Şekil 3.21c'deki süperkapasitör performans testleri için hazır hale getirilir.



Şekil 3.21 a) Elektrotların ve seperatörün elektrolitle ıslatılması b) elektrotların arasına seperatörün yerleştirilmesi c) sandviç şeklinde kapatılan elektrotların parafilmle sarılmış halinin görüntüsü

3.6.5 Süperkapasitör performans testleri

Süperkapasitör performansını ölçmek için GAMRY Reference 3000 markalı potansiyostat/galvanostat cihazında (Şekil 3.22) üç farklı analiz yapılmıştır: CV, EIS ve GCD.



Şekil 3.22 GAMRY Reference 3000 potansiyostat/galvanostat cihazının görünümü

Süperkapasitör performans ölçüm tekniklerinin temel prensipleri Bölüm 2.2.3'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Çizelge 2.2'de özetlenen literatür çalışmalarına bakılarak iki farklı elektrolit için farklı potansiyel fark aralığında çalışılmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Performans testlerinde elektrolit cinsine göre çalışılan potansiyel fark aralığı

Elektrolit	Potansiyel Fark Aralığı (V)
H ₂ SO ₄	0 - 0.8
KOH	(-1) - 0

Döngüsel voltametri (CV): Hücreye gerilim uygulanarak farklı sabit tarama hızlarında (2, 10, 50, 100, 200 mV) oluşan akım ölçülmüş ve grafikler çizilmiştir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS): Sisteme uygulanan potansiyele karşı sistemde oluşan akım sinyalinden elektrokimyasal impedans ölçülmektedir. Sinyal verilerinden Nyquist eğrisi olarak grafikler çizilmiş ve direnç özellikleri bu grafikler üzerinden yorumlanmıştır.

Galvanostatik dolma-boşalma (GCD): Sabit akım yoğunluğunda (genellikle 1 A/g), hücrenin belli bir potansiyel aralığındaki değişimi zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Topluca üretilen katkısız aktif karbon numunesinin farklı sabit akım yoğunluklarında (0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A/g) gösterdiği performans her iki elektrolit için de ölçülmüştür. GCD eğrilerinden elde edilen deşarj sürelerine göre süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitansları Eşitlik 2.5'e göre hesaplanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde iki farklı atık kumaş hammaddesinden hazırlanan katkısız aktif karbonların karakterizasyonu, atık kot kumaşından üretilen heteroatom (S, N ve/veya P) katkılı aktif karbonların karakterizasyonu ve hazırlanan elektrotların performans testlerinden elde edilen bulgular sunulmuştur.

Aktif karbon üretim prosesindeki uygun parametrelerin (ısıtım işlem sıcaklığı ve aktivasyon kimyasalının emdirme oranı) belirlenmesi için deneylerde iki farklı hammadde (atık beyaz pamuklu kumaş ve %100 pamuklu kullanılmış kot kumaşı) kullanılmış ve toplu üretim parametrelerin belirlenen en uygun değerinde yapılmıştır. Fakat aktif karbon üretiminde farklı parametrelerin incelenmesi sürecine bağlı olarak yürütülen süperkapasitör çalışmalarında atık beyaz pamuklu kumaş için birtakım problemlerle (püskürtme tabancasında tıkanmalar, GCD analizinde dolma/boşalma gerçekleşmemesi... gibi) karşılaşmıştır. Problemlerle ilgili çözümler geliştirilmeye çalışılmış olmasına rağmen tam bir başarıya ulaşamadığından sadece atık kot kumaşından toplu üretim yapılarak katılama işlemleri gerçekleştirilmiş ve süperkapasitör çalışmalarına devam edilmiştir.

4.1 Katkısız Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri

Tez kapsamında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm ve gözenek boyut analizi gerçekleştirilmiş olup parçacık boyut analizi ise sadece atık kot kumaşından uygun koşullarda toplu üretilen WDAC örneği için yapılmıştır. Katılanmış olan aktif karbon örnekleri ise FTIR ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir.

4.1.1 Nem, kül tayini

İki farklı atık tekstil hammaddesinin (WFAC ve WDAC) nem ve kül içerikleri, Eşitlik 3.1 ve 3.2'den hesaplanmıştır. Hammaddenin yapısı ve bileşimine bağlı olan kül içeriği tayininde, Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere her iki hammadde için sonuçlar birbirine

yakın olmakla birlikte WDAC'ın kül içeriği daha düşüktür. Aynı şekilde nem içeriği de WDAC için daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Hammaddelerin nem ve kül içeriği

Hammadde	Nem içeriği (%)	Kül içeriği (%)
WDAC	2.94	0.75
WFAC	4.76	1.35

4.1.2 Verim tayini

Aktif karbon üretim verimi, Çizelge 4.1'deki nem içeriği sonuçları kullanılarak her iki hammadde için kuru temel baz alınarak Eşitlik 3.3'den hesaplanmıştır. Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere üretim verimi her iki hammadde için neredeyse birbirine çok yakındır. Bu sonuçlar yaklaşık 1.50 g WDAC örneği baz alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Verim (\%w)} = \frac{0.5899 \text{ g}}{1.5047 \text{ g} \times (1 - 0.0294)} \times 100 = \% 40.39$$

Çizelge 4.2 Hammaddelerden AC üretim verimi (500 °C; AC:ZnCl₂; 1:1.5)

Hammadde	WDAC	WFAC
Verim (%)	40.39	39.63

Sadece atık kot kumaşından toplu olarak üretilen katkısız WDAC örneği için verim ise %35.69 olarak hesaplanmıştır. Verimdeki % 4.7'lik bu düşüş toplu üretimde hammadde miktarının artması ile elde edilen ürün miktarındaki kaybın da arttığını göstermektedir. Bu durumun numune miktarının fazla olmasından dolayı iki farklı fraksiyona ayrılarak yıkanan örneklerdeki kaybın fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

$$\text{Verim (\%w)} = \frac{6.9288 \text{ g}}{20.0029 \text{ g} \times (1 - 0.0294)} \times 100 = \% 35.69$$

4.1.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı

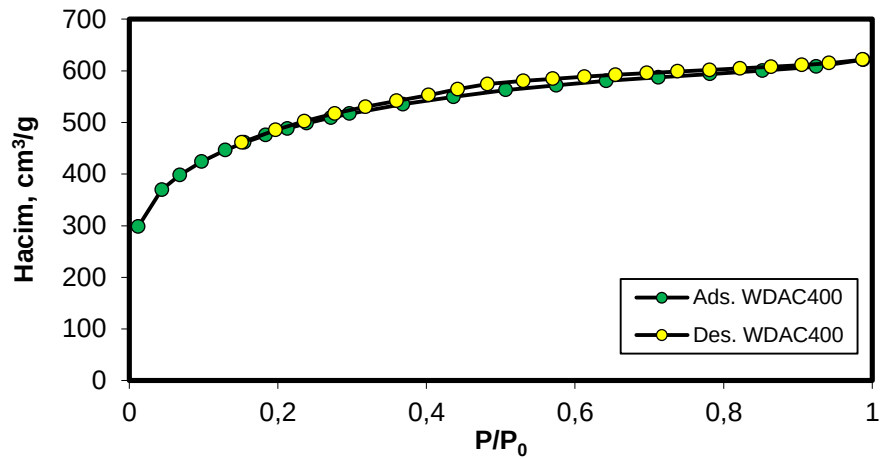
Çalışmalar boyunca üretilen tüm AC örneklerinin (katkılı ve katkısız) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi çizilmiş ve BET yüzey alanları hesaplanmıştır. İzoterm

gözenek boyutları hakkında yorum yapmak için tek başına yeterli olmadığından daha detaylı yorumlar için gözenek boyut dağılım grafikleri, BJH ve NLDT metoduna göre elde edilen adsorpsiyon verilerinden elde edilmiştir. Gözenek boyut dağılımlarının istatistiksel yorumu için NLDT yönteminden elde edilen adsorpsiyon verilerinden hesaplamalar yapıp sayısal veriler çizelgelerde verilmiştir. Bu çizelgelerde örneklerin gözeneklilik miktarı, oranları ve yüzey alanları karşılaştırmalı olarak verilmiş, bu veriler grafiklerle birlikte yorumlanmıştır.

4.1.3.1 WDAC için sıcaklık parametresinin incelenmesi

Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan WDAC örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek-boyut dağılımları incelenmiştir.

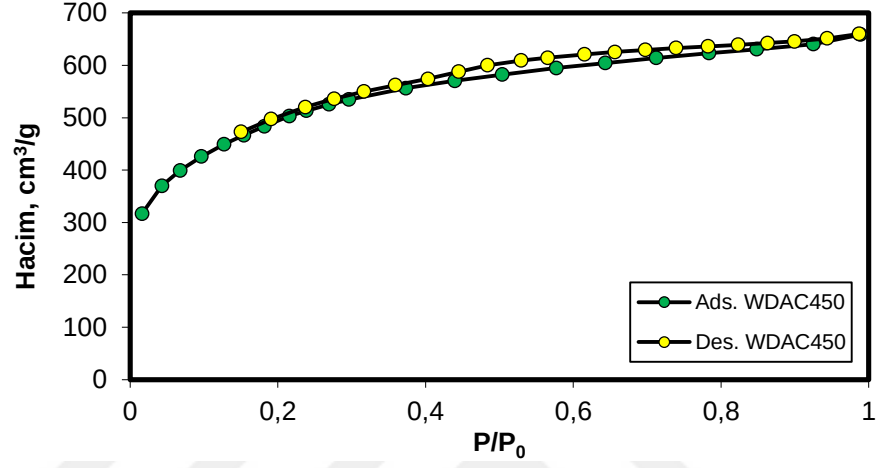
WDAC400 örneği için hafif histeris gözlenmesine rağmen Şekil 4.1'deki izoterm mikrogözenekli katılarda rastlanılan Tip I izotermine benzerlik göstermektedir. Yapıdaki mikrogözenek hacmi ile ilgili daha detaylı yorum gözenek-boyut dağılımlarına bakılarak yapılabilir.



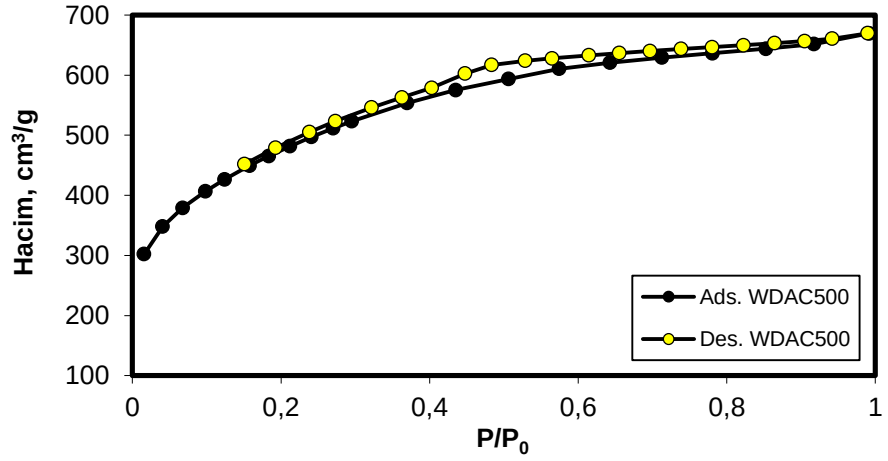
Şekil 4.1 WDAC400 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.2-4.4'te görüldüğü üzere, farklı sıcaklıklarda üretilen WDAC örneklerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarının birbirinden farklı olmasından dolayı histeris gözlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip IV olarak adlandırılan bu

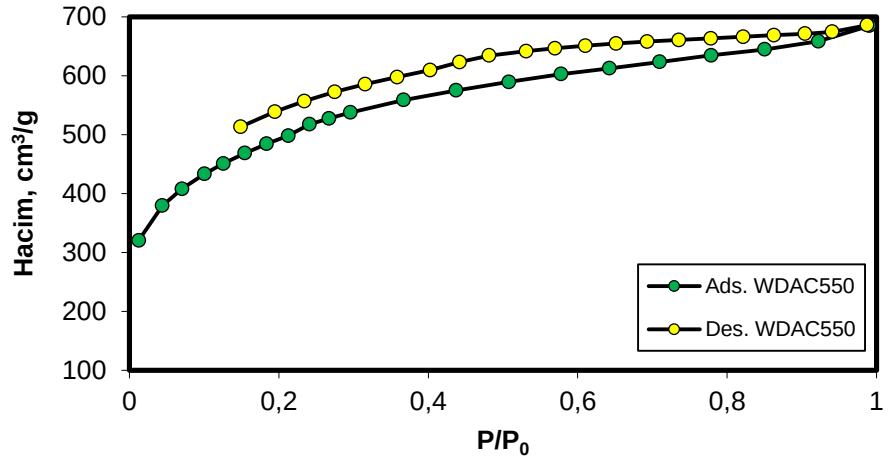
izoterm örneklerin yapısında mezogözenek oranının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca WDAC450, WDAC500 ve WDAC550 örneklerinin $P/P_0 = 0.05-0.3$ aralığında adsorpladıkları sıvı azot gazı hacim değerleri yakın olduğundan yüzey alan değerlerinin de birbirine yakın çıkması olasıdır.



Şekil 4.2 WDAC450 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

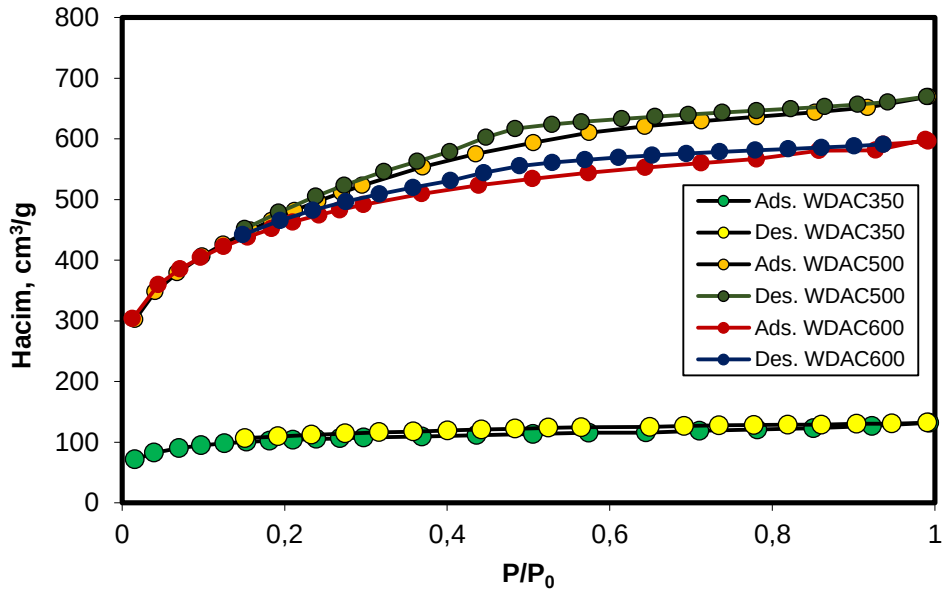


Şekil 4.3 WDAC500 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



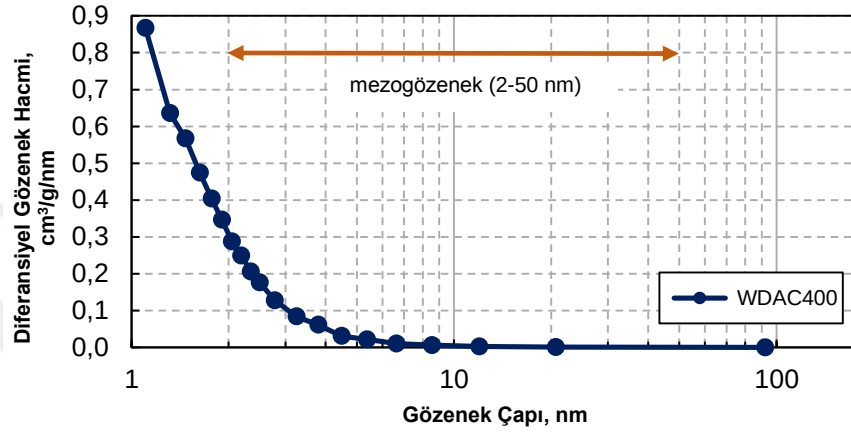
Şekil 4.4 WDAC550 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.5'te WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. WDAC350 izotermi Tip I'e benzerlik gösterdiğinden mikrogözenek hacminin yüksek olması beklenmektedir. Fakat adsorplanan gaz hacminin ($P/P_0=0.05-0.3$ arasında) düşük olmasından dolayı yüzey alanı da düşüktür. WDAC500 izotermindeki belirgin histerisis mezogözeneklilik oranının fazla olduğunu göstergesidir.

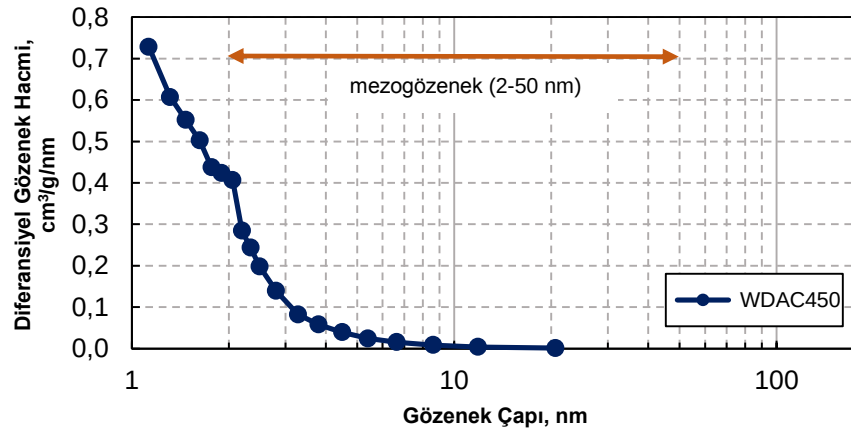


Şekil 4.5 WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

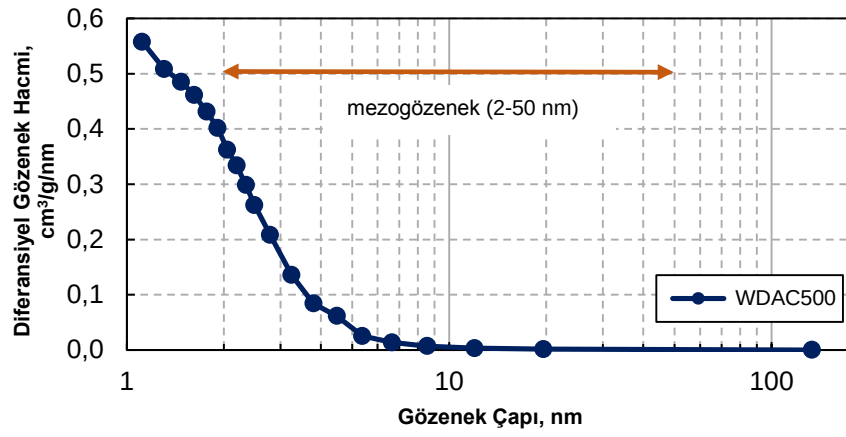
Kapiler kondenzasyon 2-50 nm arasındaki gözeneklerde gerçekleştiğinden, BJH yöntemi değerlendirmesi bu aralıkta yapılır. Çünkü BJH yöntemi kapiler kondenzasyon dikkate alınarak türetilmiştir. Dolayısıyla yorumlar grafik üzerinde sınırları okla belirtilen bölge için yapılmıştır. Mikrogözenek hacimleri için ise NLDFT yönteminden elde edilen verilerden yorumlama yapılacaktır. Buna göre, Şekil 4.6-4.9'da WDAC örneklerinin diferansiyel gözenek hacim grafikleri verilmiştir.



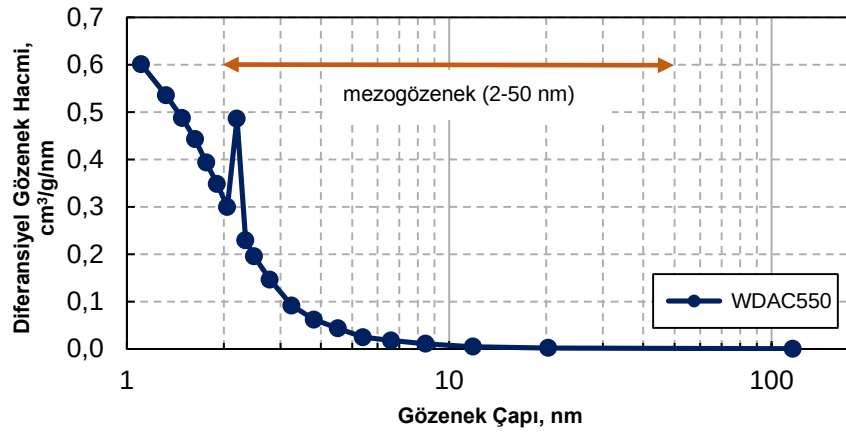
Şekil 4.6 WDAC400 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)



Şekil 4.7 WDAC450 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)

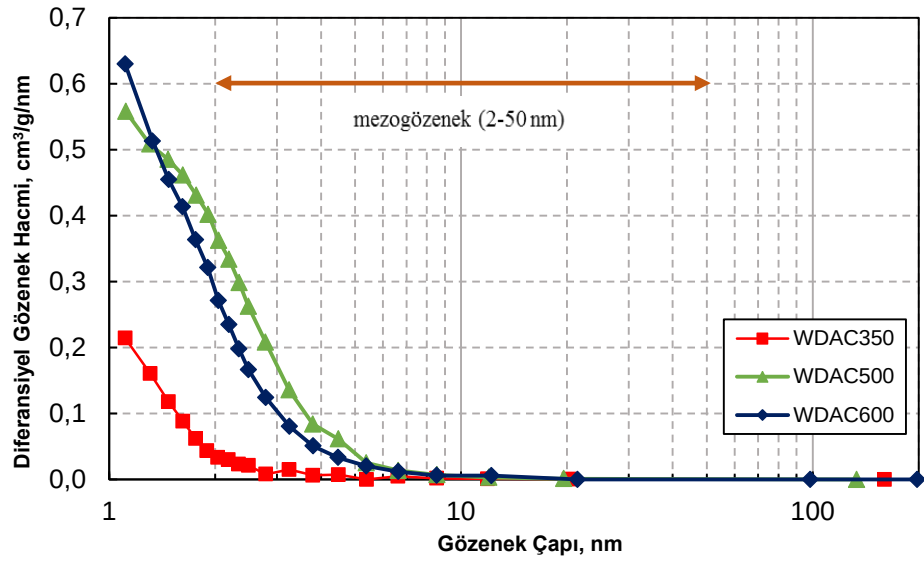


Şekil 4.8 WDAC500 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)



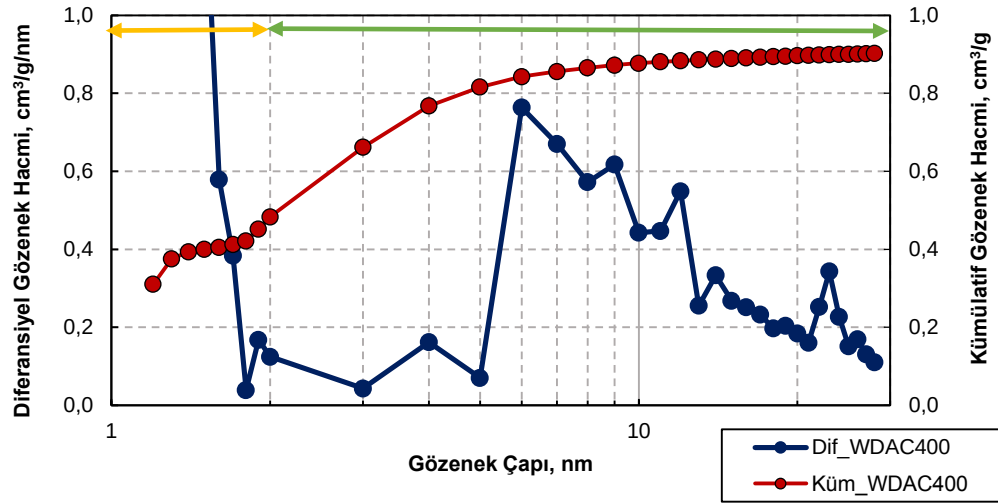
Şekil 4.9 WDAC550 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)

Şekil 4.10 incelendiğinde, WDAC350 örneğinin diferansiyel mezogözenek hacminin oldukça düşük olduğu görünmektedir. Karşılaştırmalı verilen üç örnek için en yüksek diferansiyel mezogözenek hacmine WDAC500 sahiptir.

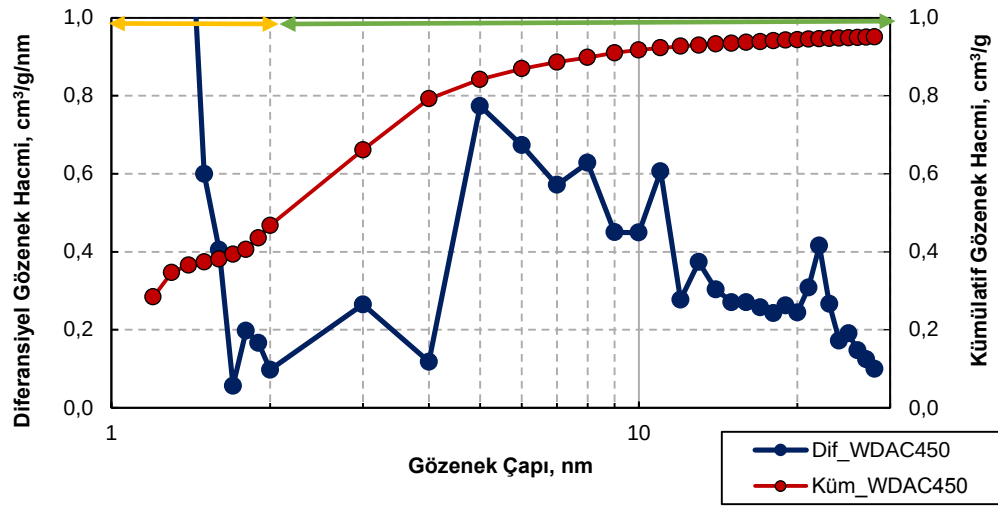


Şekil 4.10 WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)

Şekil 4.11- 4.14'te örneklerin NLDFT ile bulunan gözenek boyut dağılımları verilmiştir.

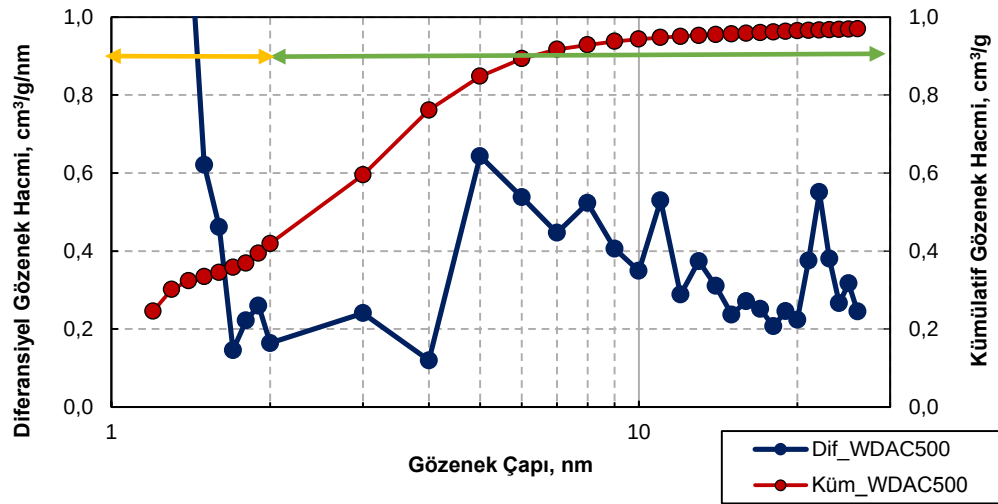


Şekil 4.11 WDAC400 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)

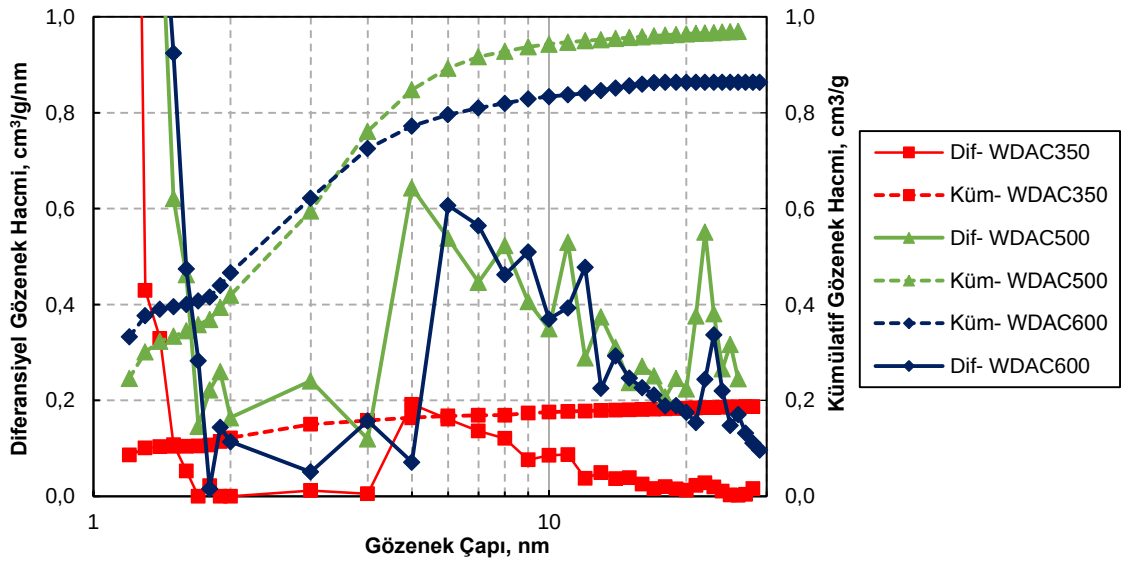
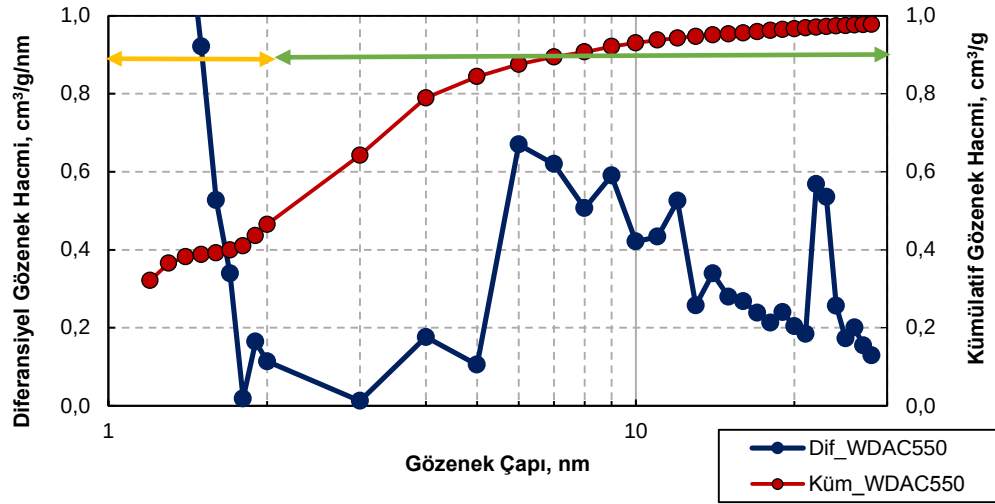


Şekil 4.12 WDAC450 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)

NLDFT verilerinden elde edilen ve hem diferansiyel hem de kümülatif gözenek hacimlerini gösteren Şekil 4.11-4.14 incelendiğinde grafikler genel olarak benzer dağılım göstermektedir. Grafikler, çizelgede verilen sayısal verilerle birlikte yorumlanmıştır.



Şekil 4.13 WDAC500 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)



Şekil 4.14 WDAC550 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)

Şekil 4.15 WDAC350, WDAC500 ve WDAC600 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)

Çizelge 4.3 incelendiğinde mikrogözenek hacim miktarı bakımından en yüksek değer WDAC400 için bulunmuş fakat WDAC350 mikrogözenek oranı bakımından (%) en yüksek değere sahiptir. Mezogözenek hacmi ise hem miktar hem de oransal açıdan

WDAC500 örneğinde en yüksek değerdedir. BET yüzey alanı WDAC350 örneği için en düşük, WDAC550 için en yüksek bulunmuştur. WDAC400 ile WDAC550 örneklerinin BET yüzey alanları birbirine yakındır. Fakat toplu üretim için en uygun sıcaklık parametresinin belirlenebilmesi için örneklerin süperkapasitör performanslarını da incelemek gereklidir.

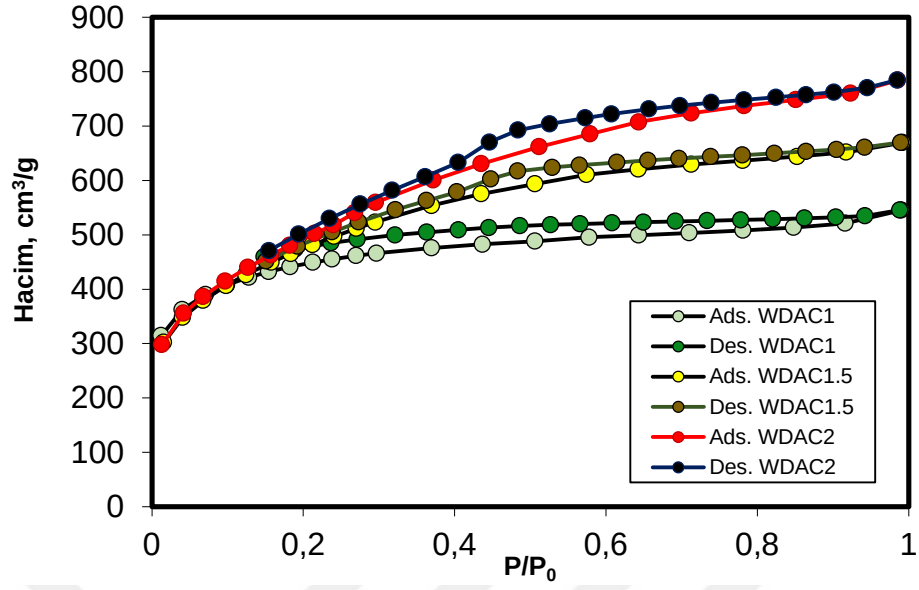
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklardaki WDAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri (AC:ZnCl₂; 1:1.5)

Numune	BET yüzey alanı, m ² /g	V _{mikro} , cm ³ /g	V _{mezo} , cm ³ /g	*V _{toplam} , cm ³ /g	V _{mikro} , %	V _{mezo} , %
WDAC350	338	0.1218	0.0821	0.2039	59.74	40.26
WDAC400	1628	0.4834	0.4776	0.9610	50.30	49.70
WDAC450	1688	0.4675	0.5515	1.0190	45.88	54.12
WDAC500	1648	0.4193	0.6167	1.0360	40.47	59.53
WDAC550	1691	0.4651	0.5949	1.0600	43.88	56.12
WDAC600	1543	0.4662	0.4558	0.9220	50.56	49.44

* V_{toplam}: P/P₀=0.99'daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

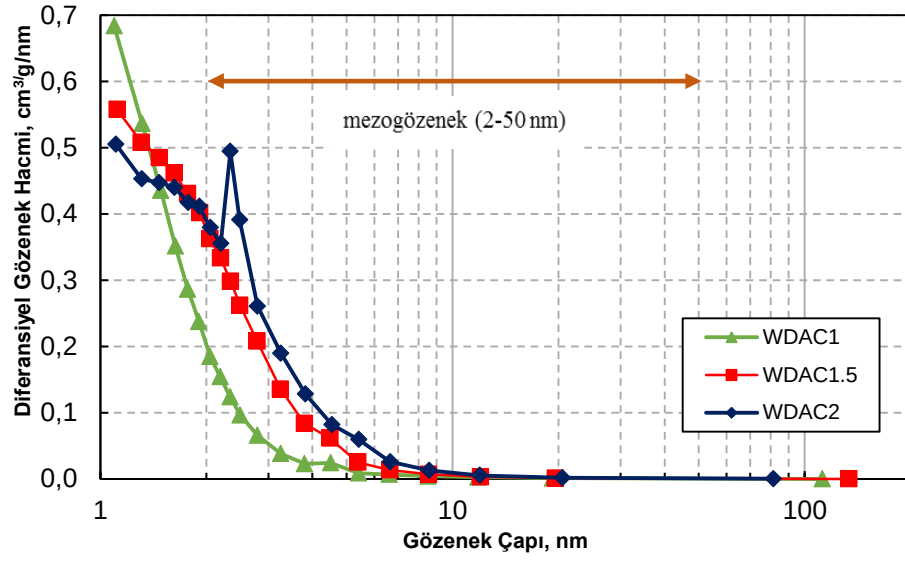
4.1.3.2 WDAC için emdirme oranı parametresinin incelenmesi

Sabit ısı işlem sıcaklığında (500 °C) ve farklı emdirme oranlarında aktivasyon işlemi uygulanan WDAC örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek-boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 4.16'ya bakıldığında, WDAC örneklerine ait bütün izotermelerde histerisis olduğu görülmekte ve mezogözenek oranının fazla olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. WDAC2 örneğinin toplam adsorpsiyon hacmi diğer örneklerle göre daha fazladır. WDAC1 izotermi ise keskin bir histerisis göstermediğinden dolayı mezogözenek oranının bu örnek için fazla olmaması beklenmektedir.

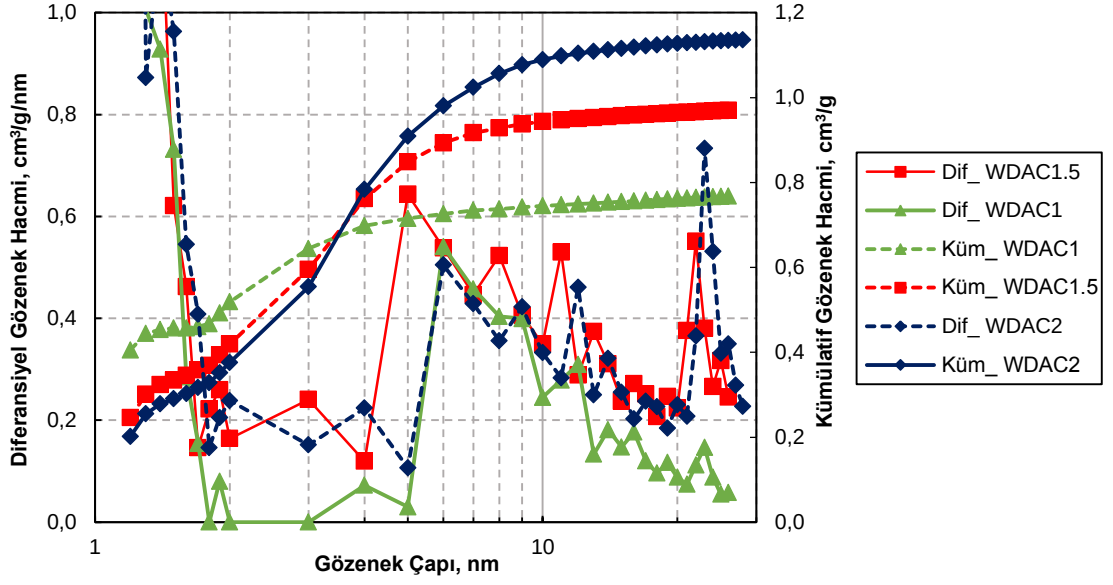


Şekil 4.16 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Şekil 4.17'ye bakıldığında 2-50 nm mezogözenek aralığında diferansiyel gözenek hacmi WDAC2 örneğinde en yüksektir. Şekil 4.16'daki adsorpsiyon kapasitesinin WDAC2 için yüksek olması Şekil 4.17'ye bakıldığında mezogözenek hacminin fazla olmasından dolayı kaynaklandığını göstermektedir. Bu durumu desteklemek için Şekil 4.18 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde WDAC2 örneğinin en yüksek mezogözenek hacmi ve oranına sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu örnek en yüksek yüzey alanına da sahiptir. WDAC1 izotermine bakıldığında mezogözenek oranının az olması bekleniyordu. Şekil 4.17-4.18 ve Çizelge 4.4 bu durumu desteklemektedir. WDAC1 örneği mikrogözenek hacmi ve oranı en fazla olan örnektir. WDAC1 için BET yüzey alanının diğerlerine göre düşük olması mikrogözenek hacmi yüksek olmasına rağmen mikrogözenek sayısının düşük olmasından kaynaklı olabilir. WDAC2 örneği için ise mezogözeneklilik hacmiyle birlikte mezogözenek sayısının fazla olmasından dolayı yüzey alanının yüksek çıkması muhtemeldir. Bu sebeple mezogözenekliliğin yüzey alanını arttırdığı şeklinde yorumlanması için yeterli bilgi mevcut değildir. Çünkü her zaman için bu yorum geçerli olmayabilir.



Şekil 4.17 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)



Şekil 4.18 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads)

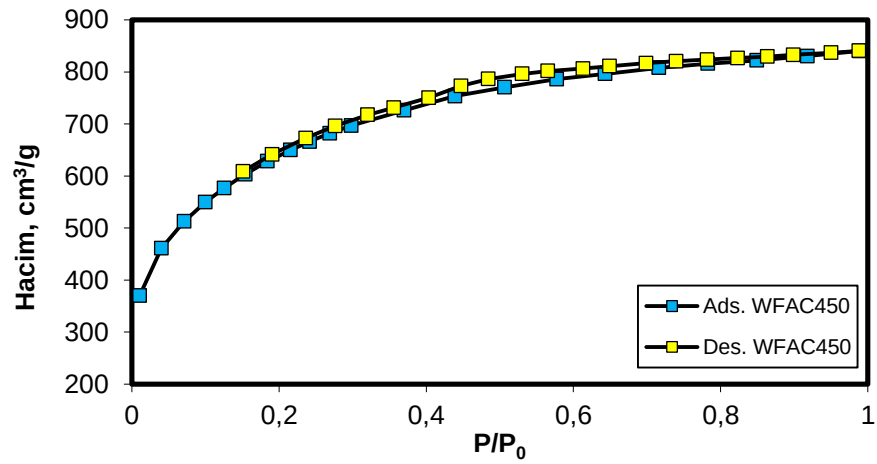
Çizelge 4.4 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m^2/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	* V_{toplam} , cm^3/g	V_{mikro} , %	V_{mezo} , %
WDAC1	1462	0.5188	0.3247	0.8435	61.51	38.49
WDAC1.5	1648	0.4193	0.6167	1.0360	40.47	59.53
WDAC2	1751	0.3758	0.8372	1.2130	30.98	69.02

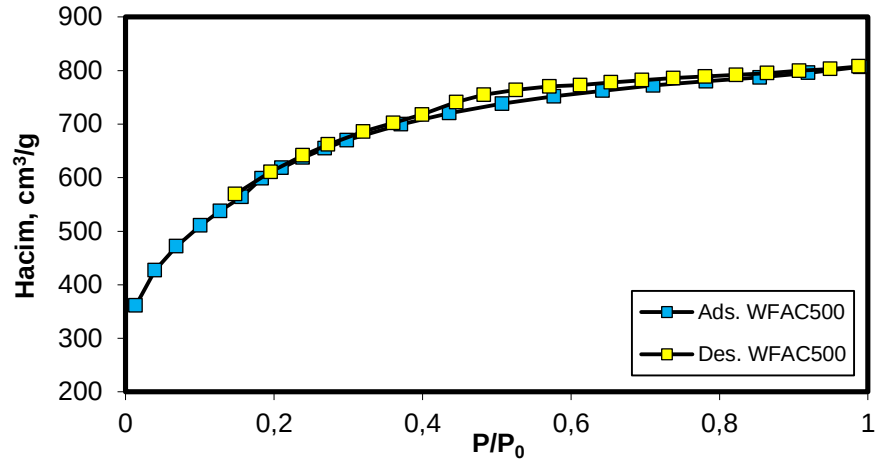
* V_{toplam} : $P/P_0=0.99$ 'daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

4.1.3.2 WFAC için sıcaklık parametresinin incelenmesi

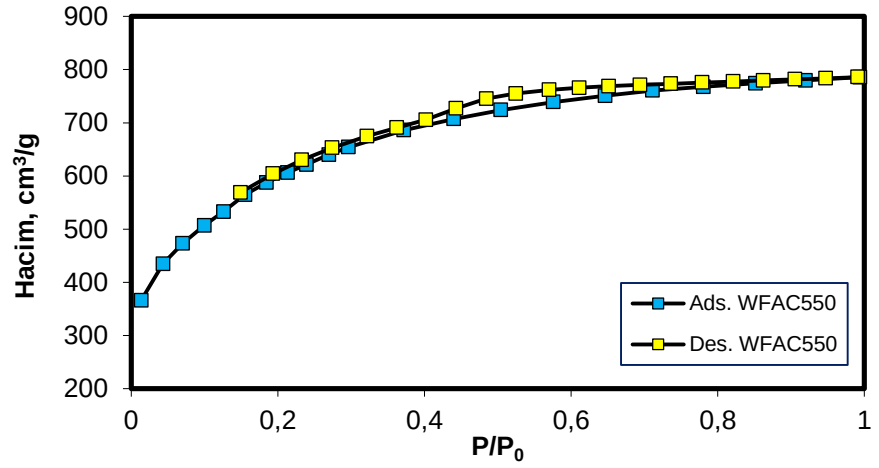
Farklı derecelerde ısıtıl işlem uygulanan WFAC örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek-boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 4.19-4.22'ye bakıldığında tüm WFAC izotermiğinde histerisis olduğu göze çarpmaktadır. Mezogözeneklerin baskın olduğu söylenebilir. WFAC500 örneğinin ($P/P_0=0.05-0.3$) aralığında adsorplanan gaz hacmi (sıvı azot) diğerlerine göre düşüktür.



Şekil 4.19 WFAC450 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

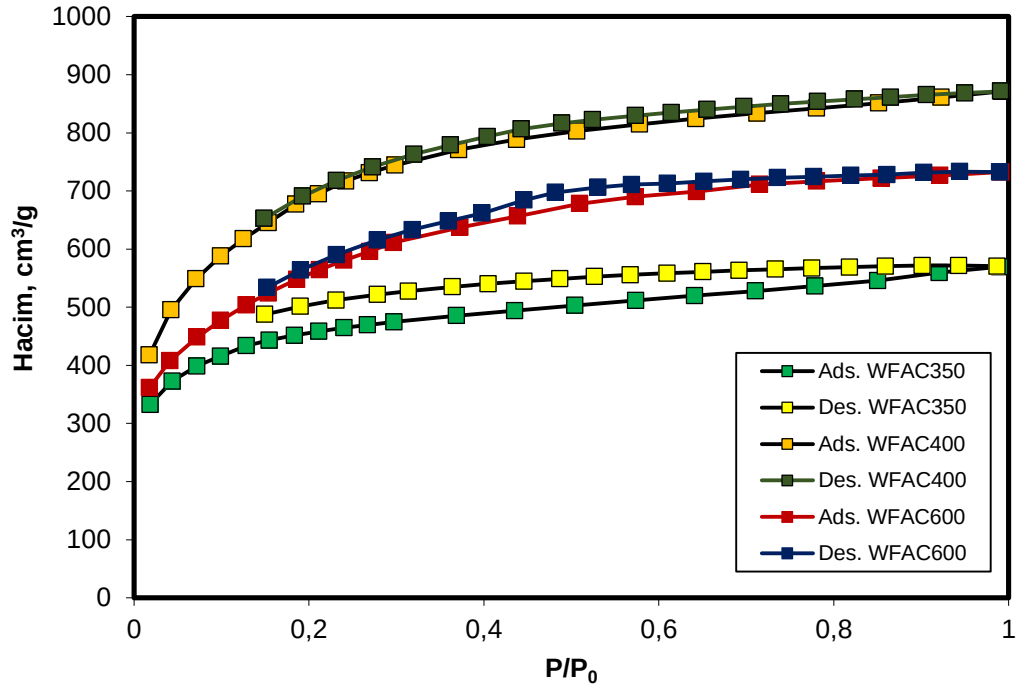


Şekil 4.20 WFAC500 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



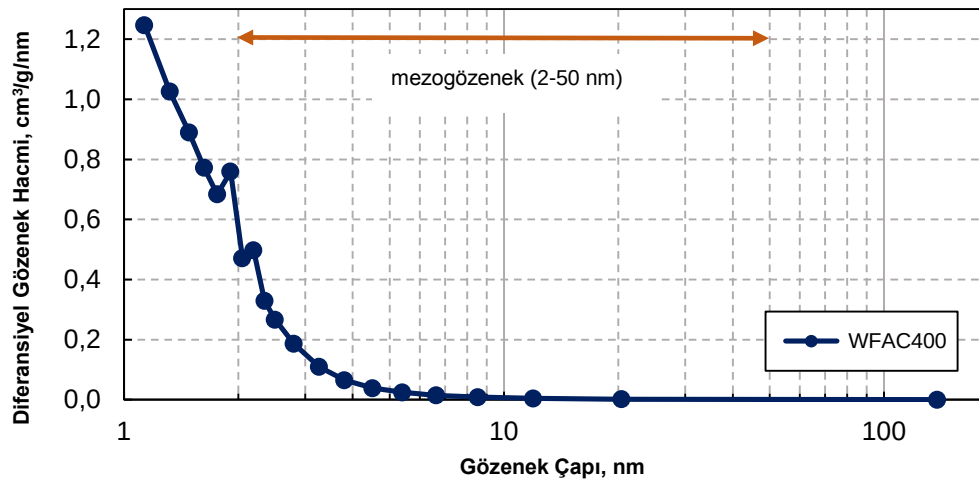
Şekil 4.21 WFAC550 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.23 incelendiğinde $P/P_0=0.05-0.3$ aralığında WFAC400 izotermi diğerlerine göre daha yüksek bir adsorplama hacmine sahip olduğundan yüzey alanının da yüksek çıkması beklenmektedir. WFAC350, diğer örneklerdeki gibi net bir dönüm noktası göstermese de bütün örneklerde tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

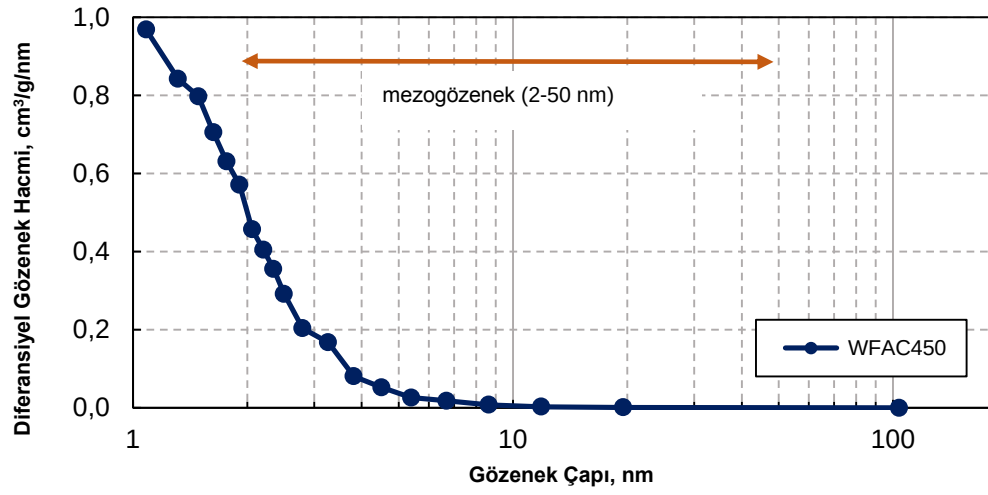


Şekil 4.1 WFAC350, WFAC400 ve WFAC600 için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

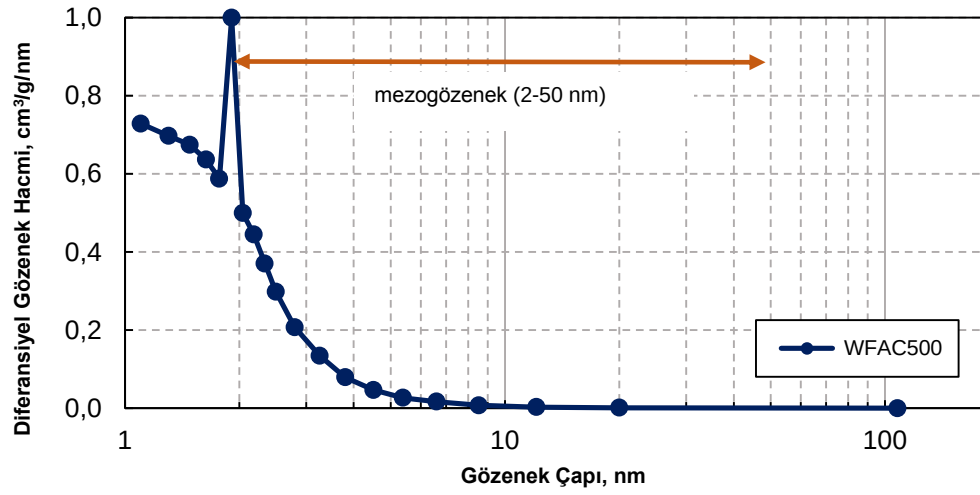
BJH adsorpsiyon verilerinden elde edilen grafikler Şekil 4.24-4.26’da verilmiştir. Mikro-mezo geçiş aralığında bulunan bu gözeneklerin yüzey alanına etkisi NLDFT yönteminden elde edilen sayısal verilerle Çizelge 4.5’te incelenmiştir.



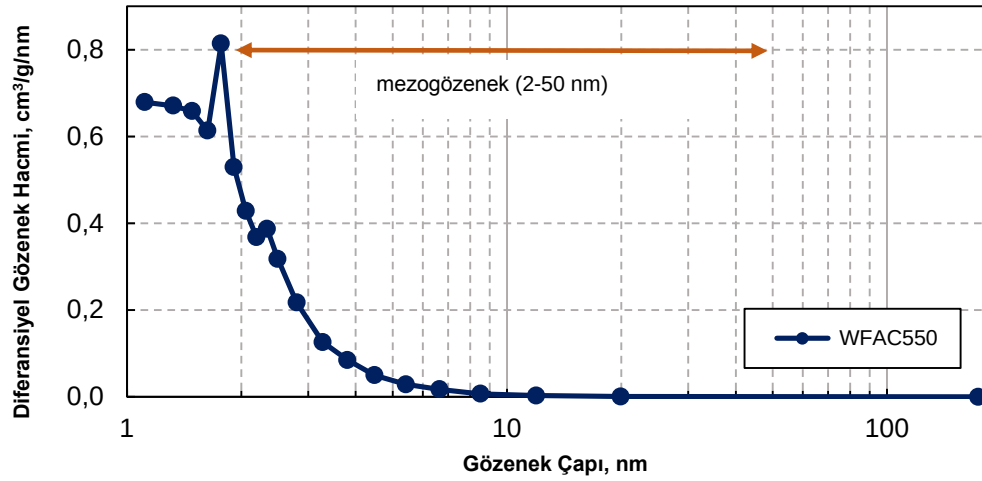
Şekil 4.2 WFAC400 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)



Şekil 4.3 WFAC450 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)

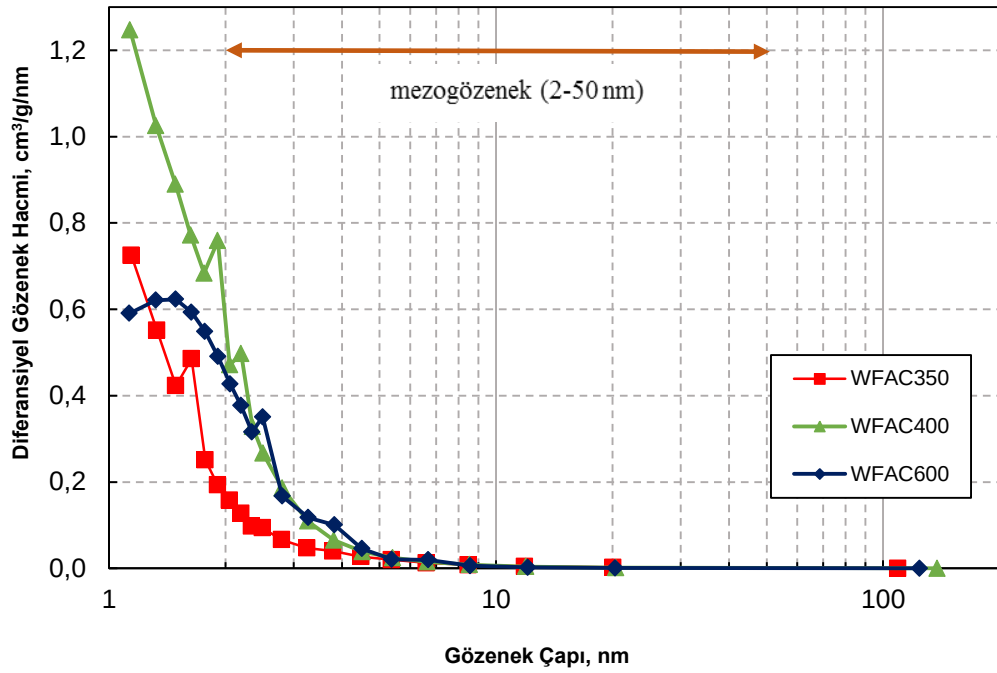


Şekil 4.4 WFAC500 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)

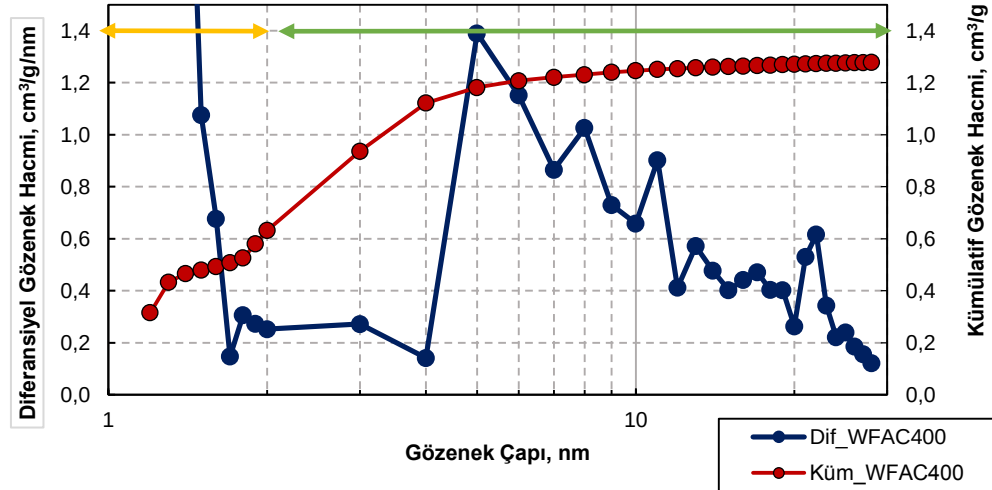


Şekil 4.5 WFAC550 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)

Şekil 4.28 incelendiğinde, WFAC400 ve WFAC600 eğrilerinin neredeyse birbiriyle çakıştığı ve mezogözenek dağılımlarının da benzer olabileceği söylenebilir. Aynı şekilde WFAC450, WFAC500 ve WFAC550 örneklerinin eğrileri de üst üste çakışmakta fakat gösterimsel olarak karmaşıklığa sebebiyet verdiğinden grafikleri ayrı verilmiştir. Bu örneklerin de mezogözenek dağılımlarının birbirine yakın olması beklenmektedir. Fakat kesin bir yorum yapılabilmesi için NLDFT'den elde edilen gözenek boyut dağılım verilerine bakmak gereklidir. WFAC350 örneğinde ise, WDAC350 örneğinde olduğu gibi mezogözenekler baskın değildir.



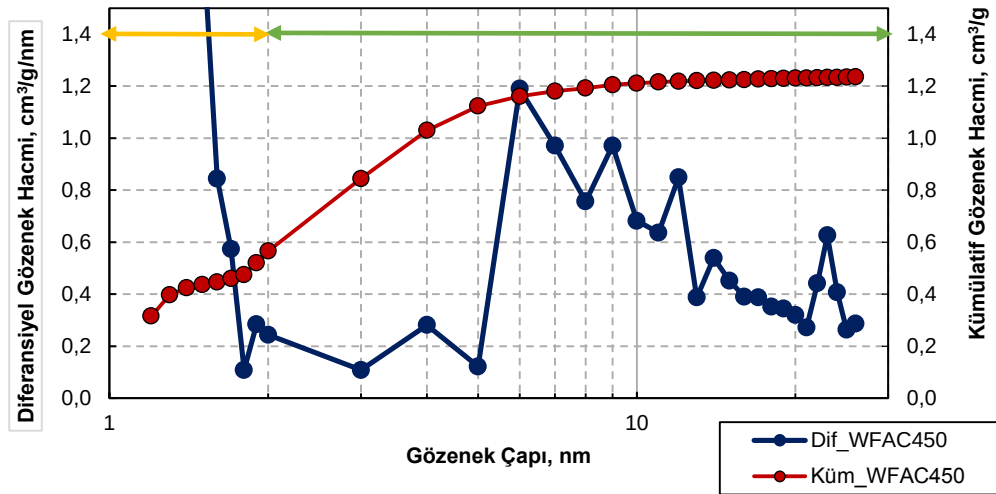
Şekil 4.6 WFAC350, WFAC400 ve WFAC600 için gözenek boyut dağılımı (BJH-ads)



Şekil 4.7 WFAC400 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)

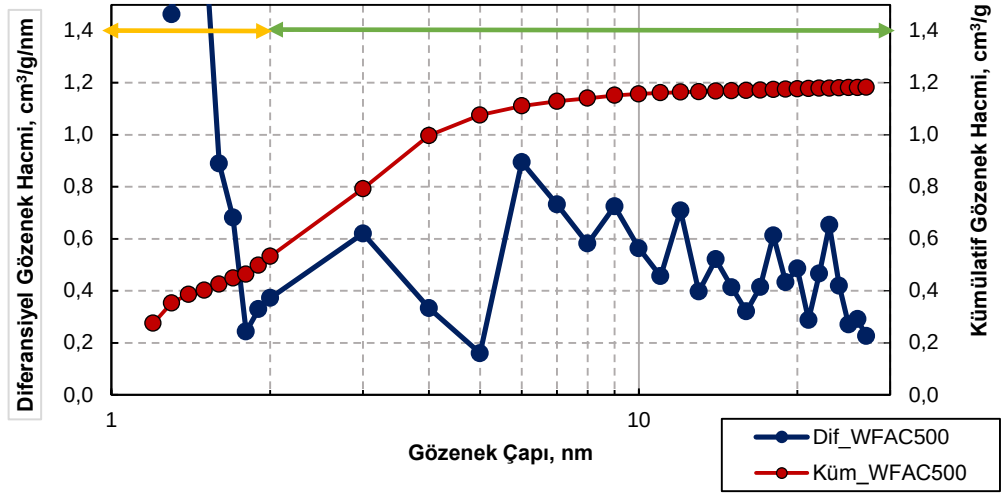
Şekil 4.29-4.33 birlikte incelendiğinde WFAC400 örneğinin kümülatif gözenek hacminin diğerlerine göre daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. WFAC350 örneğinin beklendiği gibi toplam gözenek hacmi diğerlerine göre düşüktür. Hem WDAC350 hem de WFAC350 örneğinde yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi diğer

örneklere göre oldukça düşüktür ve ısıtma işlem sıcaklığı ≥ 400 °C olduğunda bu parametreler yaklaşık sonuçlar vermektedir. İki farklı hammadde için elde edilen bu ortak sonuç, ısıtma işlem sıcaklığının aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyutunu önemli derecede etkilediğini ve ısıtma işlem için en az 400 °C’de çalışılması gerektiğini göstermektedir. Fakat uygulandığı alana göre yüzey alanı ve gözenek boyutu tek başına bir kriter olmadığı gibi yüzey kimyası da oldukça önemlidir.

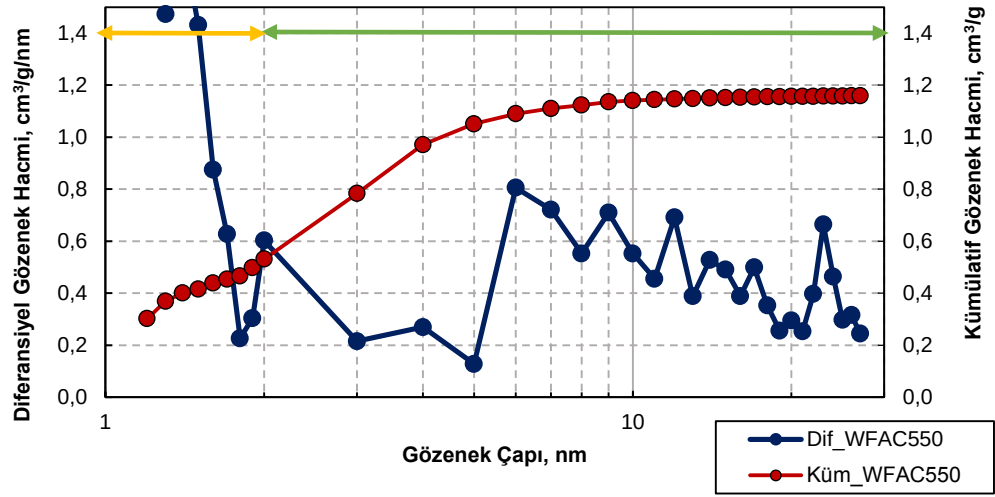


Şekil 4.8 WFAC450 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)

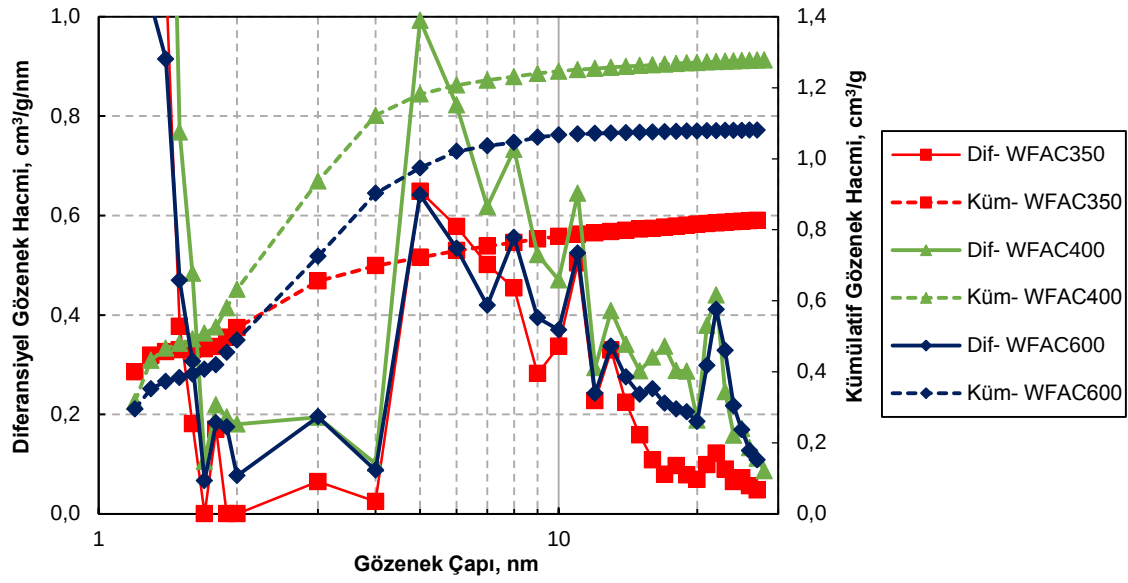
Şekil 4.29- 4.32’de görüldüğü üzere 2-30 nm mezogözenek aralığında diferansiyel gözenek hacim verileri benzerlik göstermektedir. Bu durumda WFAC400-600 örneklerinin mezogözenek yoğunluğunun yaklaşık olması beklenmektedir. Fakat net bir yorum yapabilmek için sayısal verilere bakmak gereklidir.



Şekil 4.9 WFAC500 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)



Şekil 4.10 WFAC550 için gözenek boyut dağılımı (NLDFT-ads)



Şekil 4.11 WFAC350, WFAC400 ve WFAC600 için gözenek boyut dağılımı (NLDT-ads)

Şekil 4.23, 4.33 ve Çizelge 4.1 birlikte incelendiğinde WFAC400 örneğinin en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmine sahip olduğu sonucu desteklenmektedir. En yüksek yüzey alanlarına sahip WFAC400 ve WFAC450 karşılaştırıldığında (Çizelge 4.1) en yüksek yüzey alanına sahip WFAC400 örneğinin mikrogözenek hacminin WFAC450'ninkinden yüksek olduğu, WFAC450'nin mezogözenek hacminin ise WFAC400'ünkünden yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, mezogözenek hacim miktarları arasında çok fark olmadığı sürece mikrogözeneklilik miktarının yüzey alanını olumlu etkilediğini göstermektedir. Önceki bölümlerde WDAC1 örneği için yapılan “WDAC1 için BET yüzey alanının diğerlerine göre düşük olması mikrogözenek hacmi yüksek olmasına rağmen mikrogözenek sayısının düşük olmasından kaynaklı olabilir. WDAC2 örneği için ise mezogözeneklilik hacmiyle birlikte mezogözenek sayısının fazla olmasından dolayı yüzey alanının yüksek çıkması muhtemeldir. Bu sebeple mezogözenekliliğin yüzey alanını arttırdığı şeklinde yorumlanması için yeterli bilgi mevcut değildir. Çünkü her zaman için bu yorum geçerli olmayabilir.” savının her zaman için geçerli olmama durumu WFAC400 ve WFAC450 örneğinde görülmektedir.

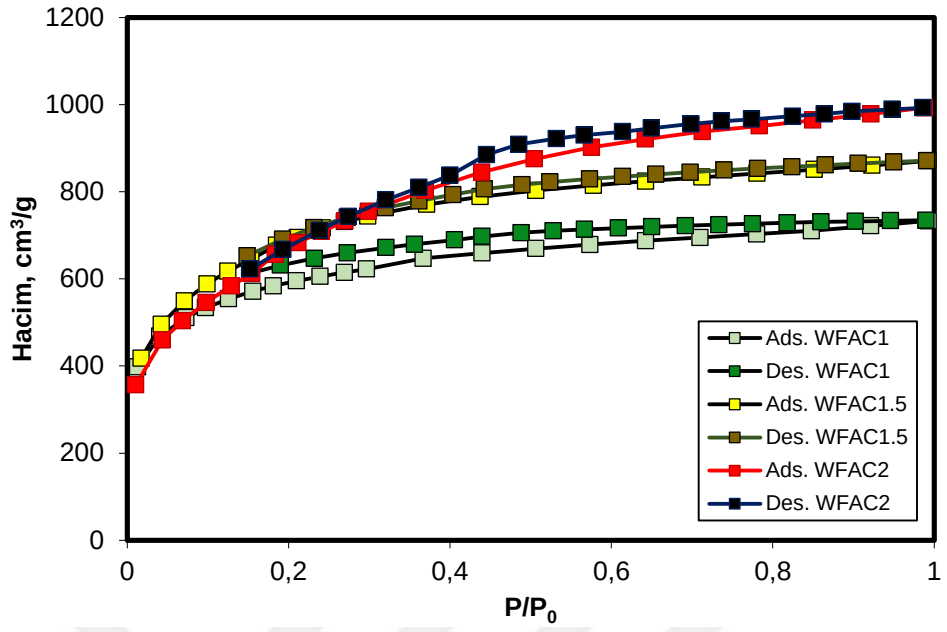
Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklardaki WFAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m ² /g	V _{mikro} , cm ³ /g	V _{mezo} , cm ³ /g	*V _{toplam} , cm ³ /g	V _{mikro} , %	V _{mezo} , %
WFAC350	1488	0.5239	0.3569	0.8808	59.48	40.52
WFAC400	2358	0.6321	0.7159	1.3480	46.89	53.11
WFAC450	2197	0.5652	0.7348	1.3000	43.48	56.52
WFAC500	2122	0.5322	0.7158	1.2480	42.64	57.36
WFAC550	2066	0.5307	0.6843	1.2150	43.68	56.32
WFAC600	1923	0.4888	0.6442	1.1330	43.14	56.86

* V_{toplam}: P/P₀=0.99'daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

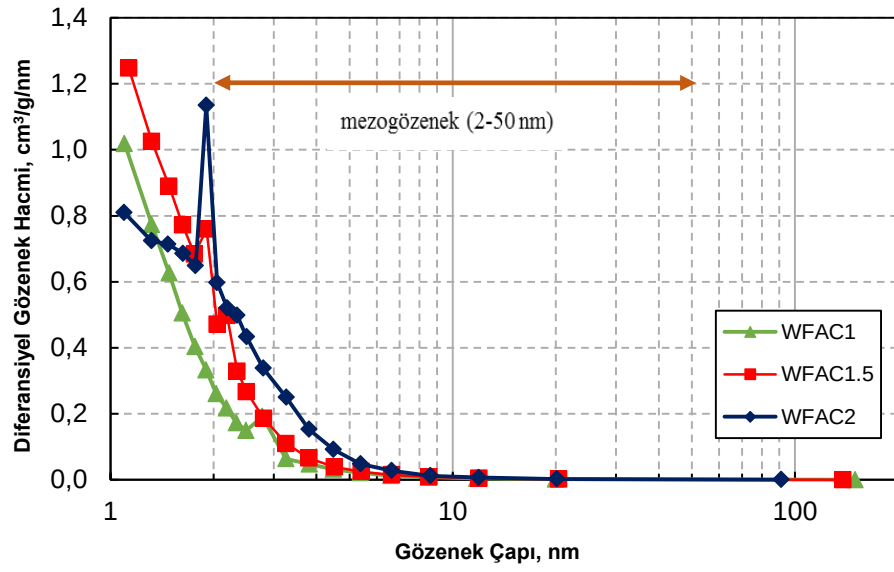
4.1.3.3 WFAC için emdirme oranı parametresinin incelenmesi

Sabit ısıtma işlem sıcaklığında (400 °C) ve farklı emdirme oranlarında aktivasyon işlemi uygulanan WFAC örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek-boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 4.34'te görüldüğü üzere bütün örneklerde olmasına rağmen özellikle WFAC2 örneği belirgin bir histeresis göstermektedir. Her üç örnek için de mezogözenekli yapının baskın olduğu söylenebilir.

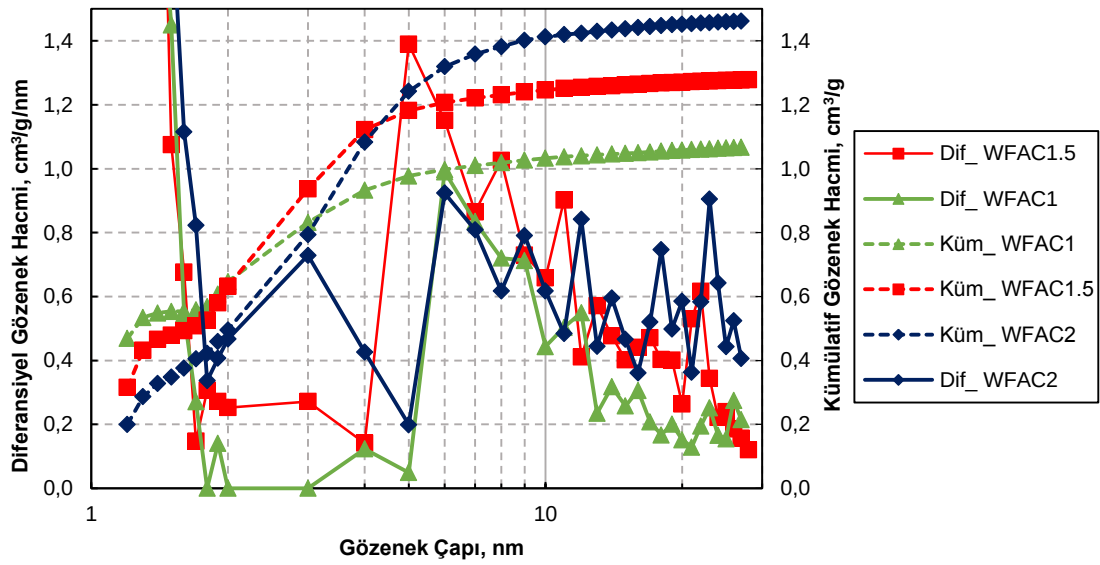


Şekil 4.12 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

BJH yöntemine göre verilerden elde edilen grafiklerde, mezogözenek aralığına bakıldığında (Şekil 4.35) örnekler arasında çok farklılık olmasa bile toplam mezogözenek hacimlerini $WFAC2 > WFAC1.5 > WFAC1$ şeklinde sıralamak mümkündür. Şekil 4.36'daki grafikler (NLDFT yöntemiyle elde edilen) de kümülatif gözenek hacmi bakımından yukarıdaki sıralamayla aynıdır. Bu durum toplam gözenek hacminin çoğunun mezogözenek hacimlerinden oluştuğunu ve mezogözenek oranının fazla olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.13 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)



Şekil 4.14 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait gözenek boyut dağılımları (NLDT-ads)

Çizelge 4.2’da WFAC2’nin mezogözenek hacminin diğer örneklerle göre oldukça yüksek olduğunu, mikrogözenek hacminin düşük olmasına rağmen yüzey alanını çok etkilemediğini göstermektedir.

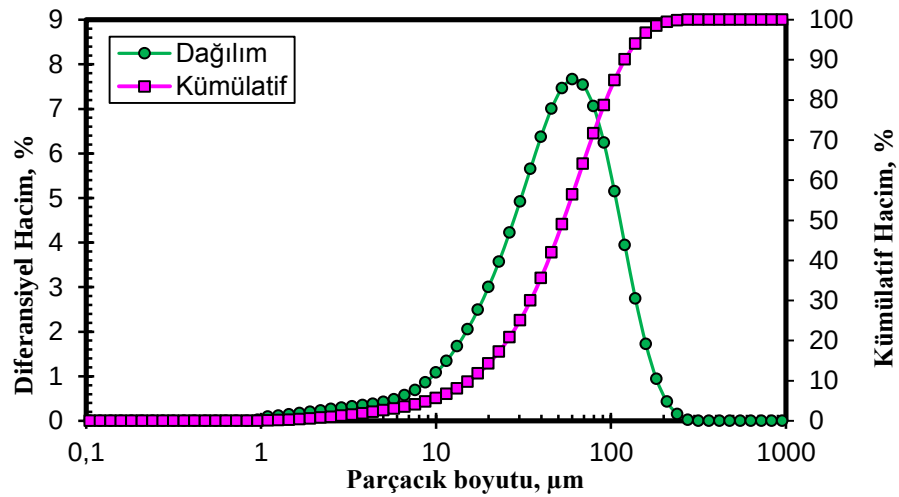
Çizelge 4.2 Farklı emdirme oranlarındaki WFAC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m^2/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	$*V_{toplam}$, cm^3/g	V_{mikro} , %	V_{mezo} , %
WFAC1	1955	0.6468	0.4872	1.1340	57.04	42.96
WFAC1.5	2358	0.6321	0.7159	1.3480	46.89	53.11
WFAC2	2388	0.4955	1.0395	1.5350	32.28	67.72

* V_{toplam} : $P/P_0 = 0.99$ ’daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

4.1.4 Parçacık boyut analizi

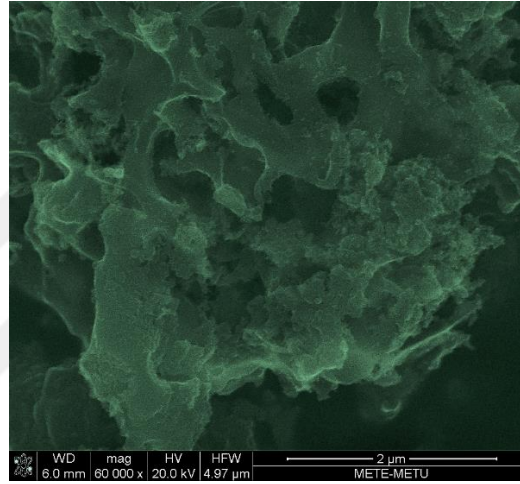
Şekil 4.37, WDAC örneğinin mükemmel parçacık boyut dağılımına sahip olduğunu gösterir. Örneğin % 10’nun parçacık boyutunun 15.48 (d_{10}) μm ’nin altında olduğu gözlenmektedir. Parçacıkların % 50 ve % 90’nın 53.53 (d_{50}) ve 120.01 (d_{90}) μm ’nin altında olduğu şekilden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15 Isıl işlem sıcaklığı 500 °C ve emdirme oranı 1:1.5 olacak şekilde toplu üretilen aktif karbon örneğinin (WDAC) parçacık boyut analizi

4.1.5 SEM analizi

Şekil 4.16'de ısıtıl işlem sıcaklığı 500 °C ve emdirme oranı 1:1.5 olacak şekilde toplu üretilen aktif karbon örneğinin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyin oldukça gözenekli yapıya sahip olduğu ve bu gözeneklerin büyük gözeneklerin yanı sıra büyük oyuk, yarık ve çatlaklardan oluştuğu değerlendirilmiştir. Ayrıca görüntü dikkatlice incelendiğinde gözenek açıklıklarının da mevcut olduğu söylenebilir. Ancak, SEM cihazının ayırma gücü hassasiyetinin düşük olmasından dolayı net olarak gözlemlenememektedir.



Şekil 4.16 Isıl işlem sıcaklığı 500 °C ve emdirme oranı 1:1.5 olacak şekilde toplu üretilen aktif karbon örneğinin (WDAC) SEM görüntüsü

4.2 Katkısız Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi

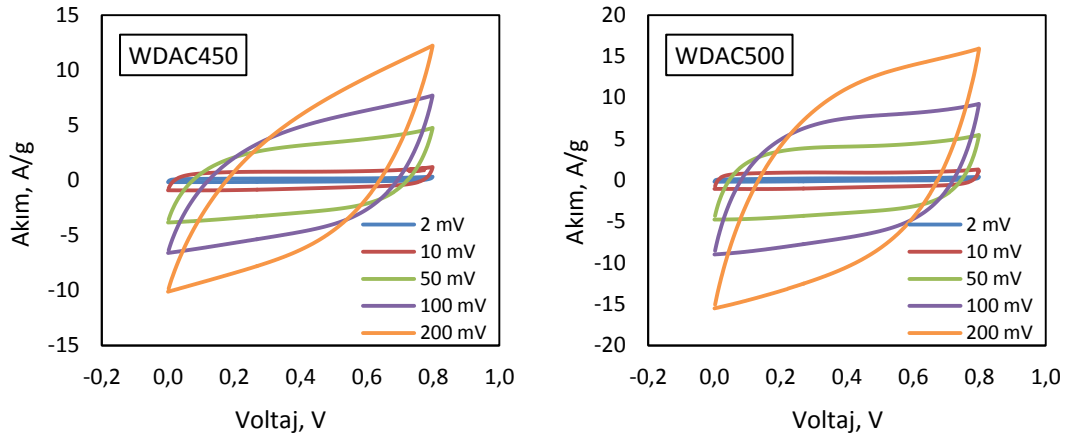
Atık kumaşlardan üretilen aktif karbonların üretiminde parametre olarak ısıtıl işlem sıcaklığı ve emdirme oranının belirlenmesi için özellikle süperkapasitör performans testlerinden yararlanılmaktadır. Fakat WFAC örneklerinden süperkapasitör hazırlanması aşamasında yaşanan problemler (fiber yapısından dolayı püskürtme tabancasında yaşanan tıkanmalar, elektrotların homojen kaplanamaması, analizlerde sonuç vermeme) nedeniyle çalışmalara WDAC örnekleri ile devam edilmiştir.

4.2.1 WDAC için sıcaklık parametresinin incelenmesi

Atık kot kumaşından üretilen aktif karbonların üretiminde parametre olarak ısı işlem sıcaklığının belirlenmesinde süperkapasitör performans testleri yapılmıştır. Daha önceki bölümlerde karakterizasyonu yapılan ve görece yüksek yüzey alanlarına sahip WDAC450 ($1688 \text{ m}^2/\text{g}$), WDAC500 ($1648 \text{ m}^2/\text{g}$) ve WDAC550 ($1691 \text{ m}^2/\text{g}$) için özellikle önemli olan GCD analizi yapılmıştır. CV ve EIS analizleri ise sadece WDAC450 ($1688 \text{ m}^2/\text{g}$) ve WDAC500 ($1648 \text{ m}^2/\text{g}$) için yapılmıştır. Örnekler iki farklı elektrolitte ($1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve 6 M KOH) ayrı ayrı analiz edilerek elektrolit etkisi de incelenmiştir.

4.2.1.1 H_2SO_4 elektrolitinde yapılan analizler

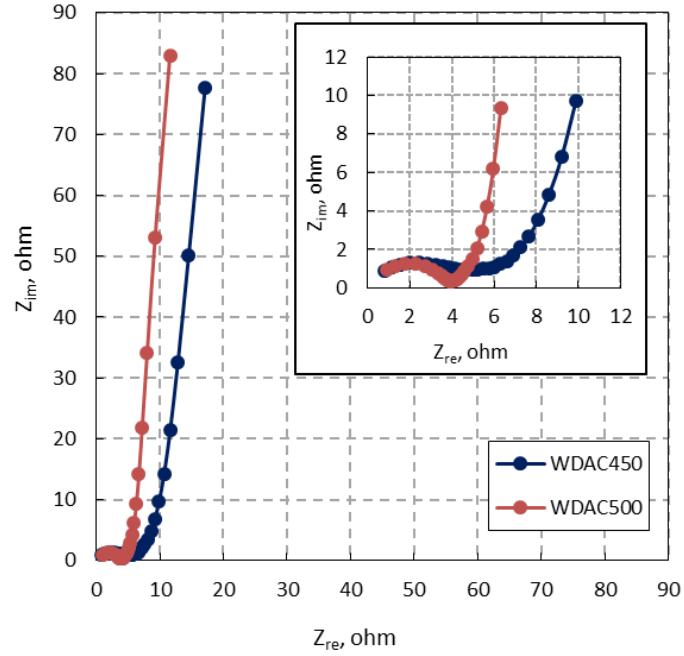
H_2SO_4 elektrolitiyle hazırlanan WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait Şekil 4.38'teki CV eğrileri incelendiğinde $0-0.8 \text{ V}$ aralığında WDAC450'nin akım yoğunluğu daha fazladır. Her iki örneğe ait CV eğrileri şekil karakteristiği açısından ideal olan EDLC'lerde görülen dikdörtgenimsi bir eğriye sahip olmasa da birbirine benzerdir.



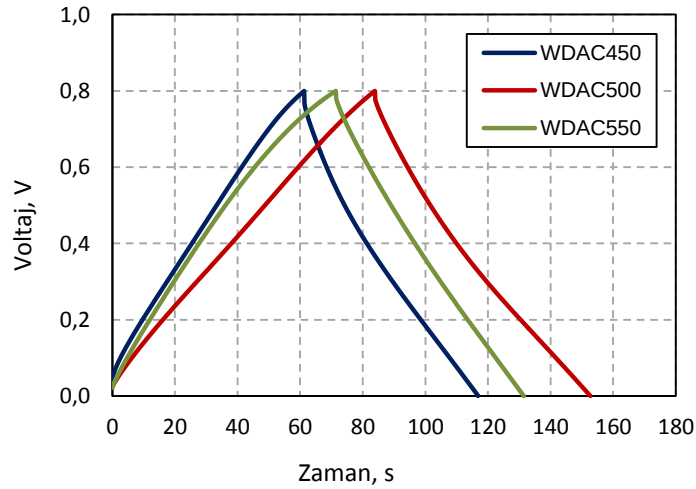
Şekil 4.17 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait CV eğrileri ($1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektroliti)

Daha önceki bölümlerde ayrıntılı anlatılan ve farklı direnç kaynaklarının elektrotların iletkenliği üzerine etkisinin anlatıldığı Nyquist eğrisi Şekil 4.39'da verilmiştir. Özellikle yük aktarım direncinin önemli bir göstergesi olan grafikte de yaklaşıtırlarak gösterilen yarım dairelerin çapı yaklaşık olarak x eksenine yaklaştığı Z_{re} değeri baz alınarak

değerlendirilmektedir. WDAC500 elektrodunun diğer elektroda göre daha az yük aktarım direncine sahip olmasından dolayı daha iletken olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait Nyquist grafiği (1 M H_2SO_4 elektroliti)



Şekil 4.19 WDAC450, WDAC500 ve WDAC550 elektrotlarına ait GCD eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti)

Elektrik depolama kapasitesinin ölçüsü olan kapasitans ölçümleri GCD analizinden elde edilerek hazırlandığı için süperkapasitör performans testlerinde oldukça önemli bir

analizdir. Şekil 4.40'taki grafikten okunan deşarj süresinden (Δt) Eşitlik 2.6'dan yapılan hesaplamaya göre elde edilen spesifik kapasitans değerleri (C_s) Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Kapasitans değeri elektrottaki aktif maddenin kütlesine göre her örnek için ayrı hesaplandığından spesifik kapasitans olarak adlandırılmakta ve aktif madde miktarına bağlı olarak değişmektedir.

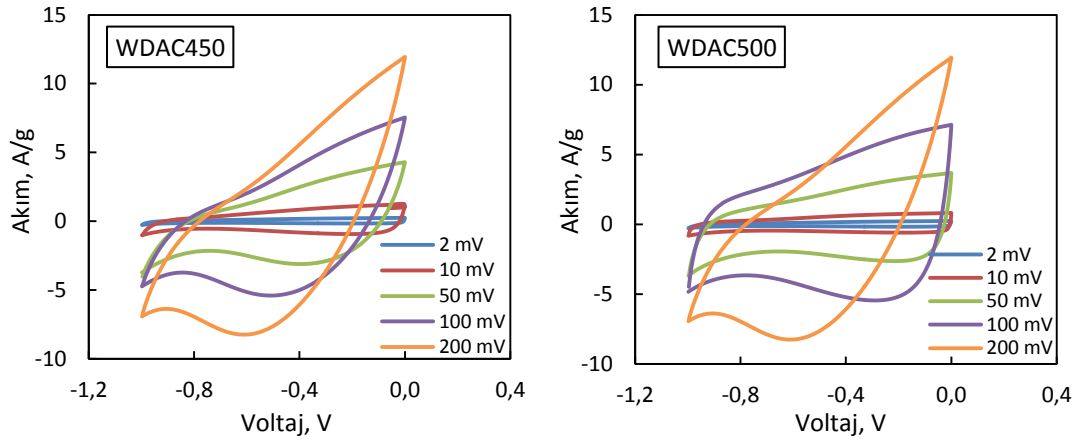
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklardaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Numune	S_{BET}	H ₂ SO ₄	
	m ² /g	Δt , s	C_s , F/g
WDAC450	1688	55.57	139
WDAC500	1648	68.79	172
WDAC550	1691	60.01	150

Çizelge 4.3 incelendiğinde H₂SO₄ elektroliti için en yüksek spesifik kapasitans değerine WDAC500 sahiptir. WDAC550'nin yüzey alanı yüksek olmasına rağmen kapasitans değeri çok yüksek değildir. Hatta yüzey alanı küçük olan WDAC500 örneğinin kapasitans değeri daha yüksek çıkmıştır. Bu sebeple yüzey alanı kapasitans değerlerini öngörmede tek başına bir parametre olmayıp gözenek boyutlarının da oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Önceki bölümlerde Çizelge 4.3'te de verildiği gibi WDAC450, WDAC500 ve WDAC550 örneklerinin mezogözenek hacimleri sırasıyla; 0.5515, 0.6167 ve 0.5949 cm³/g'dır. En fazla mezogözenek hacmine sahip WDAC500, gerilim uygulandığında gözenek boyutu bakımından iyonların geçişine kolaylık sağladığından elektriksel akım oluşarak daha fazla elektriğin depolanmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca WDAC500 elektrodunun daha az yük aktarım direncine sahip olması da bu durumla ilişkilidir.

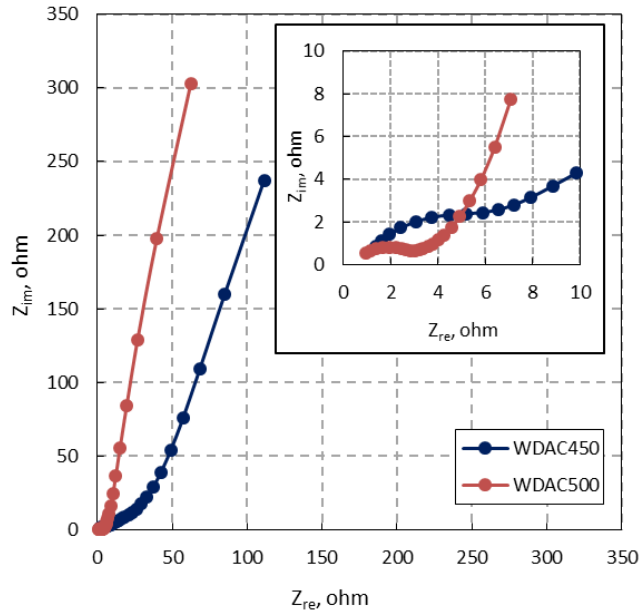
4.2.1.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler

6 M KOH elektrolitinde hazırlanan WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait CV eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.41) CV eğrilerini şekil karakteristiği birbirine benzememekle birlikte ideal değildir.



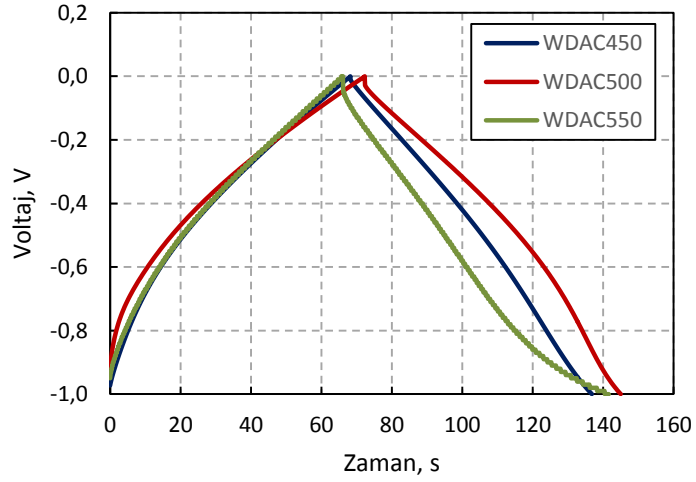
Şekil 4.20 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)

Şekil 4.42'deki Nyquist eğrileri incelendiğinde, WDAC450 örneğinin nerdeyse hiç yarım daire göstermeden oldukça yatay şekilde yüksek direnç değerlerine çıktığı görülmektedir. KOH elektrolitinde göze çarpan bu durumun süperkapasitör hazırlama aşamasında yapılabilecek deneysel bir hatadan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. WDAC500 örneğinin direnci ise H_2SO_4 elektrolitinde de olduğu gibi daha düşük çıkmıştır.



Şekil 4.21 WDAC450 ve WDAC500 elektrotlarına ait Nyquist grafiği (6 M KOH elektroliti)

Şekil 4.43'teki GCD eğrileri ideal bir süperkapasitörün sahip olması gerektiği simetrik üçgen şekline çok fazla sahip değildir. Deşarj süreleri birbirine çok yakın olduğundan Çizelge 4.4'deki sonuçların da yaklaşık çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.22 WDAC450, WDAC500 ve WDAC550 elektrotlarına ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklardaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	KOH	
		Δt , s	C_s , F/g
WDAC450	1688	68.57	135
WDAC500	1648	72.66	145
WDAC550	1691	75.54	151

KOH elektroliti için yapılan GCD analizinde spesifik kapasitans sonuçları birbirine yakın olmakla birlikte WDAC550 örneği için daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.4). Bazı bir elektrolit kullanıldığında sonuç asidik elektrolite göre daha farklı olmuştur.

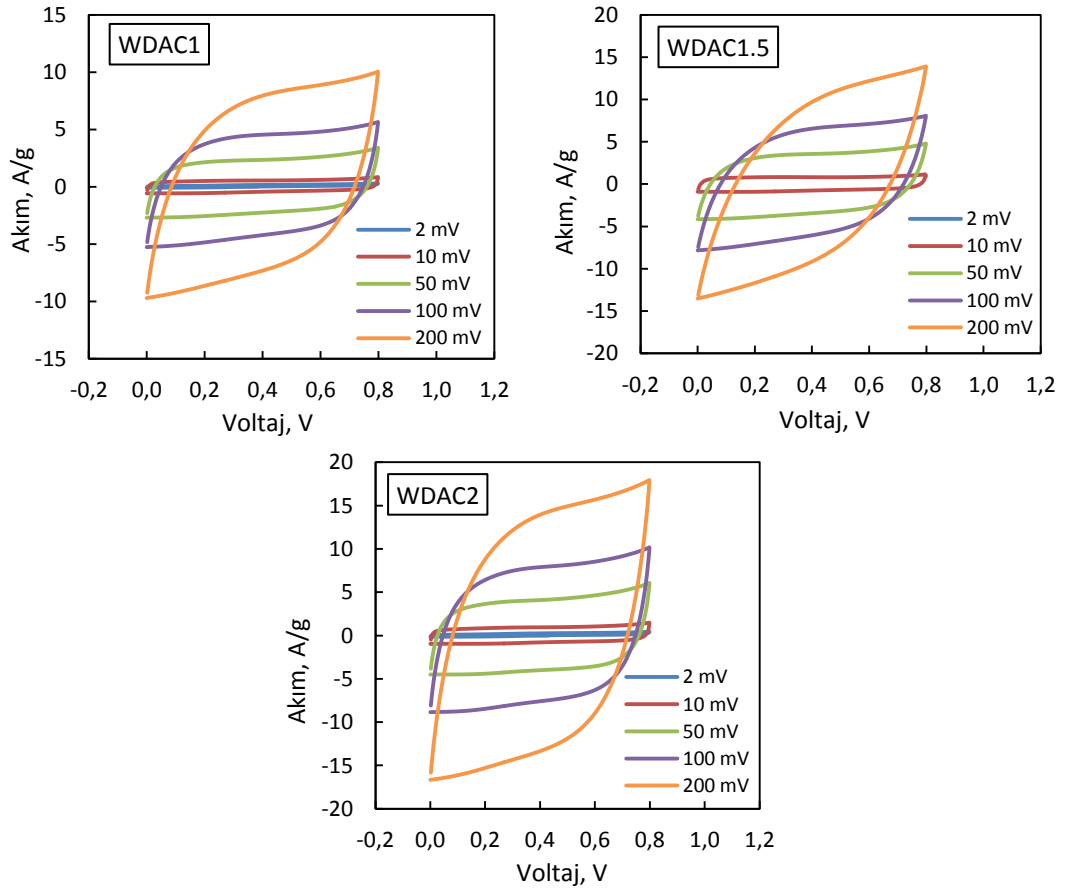
Genel olarak her iki elektrolit için sonuçlar incelendiğinde en az direnci ve en iyi performansı gösteren elektrodun WDAC500 örneğine ait olduğu belirlenmiş ve toplu üretim için ısıtma sıcaklığının 500 °C olmasına karar verilmiştir.

4.2.2 WDAC için emdirme oranı parametresinin incelenmesi

Isıl işlem sıcaklığı 500 °C’de sabit tutulan WDAC üretiminde bir diğer parametre olan aktivasyon kimyasalının emdirme oranının belirlenmesi için WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına süperkapasitör performans testleri yapılmıştır.

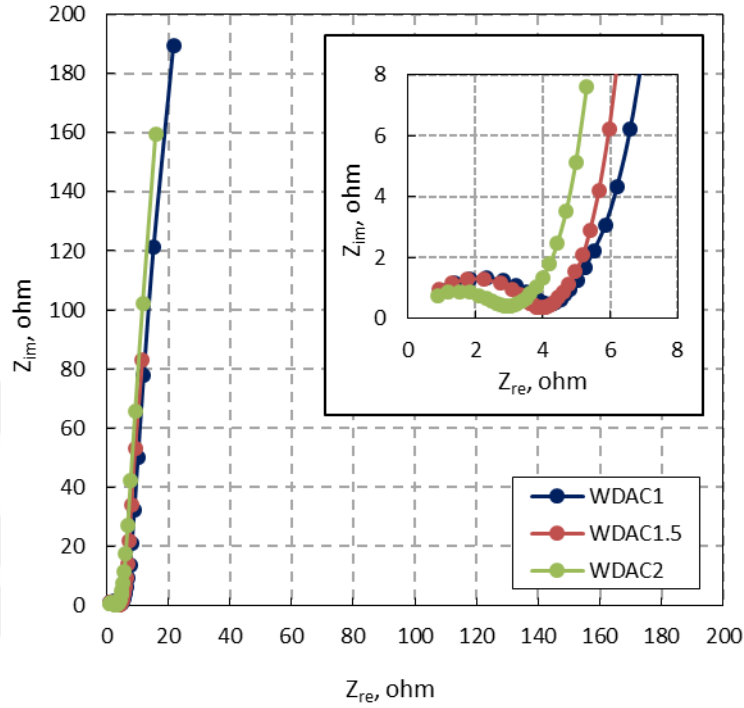
4.2.2.1 H₂SO₄ elektrolitinde yapılan analizler

Şekil 4.44’teki CV eğrileri incelendiğinde, WDAC1.5 elektrodunun en yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu fakat şekil karakteristiğinin diğerleriyle karşılaştırıldığında idealden daha uzak olduğu görülmektedir. WDAC2 ise daha ideal bir CV eğrisine sahip olup EDLC’lerde oldukça sık görülmektedir.

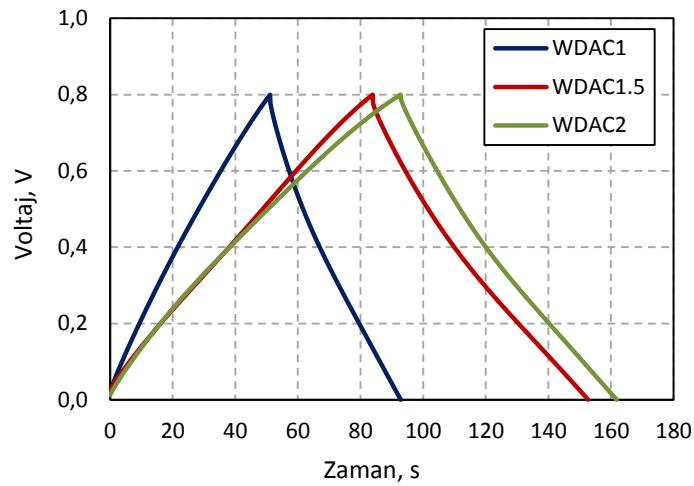


Şekil 4.23 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait CV eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Nyquist eğrilerinde WDAC2 elektrodunun oldukça az yük aktarım direncine sahip olduğu WDAC1 elektrodunun ise en yüksek direnç değerlerine ulaştığı Şekil 4.45'te görülmektedir.



Şekil 4.24 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait Nyquist eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti)



Şekil 4.25 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait GCD eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti)

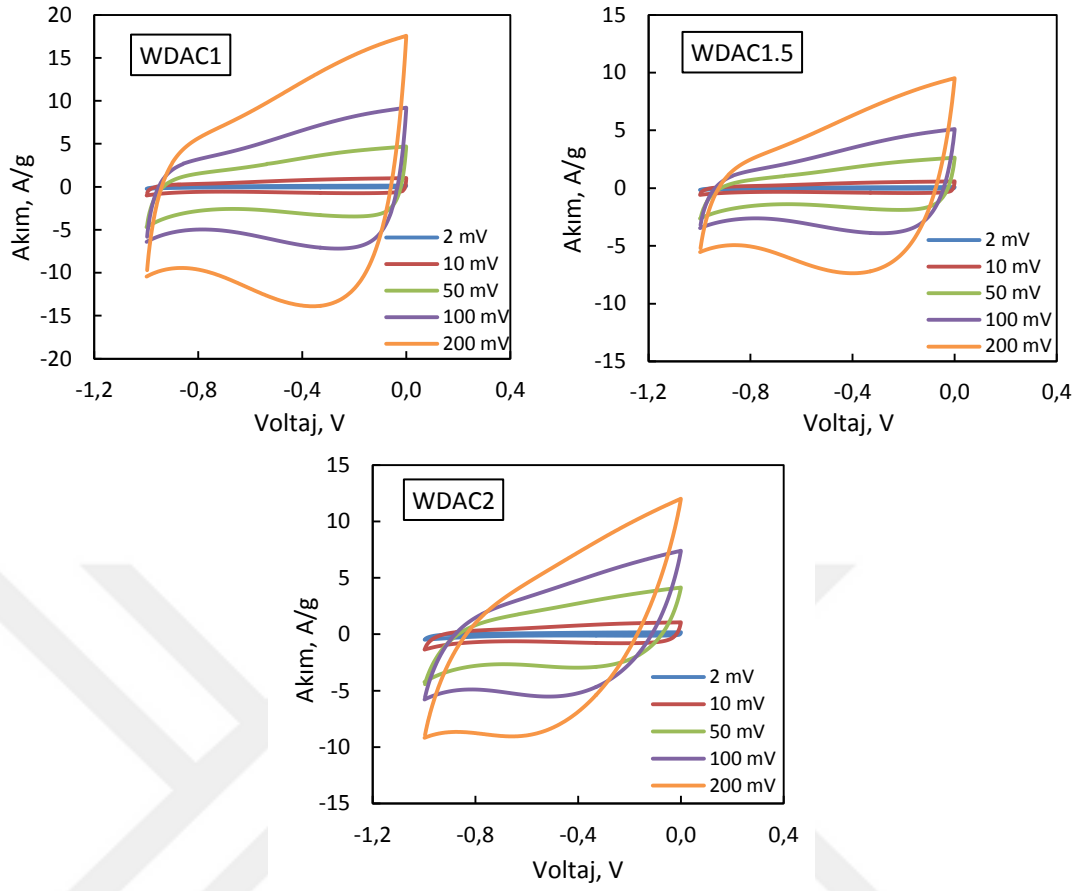
Şekil 4.46’da GCD eğrileri incelendiğinde, özellikle WDAC1 örneğinin dar bir üçgen oluşturmamasından dolayı deşarj süresinin ve buna bağlı olarak spesifik kapasitans değerinin düşük çıkacağı Çizelge 4.5’da doğrulanmaktadır. Yüzey alanları arasında çok fark olmasına rağmen WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarının spesifik kapasitansları nerdeyse birbiriyle aynı değerdedir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

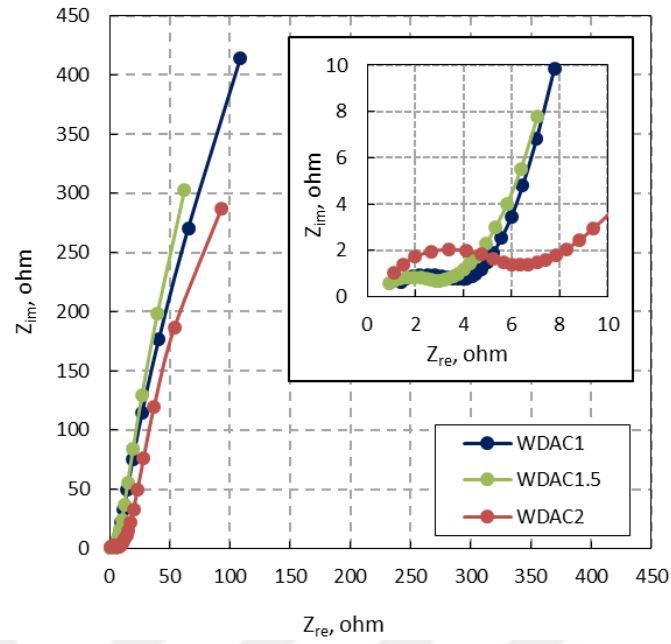
Numune	S _{BET} , m ² /g	H ₂ SO ₄	
		Δt, s	C _s , F/g
WDAC1	1462	41.72	104
WDAC1.5	1648	68.79	172
WDAC2	1751	69.03	173

4.2.2.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler

Elektrolit değiştirilerek 6 M KOH kullanılan, 500 °C sabit sıcaklıkta fakat farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerine ait elektrotların CV eğrileri incelendiğinde, WDAC1 ve WDAC1.5 şekil karakteristikleri birbirine benzer olmasına rağmen WDAC2’den bağımsız olduğu fakat en yüksek akım değerlerinin yaklaşık olarak birbiri ile aynı olduğu göze çarpmaktadır.

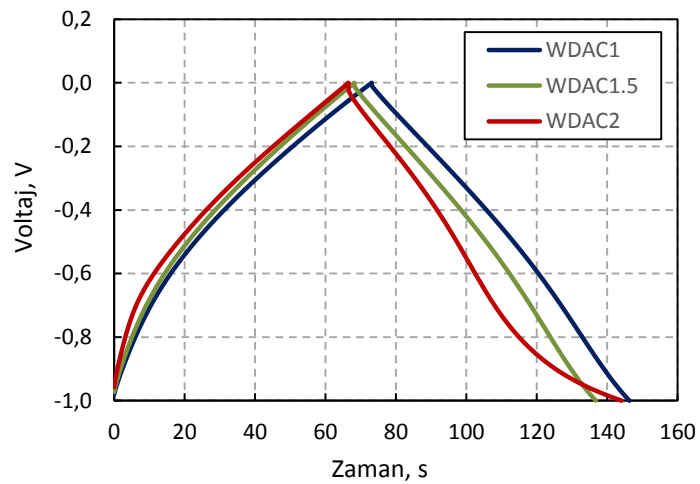


Şekil 4.26 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)



Şekil 4.27 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)

Şekil 4.48'deki WDAC2 örneğine ait Nyquist eğrisi yayvan bir daireye sahip fakat en yüksek direnç değerine WDAC1 örneğinin, en düşük değere ise WDAC1.5 örneğinin sahip olduğu görülmektedir. WDAC2 örneğindeki bu farklı durum Şekil 4.49'daki GCD eğrisinde de görülmektedir.



Şekil 4.28 WDAC1, WDAC1.5 ve WDAC2 elektrotlarına ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

WDAC2 örneğine ait üçgenin deşarj prosesinin sonunda deşarj süresinin beklenenden uzun olması normal bir durum olmayıp elektrolitle elektrodun gözenekleri arasındaki etkileşimin uzun sürmesinden kaynaklı olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Çizelge 4.6'da WDAC2 için deşarj süresi uzun olmasına rağmen Şekil 4.49'daki eğriyle birlikte yorumlandığında spesifik kapasitans değerinin gerçeği çok yansıtmadığı ve Şekil 4.48'de de görünen aktarım direncinin anormal değerlerde olması WDAC2 örneği aslında iyi performans sergilememiştir. WDAC1 ve WDAC1.5 elektrotları ise neredeyse birbirine yakın değerlerdedir.

Çizelge 4.6 Farklı emdirme oranlarındaki WDAC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	KOH	
		Δt , s	C_s , F/g
WDAC1	1462	73.72	146
WDAC1.5	1648	72.66	145
WDAC2	1751	77.60	155

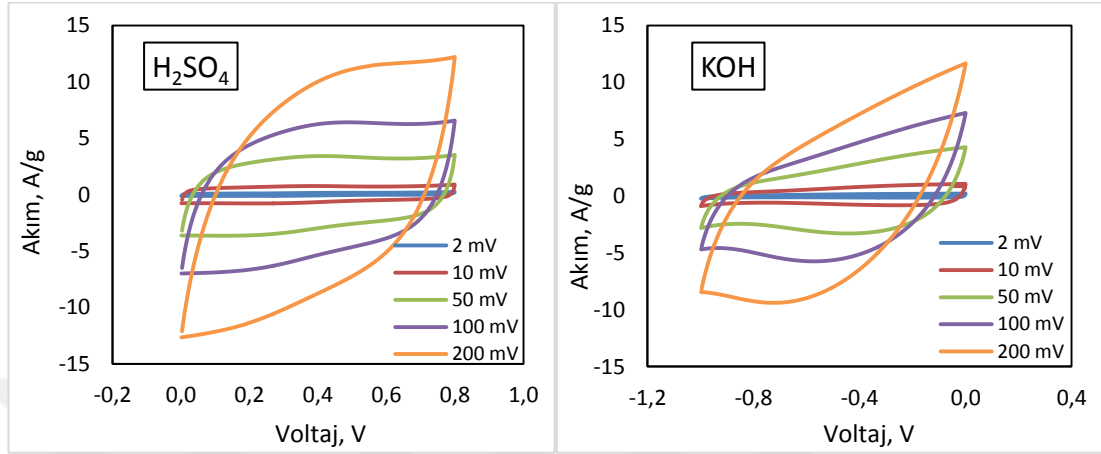
Özetle her iki elektrolit için alınan sonuçlar incelendiğinde; aktivasyon kimyasalının emdirme oranı (AC:ZnCl₂), 1:1.5 olarak belirlenmiştir.

4.2.3 Toplu üretilen katkısız WDAC için elektrolit etkisinin incelenmesi

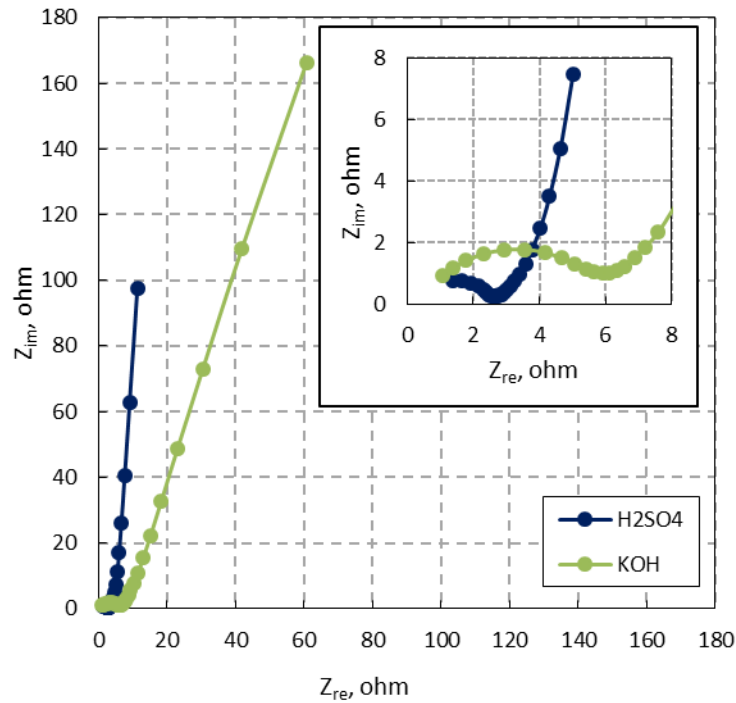
Daha önceki bölümlerde aktif karbon toplu üretimi için parametre değerleri; ısıtma işlem sıcaklığı 500 °C ve emdirme oranı 1:1.5 olacak şekilde belirlenmişti. Bu parametrelere göre toplu aktif karbon üretimi yapılmış ve toplu üretilen katkısız WDAC örneğinin katkılama yapılmadan önce süperkapasitör performans değerleri iki farklı elektrolit (1 M H₂SO₄ ve 6 M KOH) için karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.50'de katkısız aynı WDAC örneğinin farklı elektrolitlerde hazırlanan süperkapasitör performanslarının CV eğrilerinde oldukça farklı olduğu görülmekle birlikte H₂SO₄ ile hazırlanan SC için daha ideale yakın bir eğri görülmektedir.

Şekil 4.51'deki yarım daire çaplarına ve en yüksek direnç değerlerine bakıldığında KOH elektrolitiyle hazırlanan SC'de oldukça fazla direnç oluştuğu ve bu durumun iletkenliği olumsuz etkileyeceği söylenebilir.

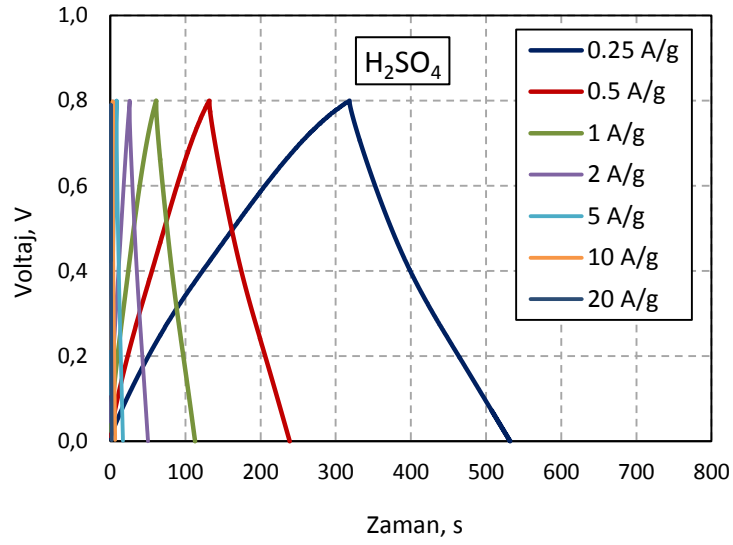


Şekil 4.29 Toplu üretilen katkısız WDAC için elektrolit etkisinin CV eğrilerinde incelenmesi (1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH elektroliti)

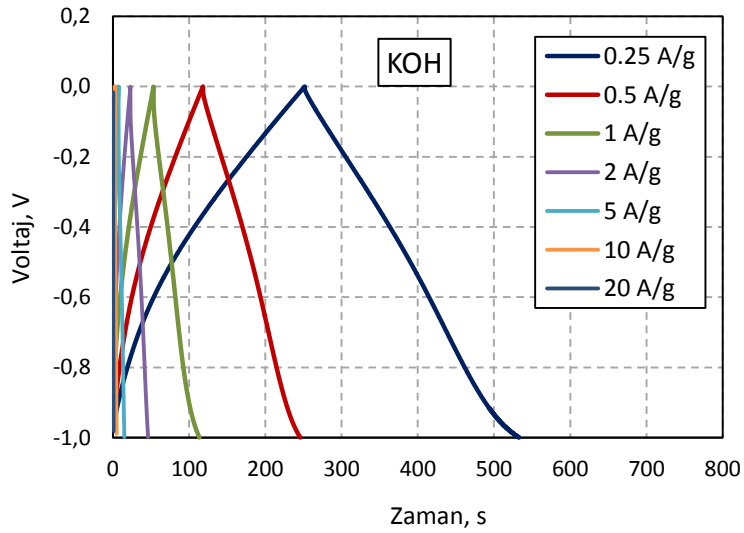


Şekil 4.30 Toplu üretilen katkısız WDAC için elektrolit etkisinin Nyquist eğrilerinde incelenmesi (1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH elektroliti)

Şekil 4.52 ve 4.53; farklı akım yoğunluğundaki GCD ölçümlerini içermektedir. 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen veriler Çizelge 4.11’de verilmiştir.



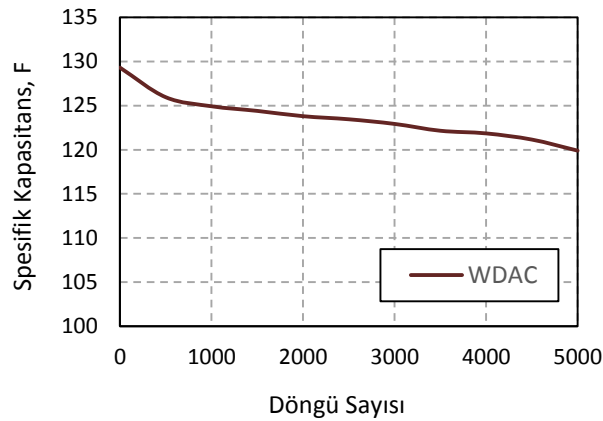
Şekil 4.31 Toplu üretilen katkısız WDAC için farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)



Şekil 4.32 Toplu üretilen katkısız WDAC için farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

Çizelge 4.7 incelendiğinde H_2SO_4 elektrolitinden hazırlanan SC'nin kapasitansı KOH'a göre daha yüksek olmakla birlikte neredeyse birbirine yakındır. Parametre belirlenirken yapılan önceki çalışmalardan elde edilen SC kapasitansları (örneğin 1 M H_2SO_4 elektroliti için $WDAC_{500}=WDAC_{1.5}=172$ F/g) daha yüksek iken aynı koşullarda toplu üretilen WDAC örneğinin SC performansı (1 M H_2SO_4 elektroliti için 129 F/g) düşüş göstermiştir. Bu durum madde miktarındaki artıştan dolayı aktivasyonun homojen ve etkin gerçekleşmemesinden kaynaklanıyor olabilir.

Isıl işlem sıcaklığı $500\text{ }^{\circ}C$ ve $AC:ZnCl_2$ emdirme oranı 1:1.5 olan koşullarda toplu üretilen WDAC örneğinin Şekil 4.33'teki döngüsel kararlılık grafiği incelendiğinde, 5000 kere şarj-deşarj edilen elektrodun spesifik kapasitansındaki düşüş % 6.98 olarak ölçülmüştür. Başka bir deyişle, WDAC örneğinin 5000 döngüdeki kararlılığı % 93.02'dir. Literatürde yapılan çalışmalardaki döngüsel kararlılık değerlerine bakıldığında; Zeng vd 2019, % 95.5/5000; Hua vd 2019, % 81.4/10000; Wan vd 2018, % 87.7/5000; Zhi vd 2018, % 90/3000; Cordero-Lanzac vd 2018, % 90/5000; Viyajakumar vd 2018 % 87/10000 sonuçları bulunmuş olup tez çalışmasındaki döngüsel kararlılığın yüksek olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.33 Toplu üretilen aktif arbon örneğinin 1 M H_2SO_4 elektrolitindeki döngüsel kararlılık grafiği (ısııl işlem sıcaklığı $500\text{ }^{\circ}C$ ve $AC:ZnCl_2 = 1:1.5$ koşullarında üretilen WDAC örneği)

Çizelge 4.7 Toplu üretilen katkısız WDAC örneğinin farklı elektrolitlerdeki spesifik kapasitans değerleri

Numune	H ₂ SO ₄		KOH	
	$\Delta t, s$	Cs, F/g	$\Delta t, s$	Cs, F/g
Katkısız WDAC (toplu üretim)	51.72	129	60.15	120

Toplu üretilen WDAC örneklerine heteroatom katkılanması yapılacağı için performans karşılaştırması yaparken Çizelge 4.7’deki katkısız WDAC değerleri dikkate alınacaktır.

4.3 Kükürt (S) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri

4.3.1 Verim tayini

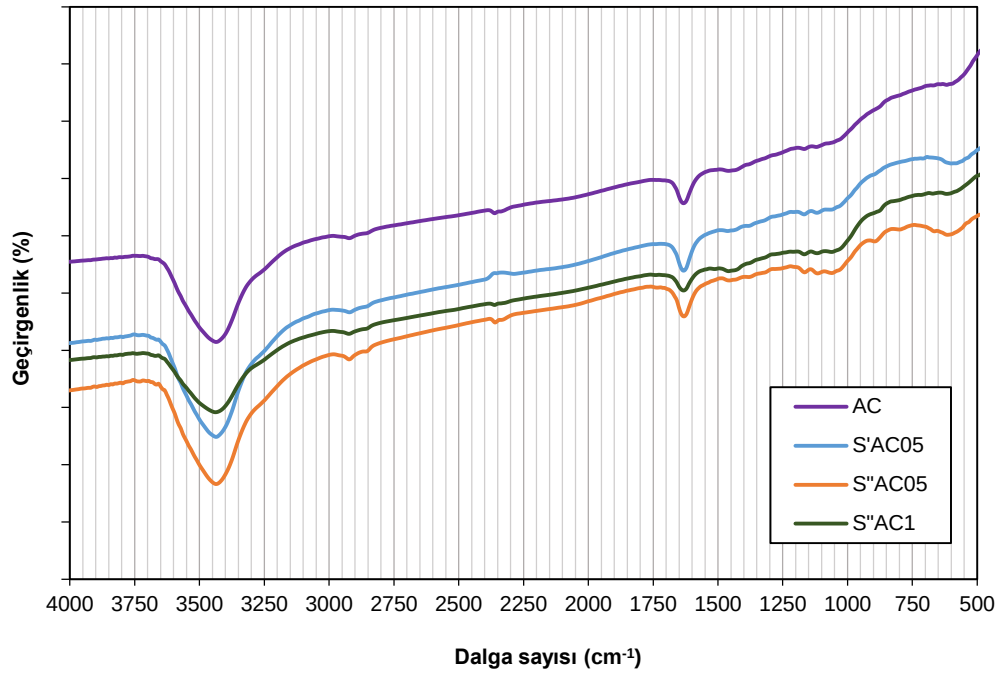
Kükürt katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimleri incelendiğinde; aynı emdirme oranında (1:0.5) katkılama yapılan S'AC05 ve S"AC05 örneklerinin üretim verimlerinin yaklaşık olduğu, 1:1 oranında katkılama yapılan S"AC1 örneğinin veriminin ise nispeten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Katkılama kimyasalı ve emdirme oranı parametreleri kükürt katkılanmış AC örneklerinin üretim verimini fazla etkilememiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 Kükürt katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimi

Numune	Başlangıç miktarı, g	Ürün miktarı, g	Verim, %
S'AC05	0.50	0.32	64.00
S"AC05	0.30	0.19	63.33
S"AC1	0.30	0.20	66.67

4.3.2 FTIR analizi

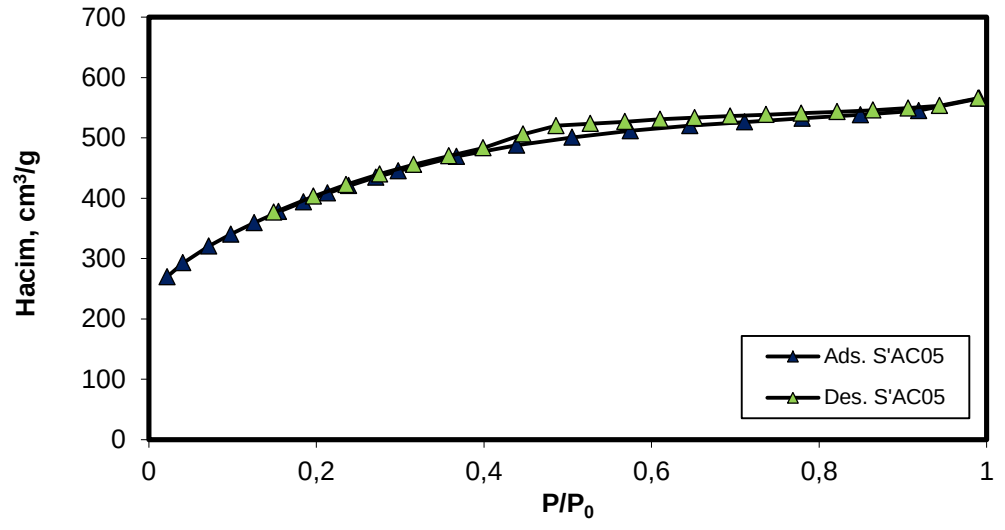
Katkısız WDAC ve kükürt katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.54’te verilmiştir. 3300-3650 cm⁻¹’de örneklerin hepsinde görülen geniş absorpsiyon bandı oksijen içerikli alkol, fenol ve absorplanmış sudan kaynaklı -OH gruplarının varlığını göstermektedir (Keyser ve Prinsloo 2007, El-Hendawy 2003). S’AC05 ve S”AC05 örneklerinde Bu geniş pikin şiddeti daha büyük olduğundan yapıdaki oksijen içerikli grupların diğerlerine göre fazla olduğunu göstermektedir.



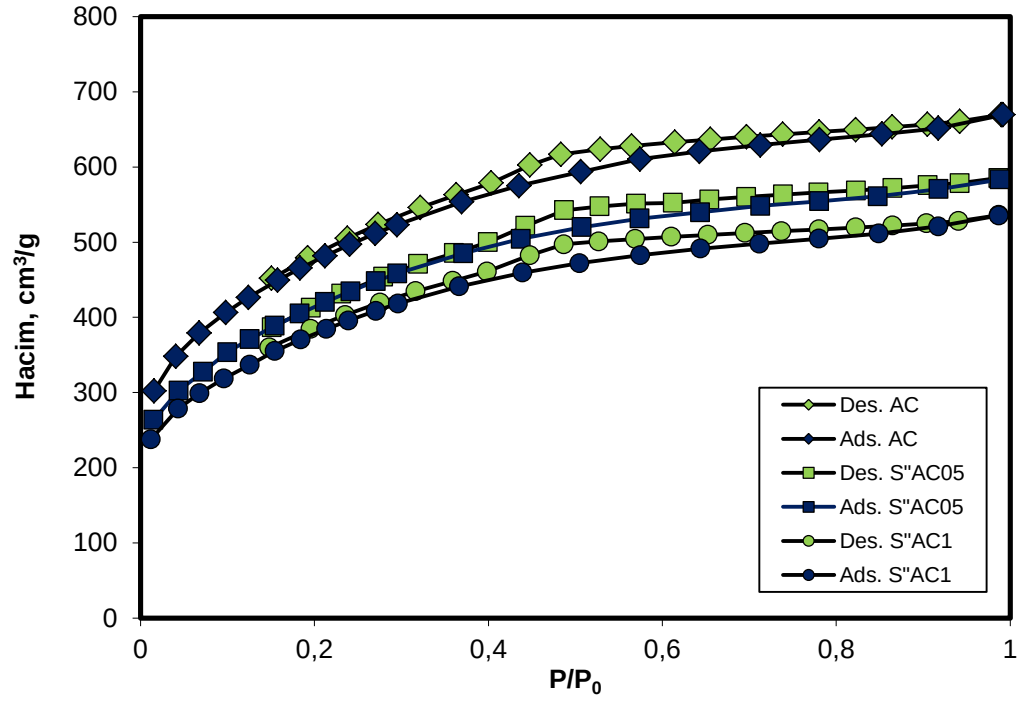
Şekil 4.34 Kükürt katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

4.3.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı

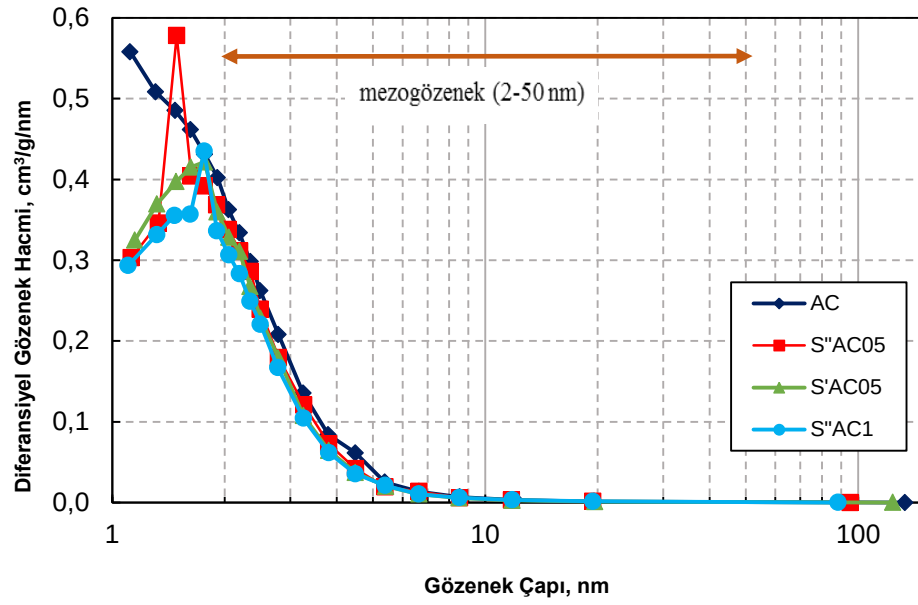
Farklı kimyasallardan farklı oranlarda kükürt katkılanan aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 4.55'te S'AC05 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi diğer izotermiyle karşılaştırıldığında ayrı olarak verilmiştir. Şekil 4.55 ve Şekil 4.56 kükürtlü örnekler için izotermi histerisis göstermesinden dolayı adsorpsiyon izotermi Tip IV'e uymaktadırlar. Bu örnekler için mezogözenek yoğunluğunun yüksek olması beklenmektedir. Şekil 4.56'ya bakıldığında toplu üretilen katkısız WDAC izotermi adsorpladığı gaz hacmi diğerlerinden daha yüksekken, kükürt katkılama oranı arttıkça adsorplanan gaz hacmi düşmüş ve buna bağlı olarak yüzey alanı da azalması beklenmektedir. S'AC05 örneği için de aynı durum geçerlidir.



Şekil 4.35 S'AC05 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin

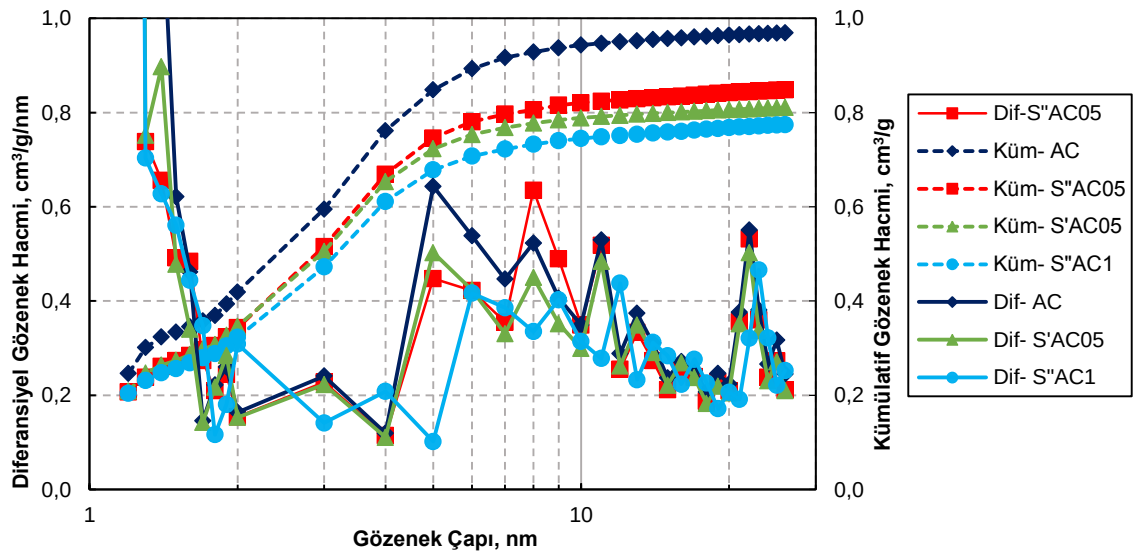


Şekil 4.36 Kükürt katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.37 Kükürt katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)

Hem BJH hem NLDFT yönteminden elde edilen diferansiyel gözenek hacim grafikleri birbirleriyle çakışmaktadır (Şekil 4.57- 4.58). Bu durum gözenek boyutu ve yapısının kükürt katkılanmasıyla pek değişikliğe uğramadığını göstermektedir. Kümülatif gözenek hacminin katkısız WDAC örneğinde daha yüksek olduğu, katkılı örneklerde de S''AC05 örneğinde yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.38 Kükürt katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads)

Çizelge 4.9 Kükürt katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m^2/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	$*V_{toplam}$, cm^3/g	V_{mikro} , %	V_{mezo} , %
WDAC	1648	0.4193	0.6167	1.0360	40.47	59.53
S'AC05	1400	0.3464	0.5287	0.8751	39.58	60.42
S'AC05	1445	0.3434	0.5590	0.9024	38.05	61.95
S"AC1	1316	0.3230	0.5052	0.8282	39.00	61.00

* V_{toplam} : $P/P_0=0.99$ 'daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

Katkılanan kükürt miktarı arttıkça BET yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin azaldığı Çizelge 4.9'ten yorumlanmaktadır. Katkılamayla birlikte toplam gözenek hacmi azalmasına rağmen hem katkılı hem de katkısız örneklerdeki mezogözenek ve mikrogözenek oranları fazla değişmemiştir.

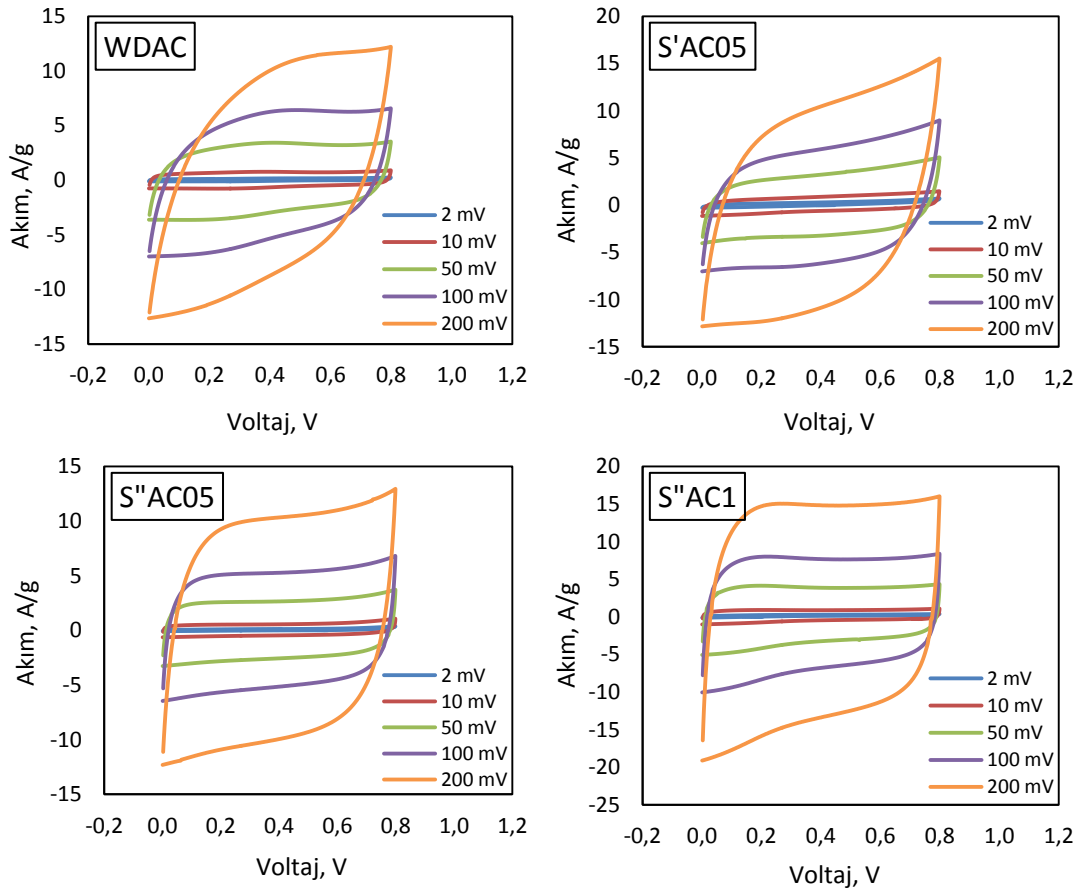
Aynı katkı oranında (0.5:1) farklı kükürtlü başlangıç maddelerinin kullanıldığı S'AC05 ve S'AC05 örneklerinin yüzey alanları ve gözenek hacim değerlerinin ise birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum katkılama aracının cinsinden çok katkılama oranının yüzey alanını etkilediğini göstermektedir.

4.4 Kükürt (S) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi

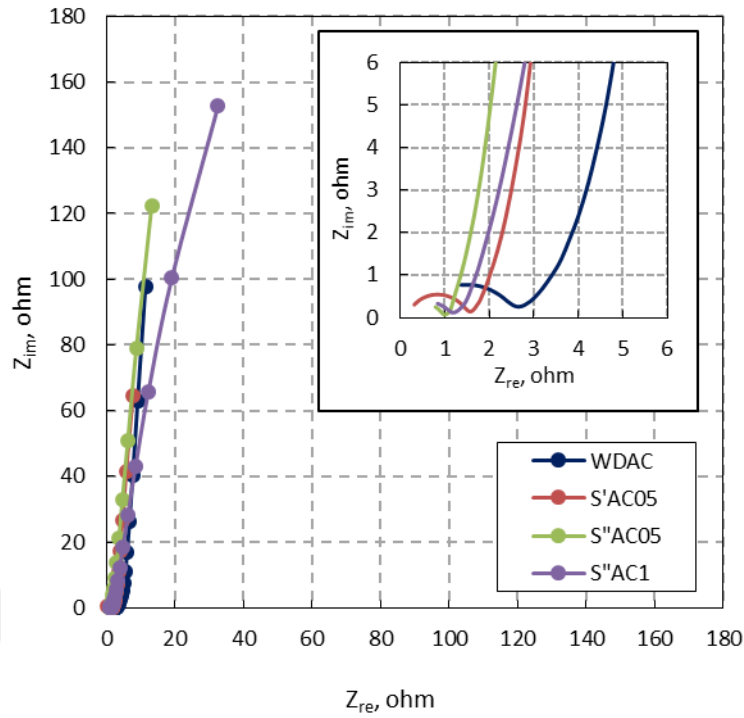
Bu bölümde kükürt katkılı AC örneklerinin süperkapasitör performansları kükürt içeren katkılama kimyasalı ve katkı oranı değiştirilerek iki farklı elektrolit kullanılarak analiz edilmiştir. Kükürt katkılı örneklerin SC analiz grafikleri, katkısız AC (WDAC) grafikleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiş ve çalışmanın asıl amacı olan heteroatom katkılanmasının SC performansına etkisi incelenmiştir.

4.4.1 H₂SO₄ elektrolitinde yapılan analizler

Şekil 4.59'daki CV eğrilerine bakıldığında genel olarak kükürt katkılanmasıyla birlikte eğriler yüksek tarama hızlarında ideal dikdörtgenimsi şekle yaklaşmıştır. Sabit katkılama oranında (AC:S; 1:0.5) kükürt katkılama farklı kimyasallardan yapılan S'AC05 ve S''AC05 elektrotlarının CV eğrileri birlikte incelendiğinde, S''AC05 elektrodunun daha düşük potansiyelde sabit akım yoğunluğuna ulaştığı ve daha ideal tersinir bir prosese sahip olduğu söylenebilir. S'AC05 elektrodu ise redoks reaksiyonlarının sebep olduğu tersinmez proseslerde rastlanılan bir eğri karakteristiği göstermiştir. Aynı katkılama kimyasalından farklı oranlarda katkılama yapılan S''AC05 ve S''AC1 elektrotlarının CV eğrileri ideal tersinir EDLC şekline yakın fakat ve S''AC1 örneğinin daha tersinir bir prosese sahip olduğu söylenebilir.

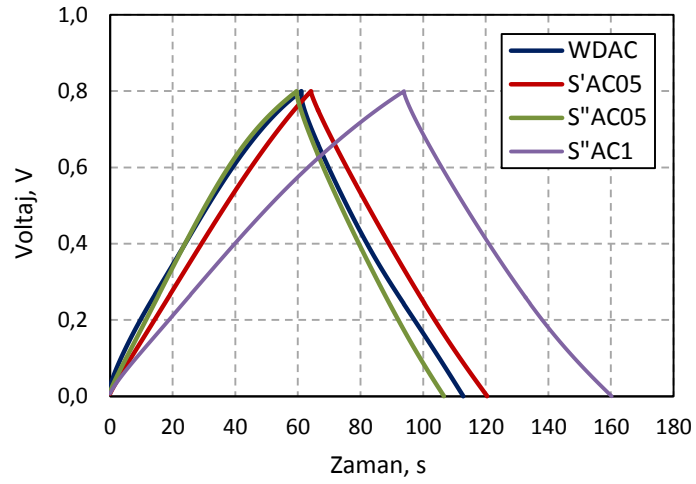


Şekil 4.39 Kükürt katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)



Şekil 4.40 Kükürt katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Kükürt katkılanmasıyla birlikte kükürt katkılı tüm örneklerde yük aktarım direnci düşmüştür (Şekil 4.60) ve elektrolit iyonlarının gözeneklerdeki hareketi kolaylaşmıştır. Yarımların çapından yük aktarım direnci en düşük S''AC05 örneğinde, maksimum direnç değeri S''AC1 örneğinde gözlenmiştir. S''AC1 elektrodundaki reel eksene göre eğimin küçük olması elektrodun yüzeyindeki yük birikiminin diğer örneklere göre daha yavaş olduğunu göstermektedir. Fakat S''AC1 örneğinde yük aktarım direnci WDAC ve S'AC05 örneklerine göre daha azdır. Şekil 4.61'e bakıldığında da S''AC1 örneğinin deşarj süresinin diğerlerine göre daha çok olması Çizelge 4.10'te de görüldüğü üzere kükürt katkılı örneklerde en yüksek kapasitansa sahip olmasıyla doğrulanmıştır. Yüzeydeki yük birikimi yavaş olmasına rağmen bu örneğin yük aktarım direncinin düşük olması nedeniyle kapasitansının olumsuz yönde etkilenmediği düşünülmektedir. Katkısız örneğe kıyasla kükürt katkılanmasında S''AC1 örneği için spesifik kapasitans % 29 oranında arttırılmıştır (Çizelge 4.10).



Şekil 4.41 Kükürt katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

S''AC05 örneğinin ise katkısız örneğe göre kapasitansının düştüğü görülmektedir. Bu durumun safsızlıklar ve deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

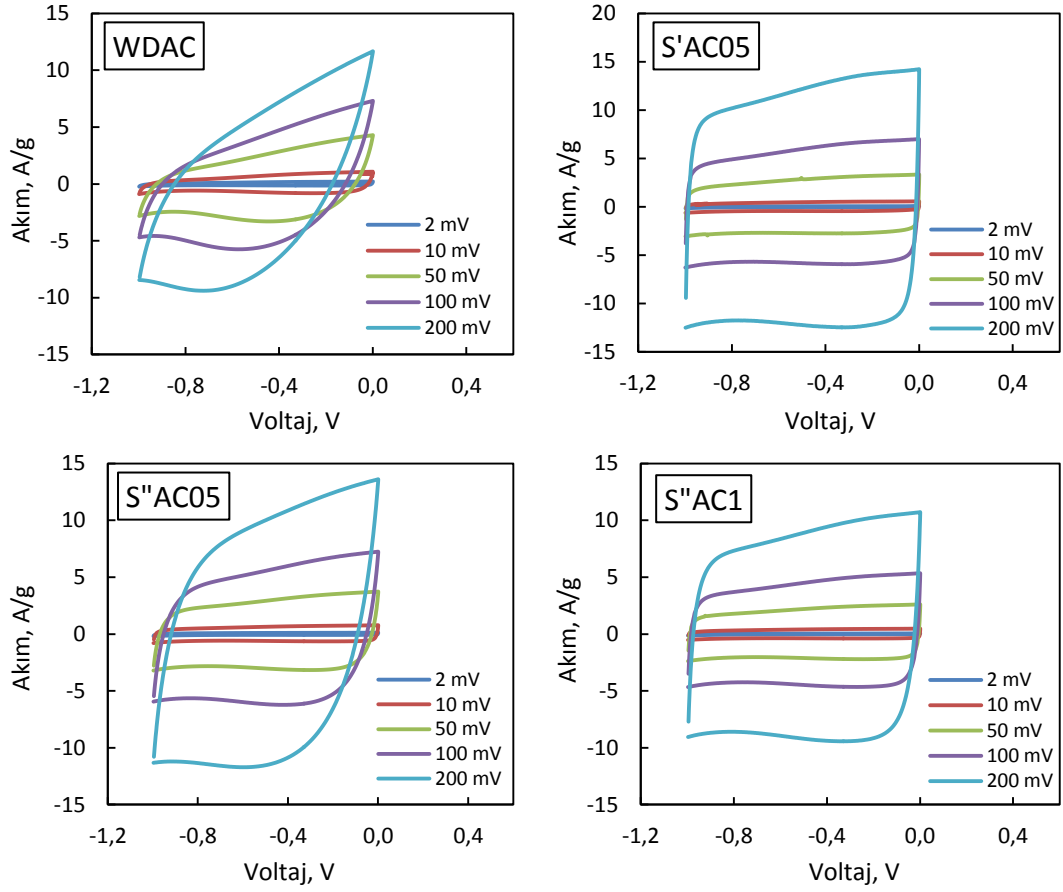
Çizelge 4.10 Kükürt katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Numune	S _{BET} , m ² /g	H ₂ SO ₄	
		Δt, s	C _s , F/g
WDAC	1648	51.72	129
S'AC05	1400	56.25	141
S''AC05	1445	47.05	118
S''AC1	1316	66.32	166

4.4.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler

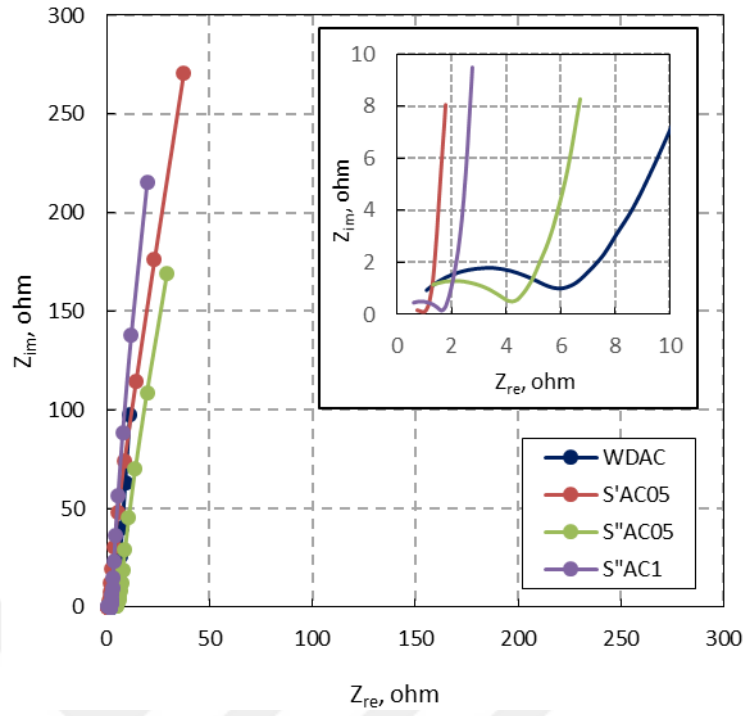
Kükürt katkılanması yapılan örneklerin KOH elektrolitiyle yapılan CV analizlerine bakıldığında (Şekil 4.62) S'AC05 ve S''AC1 örnekleri ideal EDLC gibi davranış göstermesine rağmen S''AC05 örneğinde bu durum gözlenmemiştir. S'AC05 ve S''AC05 örneklerinin asidik elektrolitle etkileşimi bazik elektrolite göre oldukça farklıdır ve bu durum CV eğrilerine de yansımıştır. S'AC05 örneği ise oldukça ideal tersinir bir SC davranışı göstererek akım yoğunluğu oldukça sabit bir şekilde

ilerlemiştir. S'AC05 elektrodu için çok ideal olduğunu söyleyemesekte katkılama oranı arttıkça (S'AC1) SC davranışının idealliğe yaklaştığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.42 Kükürt katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)

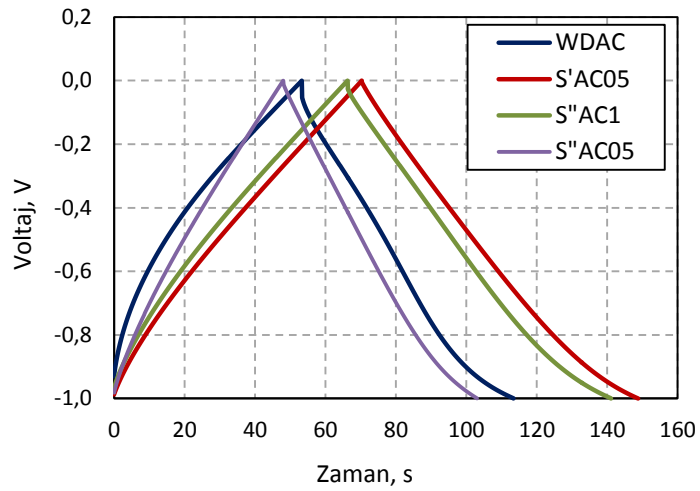
Şekil 4.63'e bakıldığında S'AC05'in yük aktarım direnci (elektrot direncinin) diğer katkılı örneklerle göre oldukça düşüktür. S'AC05 ve S'AC1 için katkılama oranı arttıkça yük aktarım direncinin düştüğü söylenebilir.



Şekil 4.43 Kükürt katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)

S'AC05 ve S''AC1 örnekleri birbirine yakın değerlerde kapasitans değerlerine sahiptir. Kükürt katkılanmasıyla birlikte eğriler ideal simetrik üçgenimsi şekle kavuşmuştur. S''AC05'in ise katkısız örneğe göre kapasitansı düşürdüğü gözlenmektedir (

Çizelge 4.11). Bu durum CV eğrilerine de yansımıştır.



Şekil 4.44 Kükürt katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

Çizelge 4.11 Kükürt katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	KOH	
		$\Delta t, s$	Cs, F/g
WDAC	1648	60.15	120
S'AC05	1400	78.45	157
S''AC05	1445	55.05	110
S''AC1	1316	74.84	150

S''AC1 örneği asidik elektrolitte en yüksek kapasitans değerine sahipken (166 F/g) bazik elektrolitte ise en yüksek olmasa da orjinal öreneğe göre kapasitansı artırmıştır. KOH elektroliti için en yüksek kapasitansı S'AC05 örneği göstermiştir. Bu durum CV ve EIS analizlerinde de görüldüğü üzere beklenen bir durumdur.

Özetle hem asidik hem bazik elektrolitteki SC performansı göz önüne alındığında kükürt katkılı örneklerde en iyi performansı S''AC1 örneği göstermiştir.

4.5 Azot (N) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri

4.5.1 Verim tayini

Çizelge 4.12'da verilen azot katkılanmış AC örneklerinin üretim verimi incelendiğinde katkılanan üre miktarı arttıkça üretim veriminin de arttığı görülmektedir. Bu durumun yapıda kalan azot miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

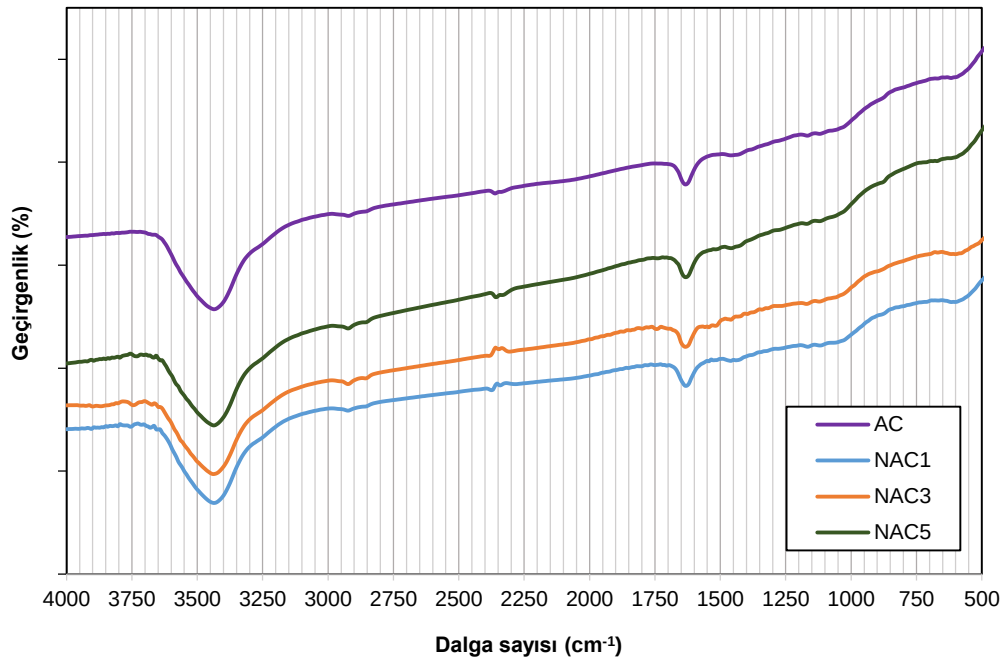
Çizelge 4.12 Azot katkılanmış AC örneklerinin üretim verimi

Numune	Başlangıç miktarı, g	Ürün miktarı, g	Verim, %
NAC1	0.30	0.22	73.33
NAC3	0.30	0.26	86.67
NAC5	0.30	0.27	90.00

4.5.2 FTIR analizi

Katkısız ve azot katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.65'te verilmiştir. 3300-3650 cm^{-1} 'de örneklerin hepsinde görülen geniş absorpsiyon bandı oksijen içerikli alkol, fenol ve absorplanmış sudan kaynaklı -OH gruplarının

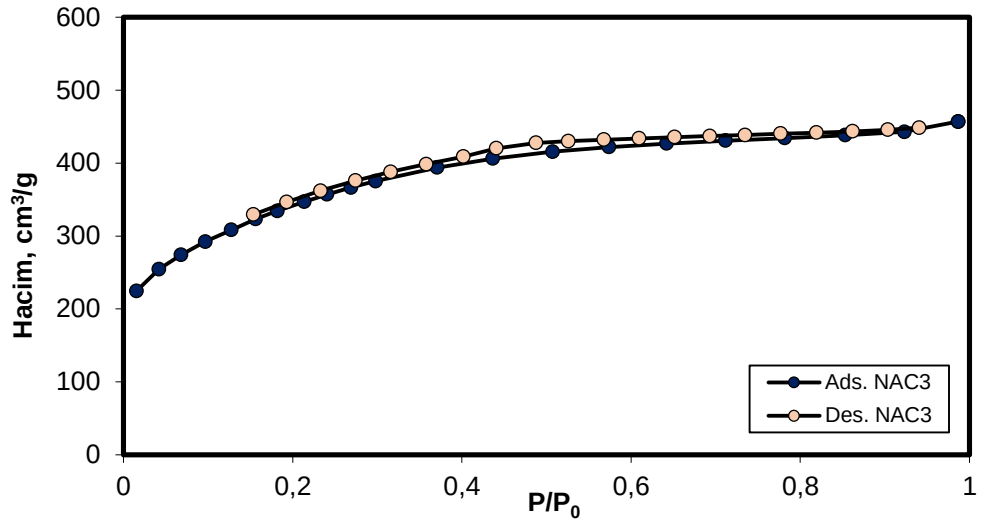
varlığını göstermektedir (Keyser ve Prinsloo 2007, El-Hendawy 2003). 1635 cm^{-1} merkezli pikin aromatik yapılardaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. NAC3'te 1750 cm^{-1} merkezli görülen pik karboksilik gruplara (laktonik grup) denk gelmektedir. $1450\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ adsorpsiyon bandında NAC1, NAC3 ve NAC5 örneklerindeki hafif belirgin pikler yapıdaki nitro gruplarının varlığını gösteriyor olabilir. (Keyser ve Prinsloo 2007).



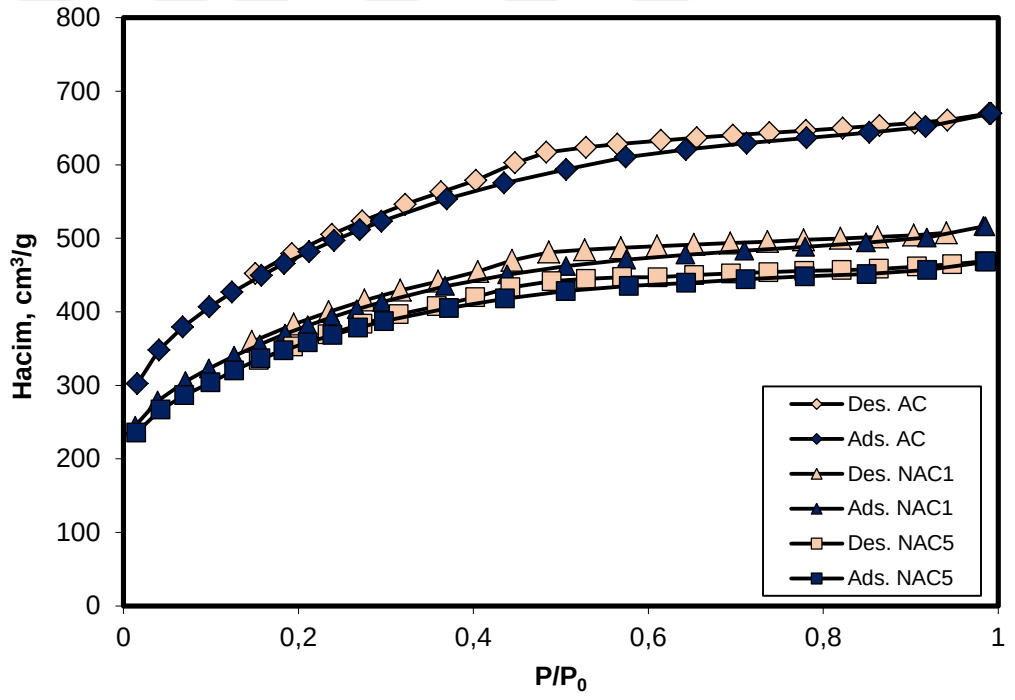
Şekil 4.45 Azot katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

4.5.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılımı

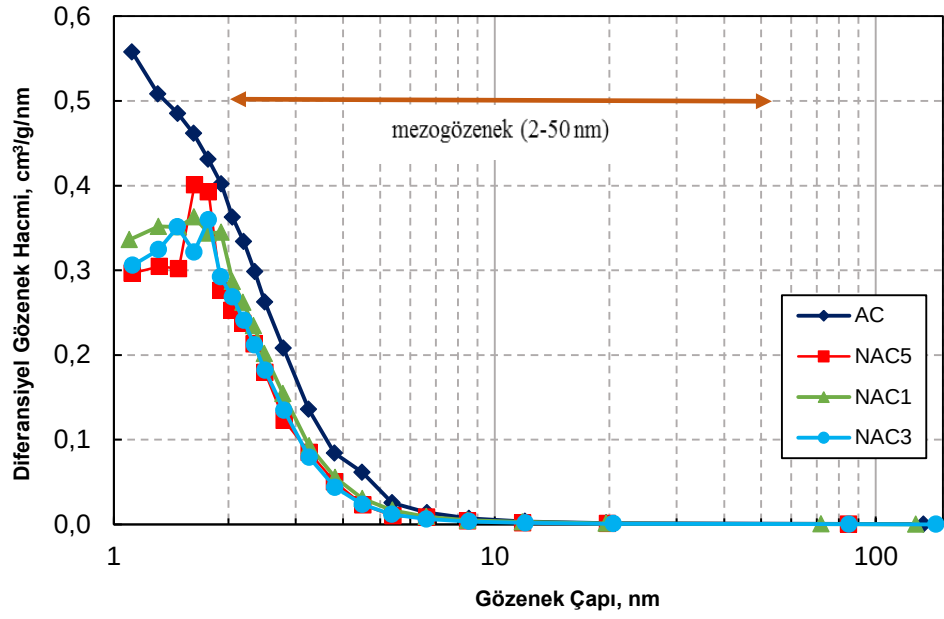
Azot katkılanmış örneklerde katkılama kimyasalının cinsinden ziyade katkı oranının yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Azot katkılanmış aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine bakıldığında katkılanan azot miktarı arttıkça $P/P_0=0.05\text{-}0.3$ aralığında adsorplanan gaz hacimlerinde düşüş meydana gelmiştir (Şekil 4.66, 4.67). Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Tip IV'e benzemekle birlikte dönüm noktası ve histerisisin hafif olması mezogözenek yoğunluğunun katkısız WDAC örneğine göre daha az olma ihtimalini güçlendirmektedir.



Şekil 4.46 NAC3 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin

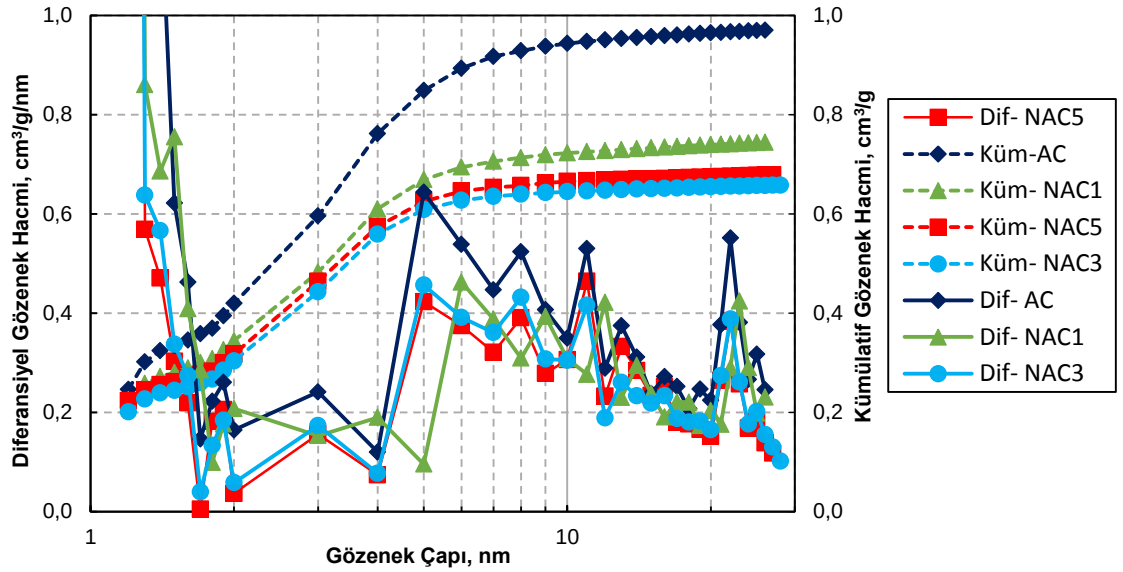


Şekil 4.47 Azot katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.48 Azot katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)

Şekil 4.68- 4.69 incelendiğinde her iki grafikte de azot katkılı örneklerin diferansiyel gözenek hacimleri çakışırken NAC3 ve NAC5 örneklerinin toplam gözenek hacimleri çok yakın değerdedir. Katkısız WDAC örneği ise beklendiği gibi en yüksek gözenek hacmine sahiptir. Azot katkılı örnekler arasında ise en az katkı oranına sahip NAC1'in toplam gözenek hacmi fazladır.



Şekil 4.49 Azot katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads)

Çizelge 4.13 incelendiğinde katkısız WDAC örneğinden sonra en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmine NAC1'in sahip olduğu gözükmemektedir. Fakat azot katkılama oranı lineer olarak artmasına rağmen yüzey alanlarında beklenen düşüşler paralel şekilde gerçekleşmemiş, NAC5'in yüzey alanı beklentinin aksine NAC3'ün yüzey alanından daha yüksek çıkmıştır. Fakat buna rağmen mezogözenek ve mikrogözenek oranları (yüzdesel) oldukça benzerdir.

Çizelge 4.13 Azot katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m^2/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	$*V_{toplam}$, cm^3/g	V_{mikro} , %	V_{mezo} , %
WDAC	1648	0.4193	0.6167	1.0360	40.47	59.53
NAC1	1301	0.3439	0.4545	0.7984	43.07	56.93
NAC3	1179	0.3034	0.4032	0.7066	42.94	57.06
NAC5	1216	0.3172	0.4069	0.7241	43.81	56.19

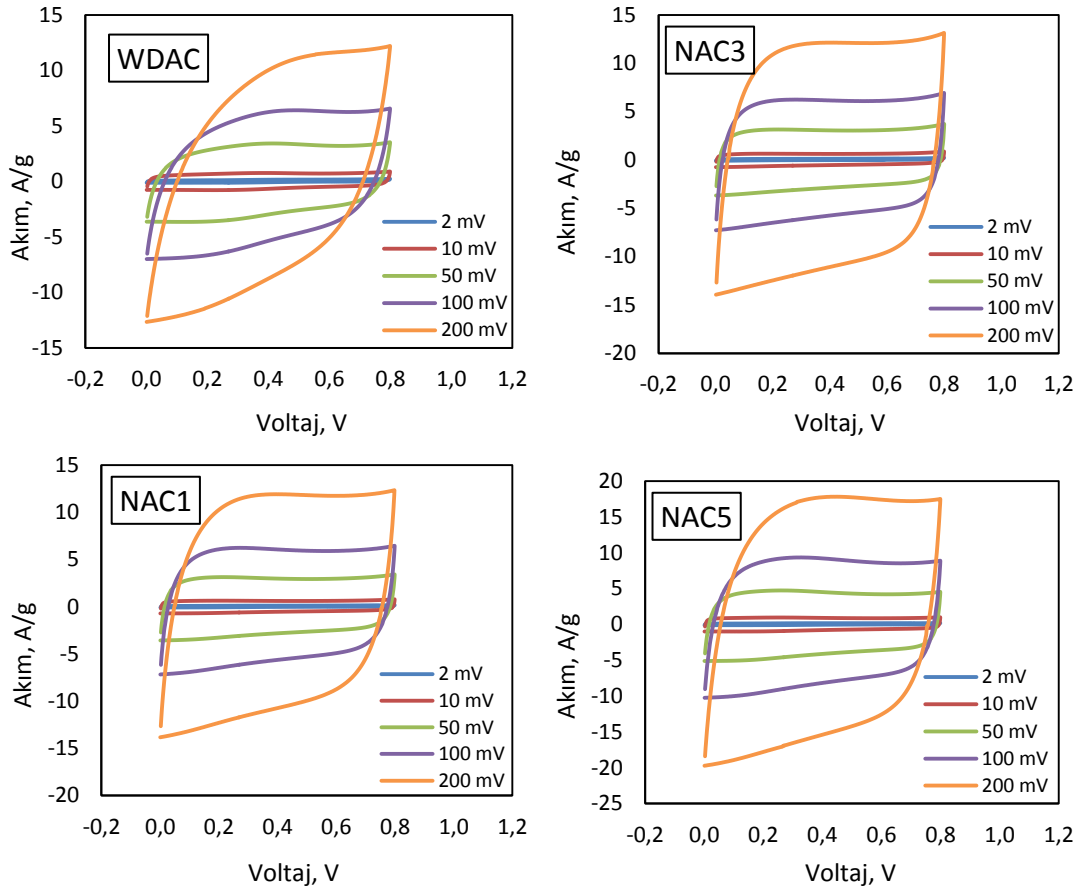
* V_{toplam} : $P/P_0=0.99$ 'daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

4.6 Azot (N) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi

Azot katkılı AC örneklerinin süperkapasitör performansları, azot içeren katkılama kimyasalının katkı oranı değiştirilerek iki farklı elektrolit için test edilmiştir.

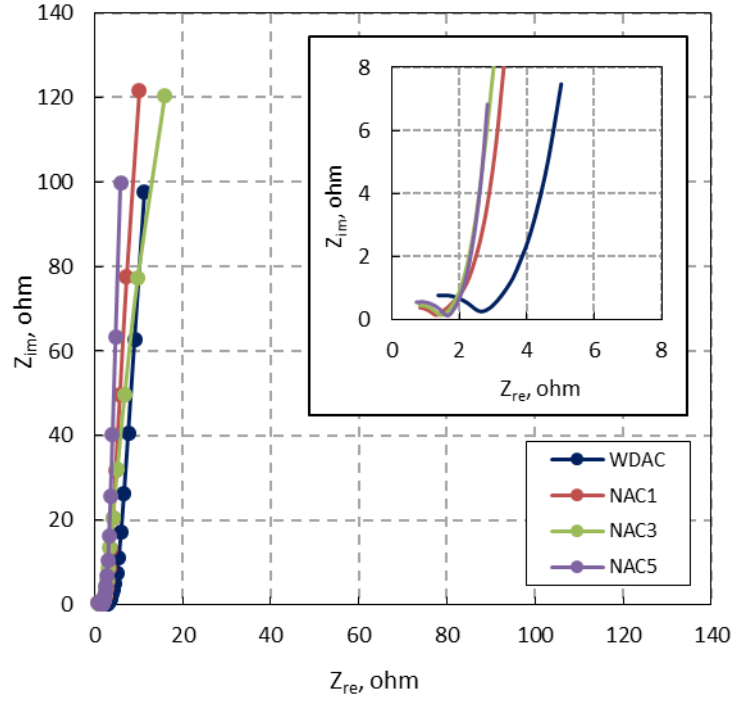
4.6.1 H_2SO_4 elektrolitinde yapılan analizler

Azot katkılanmasıyla birlikte CV eğrilerinin ideal tersinir SC davranışı gösterdikleri göze çarpmaktadır (Şekil 4.70). Fakat özellikle NAC1 ve NAC5 örneğinde tarama hızı arttıkça CVEğrilerinde ideallikten sapmalar gözlenmiştir.

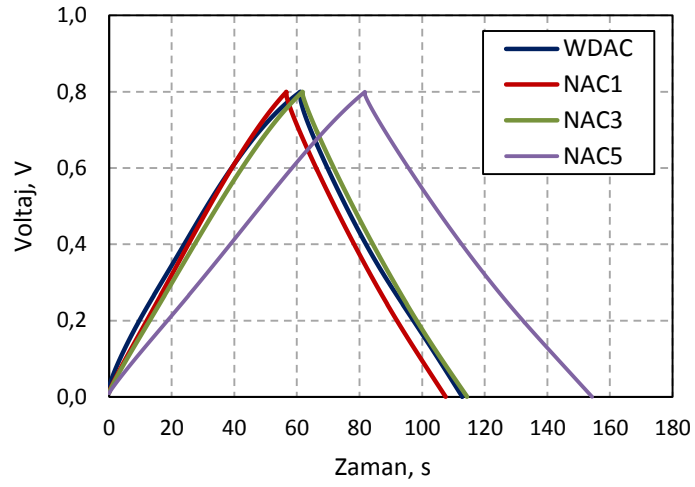


Şekil 4.50 Azot katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Şekil 4.71'deki empedans değerlerine bakıldığında, elektrotlardaki yük aktarım direncinin azot katkılı örneklerin tümünde az olduğu ve yüksek frekanslı bu bölgede Nyquist eğrileri çakışık olduğundan neredeyse birbiri ile aynı değerlerde olduğu söylenebilir. Katkısız WDAC örneğinde ise azot katkılı örneklere göre daha yüksek elektrodun iç direnci daha fazladır. NAC3 örneğinin reel eksene göre eğimi daha düşüş olduğundan elektrot yüzeyindeki birikiminin daha yavaş olduğu, NAC5 için ise daha hızlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.51 Azot katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)



Şekil 4.52 Azot katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Şekil 4.72, Çizelge 4.14 ile birlikte değerlendirildiğinde, NAC5 örneği katkısız WDAC örneğine göre kapasitansı % 40 oranında artırmıştır. EIS analizinde yük aktarım direnci düşük olan NAC5 örneğinin en yüksek kapasitansa sahip olması beklenen bir durumdur.

WDAC'a göre NAC1 örneği kapasitansı az da olsa düşürmüş, NAC3 ise az da olsa artırmıştır. NAC1 ve NAC3 örnekleri her ne kadar kapasitansı çok değiştirmese bile CV ve EIS analizlerinde WDAC'a göre daha ideal bir SC davranışı sergilemiştir. Bu durum bu iki örneğin elektrik depolama kapasitesi yüksek olmasa bile şarj-deşarj olma sürecinde yüklerin gözeneklerde rahat hareket edebildiğini göstermektedir. Yani azot katkılanması ile birlikte aktif karbonun gözenek yapısı ve boyutları değiştiğinden elektrokimyasal davranışı da değişkenlik göstermiştir.

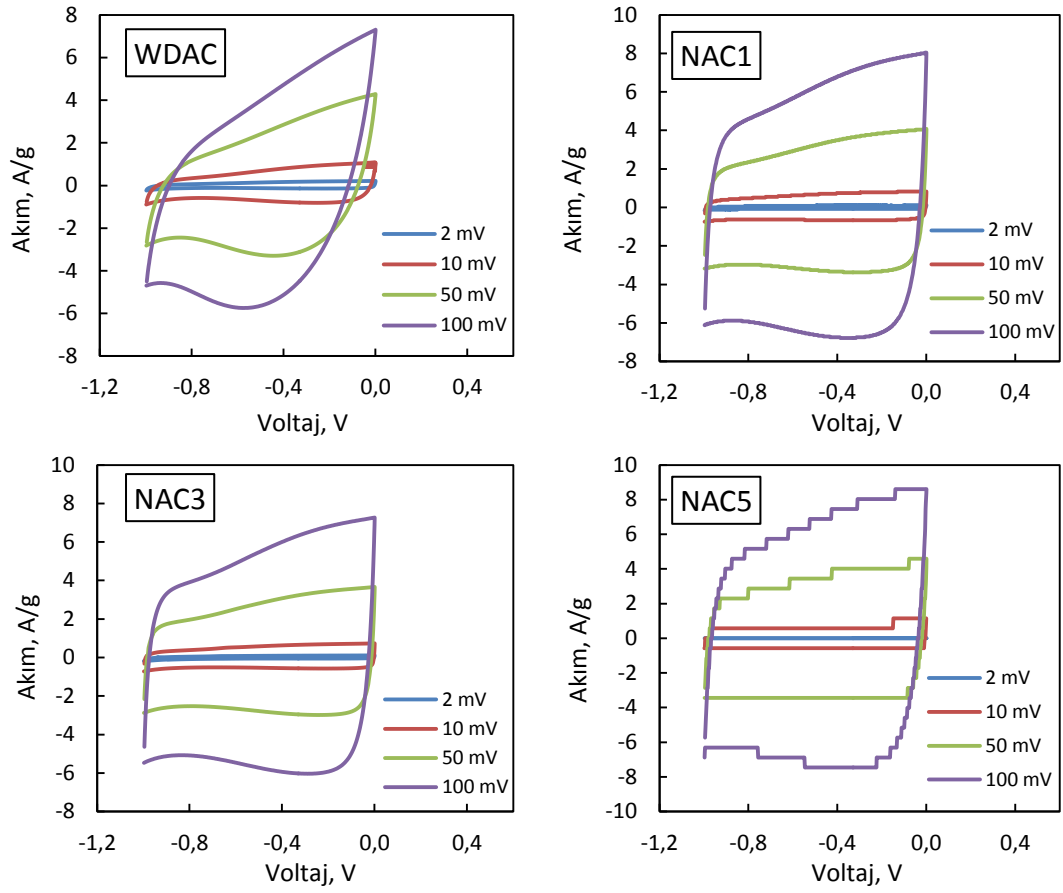
Çizelge 4.14 Azot katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H_2SO_4 elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	H_2SO_4	
		Δt , s	C_s , F/g
WDAC	1648	51.72	129
NAC1	1301	50.89	127
NAC3	1179	52.58	132
NAC5	1216	72.57	181

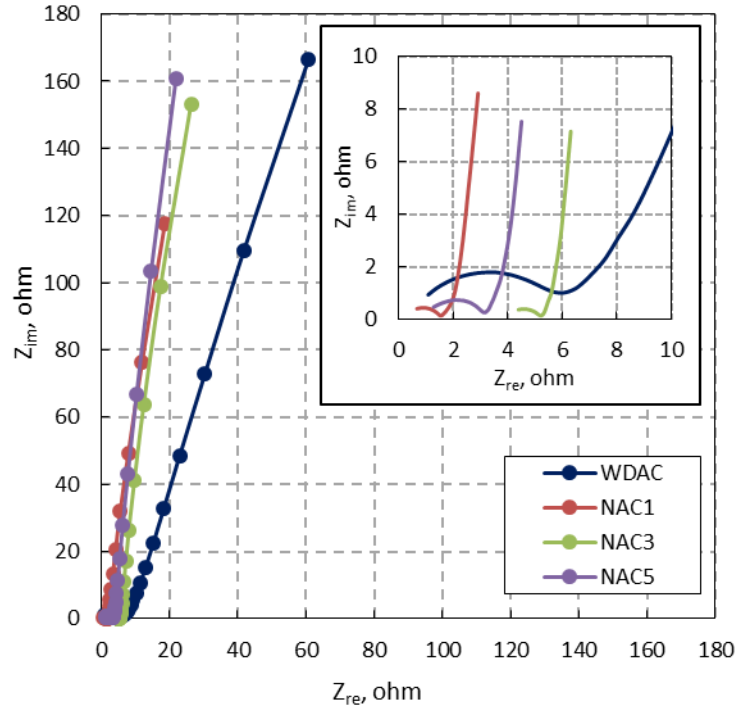
4.6.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler

KOH elektrolitiyle yapılan azot katkılı örneklerin SC analizlerinde, WDAC'a göre CV eğrileri tersinir ve ideal bir yapıdadır (Şekil 4.73). Fakat NAC5 örneğinin CV eğrisindeki titrasyonun analiz sırasındaki çevresel bir faktörden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Fakat CV eğrilerindeki bu hataya rağmen EIS ve GCD analizlerine bakıldığında herhangi bir ters durumla karşılaşmadığı gözükmemektedir (Şekil 4.74 - 4.75). Hatta NAC5 örneğinin GCD analizine bakıldığında oldukça iyi bir performans sergilediğini söylemek mümkündür.

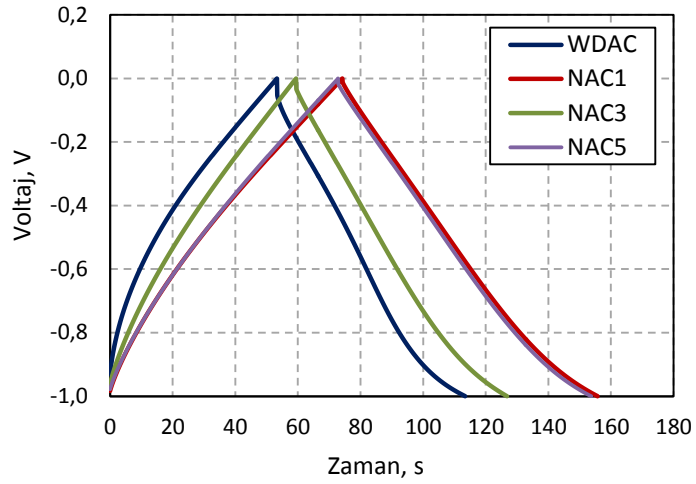
Şekil 4.74'teki empedans grafikleri incelendiğinde, azot katkılı örneklerin aktarım direnci düşük olsa bile asidik elektrolitteki gibi çakışık değildir. NAC1 elektrodu diğerlerine göre oldukça düşük yük aktarım direncine sahipken, NAC3 en yüksek dirence sahiptir. Fakat reel eksene göre eğimleri nerdeyse aynı açıda olan bu üç örneğin yük biriktirme hızlarının yaklaşık olduğu söylenebilir. Katkısız WDAC örneğinin ise yük aktarım direnci büyük, yük biriktirme hızı yavaştır.



Şekil 4.53 Azot katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)



Şekil 4.54 Azot katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)



Şekil 4.55 Azot katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

En düşük iç dirence sahip NAC1 elektronun spesifik kapasitansı, NAC5’le neredeyse aynı ve katkısız WDAC örneğine göre yüksektir. KOH elektroliti ile hazırlanan NAC1 elektrodu katkısız örneğe göre kapasitansı % 36 oranında arttırmıştır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15 Azot katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	KOH	
		Δt , s	C_s , F/g
WDAC	1648	60.15	120
NAC1	1301	81.56	163
NAC3	1179	67.39	135
NAC5	1216	80.87	162

Her iki elektrolitin de denendiği azot katkılı örneklerin SC performans analizlerinde; asidik elektrolit için NAC5 (181 F/g), bazık elektrolit için ise NAC5’e göre (162 F/g) çok az bir farkla da olsa NAC1 (163 F/g) en yüksek kapasitans değerlerini göstermiştir. Tüm analizler göz önüne alındığında, azot katkılı örnekler için NAC5’in daha iyi bir SC performansı gösterdiği net bir şekilde söylenebilir.

4.7 Fosfor (P) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri

4.7.1 Verim tayini

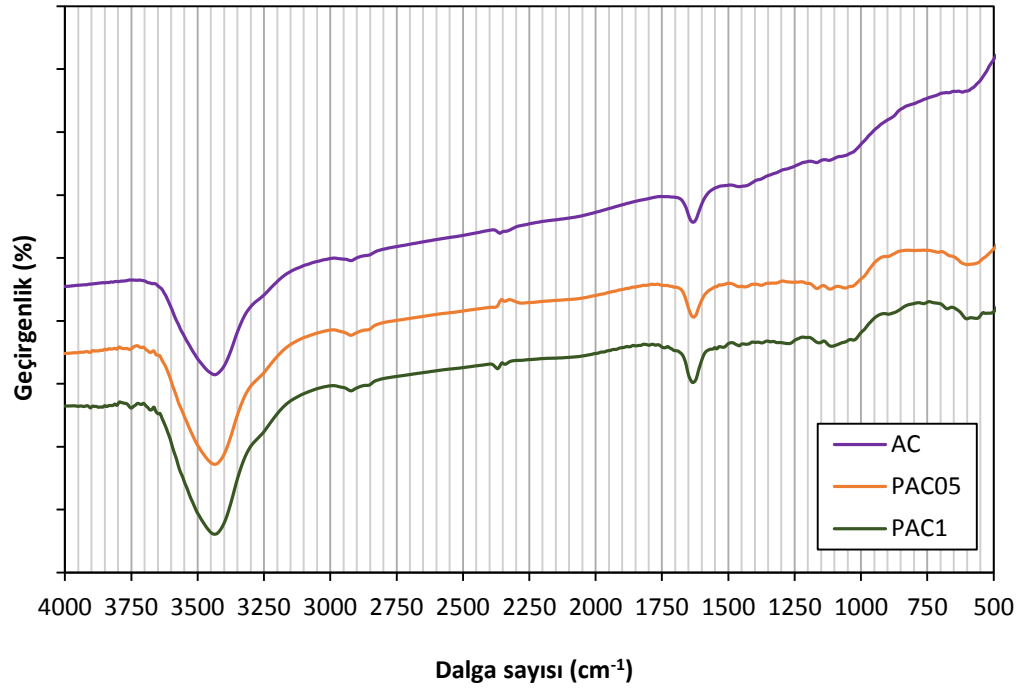
Katkılama miktarının artmasıyla birlikte fosfor katkılanmış AC örneklerinin üretim verimi de artmıştır (Çizelge 4.16). PAC1 örneğinin üretim verimi NAC5 örneğinkine ile yaklaşık olarak aynıdır ve üretim verimlerindeki en yüksek değerler bu iki örnekte gözlenmiştir.

Çizelge 4.16 Fosfor katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimi

Numune	Başlangıç miktarı, g	Ürün miktarı, g	Verim, %
PAC05	0.30	0.23	76.67
PAC1	0.30	0.27	90.00

4.7.2 FTIR analizi

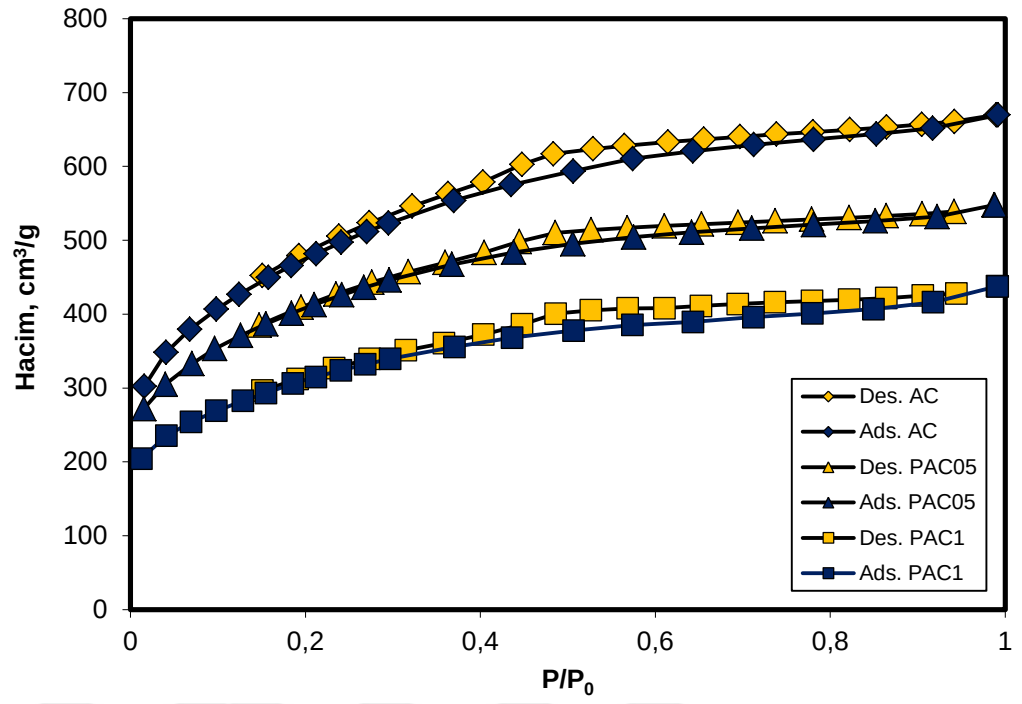
Katkısız WDAC ve fosfor katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.76'da gösterilmiştir. 3300-3650 cm^{-1} 'de örneklerin hepsinde görülen geniş absorpsiyon bandı oksijen içerikli alkol, fenol ve absorplanmış sudan kaynaklı -OH gruplarının varlığını göstermektedir (Keyser ve Prinsloo 2007, El-Hendawy 2003). Fosfor katkılı örneklerde 500-750 cm^{-1} bant aralığında görülen piklerin fosfat gruplarına ait olduğu literatürle uyushmaktadır (Gierszewska-Druzynska ve Ostrowska-Czubenko 2010, Gozalian vd. 2011).



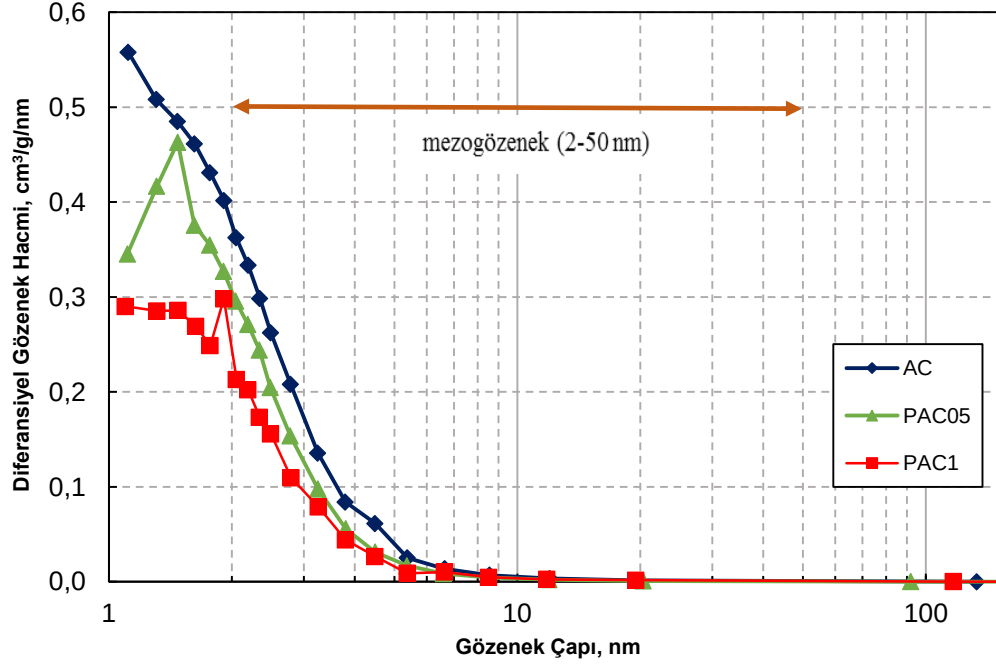
Şekil 4.56 Fosfor katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

4.7.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılımı

Katkılama kimyasalı değiştirilmeden katkılama oranının değiştiği fosfor katkılı örneklerde adsorplanan gaz hacmi de neredeyse aynı oranda düşmektedir (Şekil 4.77) PAC1 izotermi PAC05 izotermine kıyasla daha belirgin bir histerisis göstermesine rağmen, adsorplama kapasitesinin düşük olması yapıdaki gözenek yoğunluğunun yüzey alanına etkisi hakkında çok bilgi sağlamamaktadır.

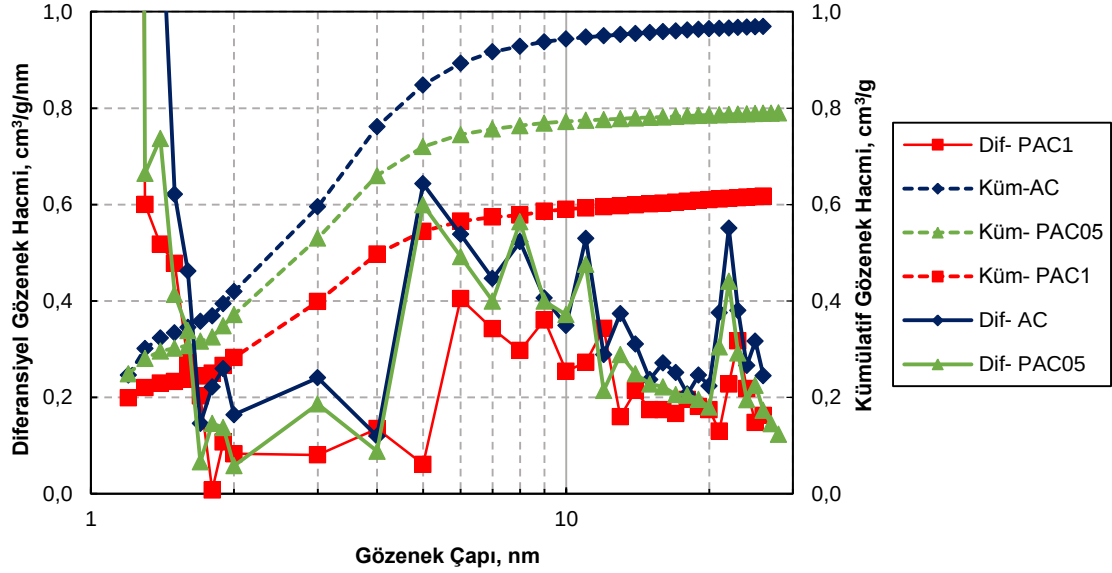


Şekil 4.57 Fosfor katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.58 Fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)

PAC05 ve PAC1 izotermelerindeki lineer düşüş, gözenek boyut dağılım grafiklerinde (Şekil 4.78 – 4.79) de kendini göstermektedir. Katkılama oranı arttıkça diferansiyel ve toplam gözenek hacimleri de azalmaktadır.



Şekil 4.59 Fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads)

Çizelge 4.17 Fosfor katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m ² /g	V _{mikro} , cm ³ /g	V _{mezo} , cm ³ /g	*V _{toplam} , cm ³ /g	V _{mikro} , %	V _{mezo} , %
WDAC	1648	0.4193	0.6167	1.0360	40.47	59.53
PAC05	1403	0.3715	0.4755	0.8470	43.86	56.14
PAC1	1065	0.2826	0.3942	0.6768	41.76	58.24

* V_{toplam}: P/P₀=0.99'daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

Fosfor katkılama oranı arttıkça BET yüzey alanlarında düşüş gözlenmiş, özellikle PAC1 örneğinin yüzey alanı katkısız WDAC örneğine kıyasla oldukça (yaklaşık 580 m²/g) azalmıştır (Çizelge 4.17). PAC05 ve PAC1'in toplam gözenek hacimleri oldukça farklı olduğundan mezogözenek ve mikrogözenek yoğunluğunun alana etkisi hakkında net bir

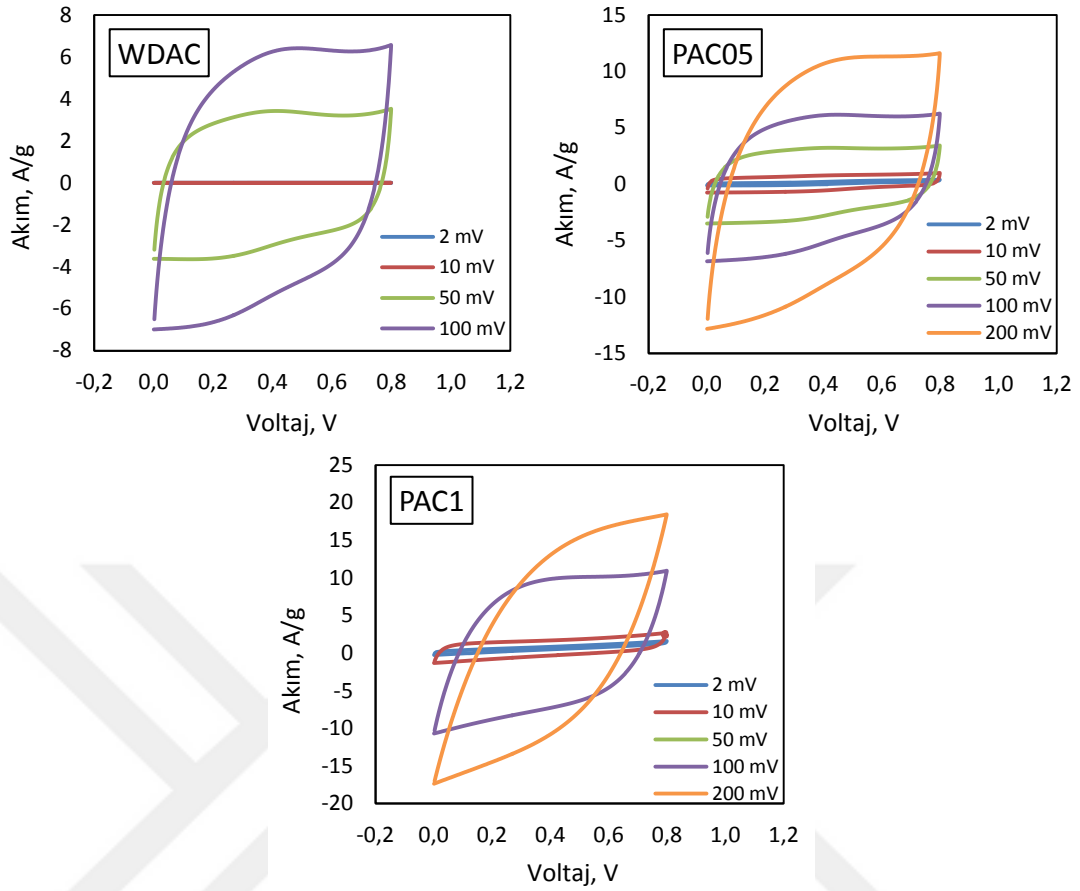
yorum yapılamamaktadır. PAC05 fosfor katkılanan örneklerden en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptir.

4.8 Fosfor (P) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi

Tekli katkılama sonuncusu olarak farklı katkılama oranlarında yapılan fosfor katkılama süperkapasitör performanslarına üzerine etkisi bu bölümde incelenmiştir. Aynı katkılama kimyasalından iki farklı katkılama oranı için (0.5 ve 1) performanslar değerlendirilmiştir.

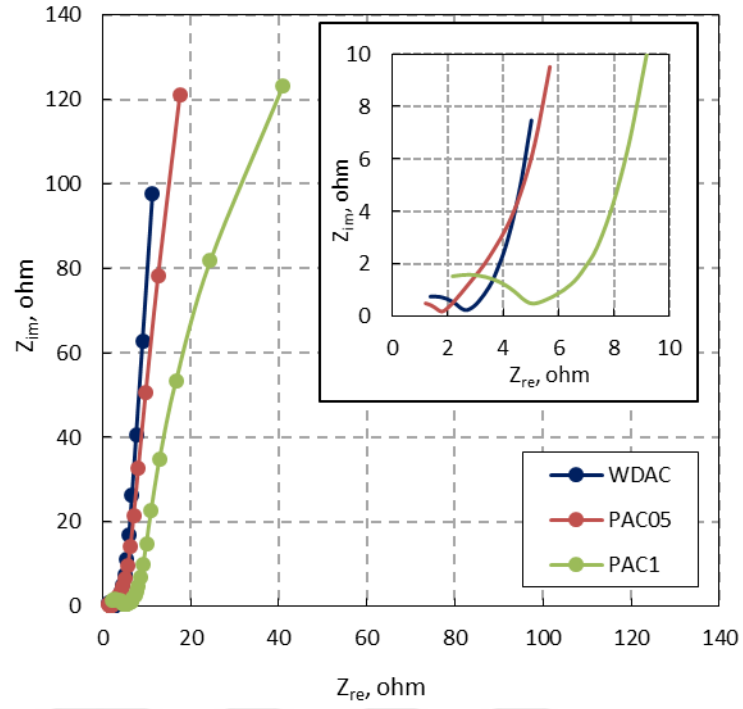
4.8.1 H₂SO₄ elektrolitinde yapılan analizler

Fosfor katkılı AC örneklerinin asidik 1 M H₂SO₄ elektrolitiyle yapılan CV analizlerinde PAC1 örneğinin ideal olmayan SC performansı gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.80). Bu duruma redoks reaksiyonlarından kaynaklı tersinmez proseslerin neden olduğu düşünülmektedir. PAC05 elektrodunun ise ideal olmasa da WDAC örneğine göre daha kapasitif bir performans sergilediği söylenebilir.

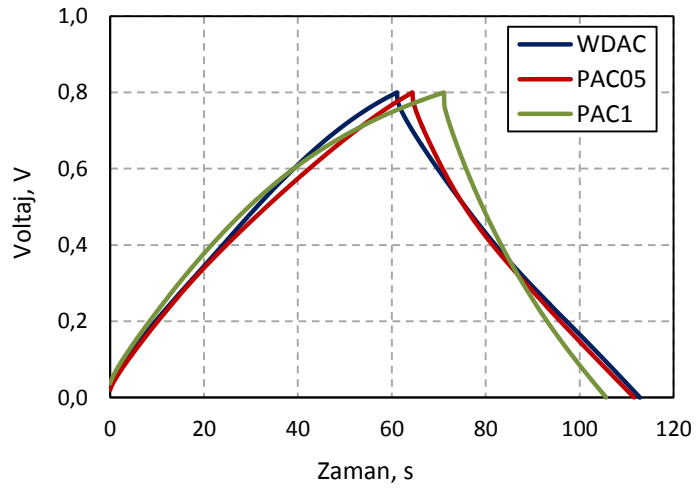


Şekil 4.60 Fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

CV eğrilerinde iyi bir performans sergilemeyen PAC1 için Şekil 4.81’de verilen EIS analizine bakıldığında, bu zamana kadar yapılan analizlerde katkılı örneklerin yük aktarım direnci katkısız WDAC’a göre düşük çıkmışken PAC1 örneğinde bu durumun tam tersi ilk defa gözlenmiştir. PAC1 örneğininin hem aktarım direnci yüksek hem de yük biriktirme hızı oldukça yavaştır. Bu duruma 1:1 oranındaki fosfor katkılmasının gözenek yapısına olumsuz etkisinin neden olduğu düşünülmektedir. PAC1 için gözenek boyut dağılımı verilerine (Çizelge 4.17) bakıldığında; mikrogözenek hacim (0.2826 cm³/g), mezogözenek hacim (0.3942 cm³/g) değerlerinin WDAC ve PAC05’e göre oldukça düşük olması SC performansını da olumsuz yönde etkilemiştir. Şekil 4.82’deki ve Çizelge 4.18’deki verilere de bakıldığında spesifik kapasitesi oldukça düşük çıkmıştır.



Şekil 4.61 Fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)



Şekil 4.62 Fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

PAC05 elektrodu da katkısız WDAC örneğine göre kapasitansı (% 9 oranında) düşürmüştür (Şekil 4.82 ve Çizelge 4.18). Her iki PAC örneği de kapasitansı düşürerek performansı olumsuz etkilemiştir. Bu duruma elektrolit cinsinin mi yoksa fosfor

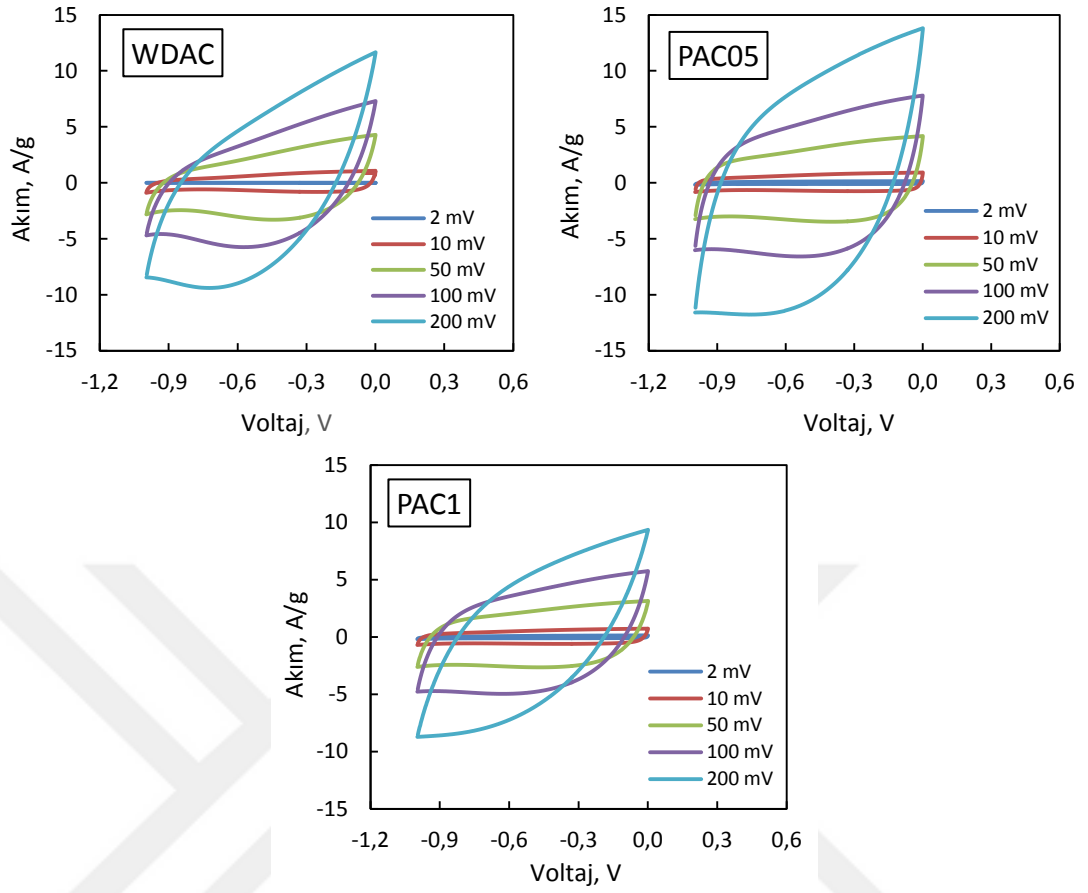
katkılanmasının mı neden olduğunun yorumlanabilmesi için KOH elektrolitinde yapılan SC analizlerine bakmak faydalı olacaktır.

Çizelge 4.18 Fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H_2SO_4 elektroliti)

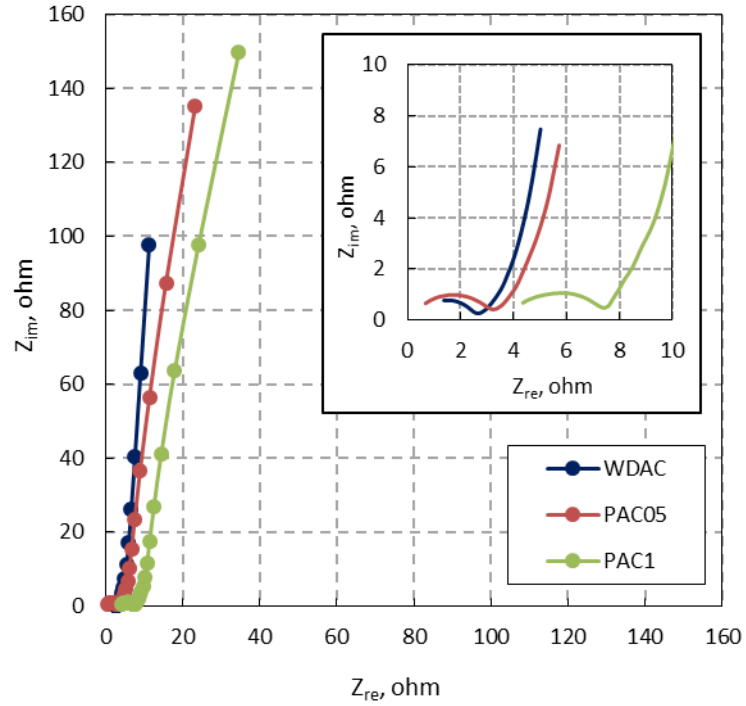
Numune	S_{BET} , m^2/g	H_2SO_4	
		$\Delta t, s$	$C_s, F/g$
WDAC	1648	51.72	129
PAC05	1403	47.19	118
PAC1	1065	34.53	86

4.8.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler

Bir önceki bölümde 1 M H_2SO_4 elektrolitinde elde edilen SC analizlerinin yorumlanabilmesi için 6 M KOH elektrolitinde yapılacak SC analizlerine bakılması gerektiğine değinmiştik. Şekil 4.83'teki CV analizlerine bakıldığında performans karakteristiğinin KOH elektrolitinde yapılan analizlerde de düşük olduğu gözükmemektedir.

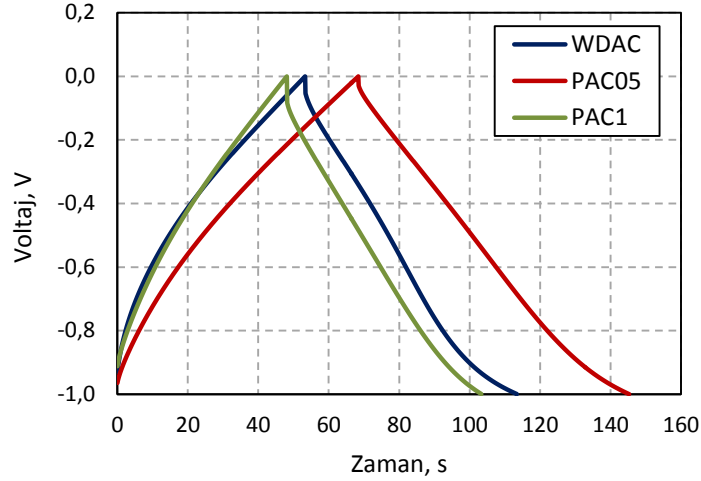


Şekil 4.63 Fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)



Şekil 4.64 Fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)

PAC1, hem asidik hem de bazik elektrolit ile hazırlanan SC'lerin empedans eğrilerinde oldukça yüksek yük aktarım direncine ve bundan dolayı az iletkenliğe sahiptir (Şekil 4.81 ve Şekil 4.84). PAC05 ise asidik elektrolitte olmasa da bazik elektrolitte WDAC'a göre az bir farkla daha yüksek bir yük aktarım direncine sahiptir.



Şekil 4.65 Fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

Örneklerin Çizelge 4.19'teki spesifik kapasitans değerlerine bakıldığında, PAC05'in WDAC'a göre kapasitansı arttırdığı, PAC1'in ise düşürdüğü gözlenmiştir. Bazik elektrolitte PAC05 için kapasitenin artması, asidik elektrolitteki SC performans düşüşünün elektrolit cinsine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. PAC1 için ise hem asidik hem de bazik elektrolitteki SC performans düşüşünün bu örneğin gözenek yapısıyla alakalı olduğu elektrolit cinsinin çok etkili olmadığı şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.19 Fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	KOH	
		$\Delta t, s$	$C_s, F/g$
WDAC	1648	60.15	120
PAC05	1403	76.88	154
PAC1	1065	55.25	111

Fosfor için yapılan tekli katkılmalarda örneklerin SC performansları düşük çıktığından fosforla birlikte başka bir heteroatom katkılanması yapılırsa (ikili katkılama) performansın artırılabilceği düşünülmüştür. Fosfor katkılanmasındaki en yüksek değer ise KOH elektrolitinde PAC05 (154 F/g) için elde edilmiştir.

4.9 Azot ve Fosfor (N, P) Katkılı Aktif Karbonların Karakterizasyon İşlemleri

4.9.1 Verim tayini

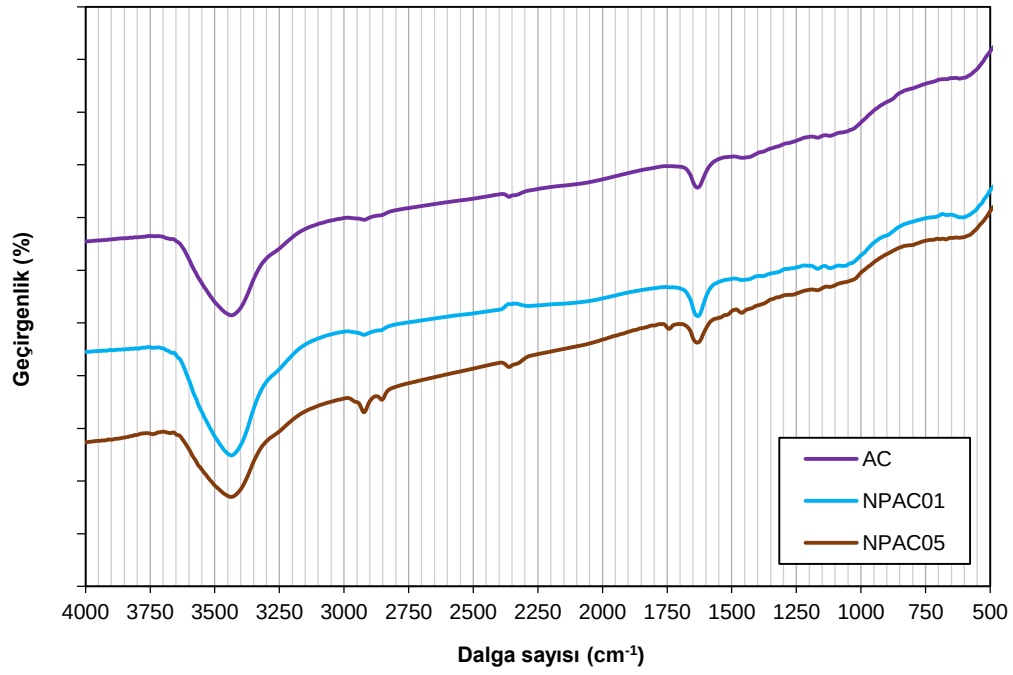
Azot ve fosfor katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimleri katkılama oranları arasında 5 kat olmasına rağmen katkılama miktarının düşük olmasından dolayı yaklaşık olarak benzer ve yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20 Azot ve fosfor katkılanmış aktif karbon örneklerinin üretim verimi

Numune	Başlangıç miktarı, g	Ürün miktarı, g	Verim, %
NPAC01	0.50	0.43	86.00
NPAC05	0.30	0.26	86.67

4.9.2 FTIR analizi

Katkısız WDAC ve çift katkılama yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.86’te verilmiştir. 3300-3650 cm^{-1} ’de örneklerin hepsinde görülen geniş absorpsiyon bandı oksijen içerikli alkol, fenol ve absorplanmış sudan kaynaklı –OH gruplarının varlığını göstermektedir (Keyser ve Prinsloo 2007, El-Hendawy 2003). NPAC05’te bu pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun yapıdaki –OH içerikli grupların uzaklaşmasından veya katkılama ile başka gruplara dönüşmüş olabileceğinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 1635 cm^{-1} merkezli pikin aromatik yapılarıdaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklıdır. NPAC05’te görülen 1750 cm^{-1} merkezli görülen pik laktonik gruptan kaynaklanmaktadır. 1450-1550 cm^{-1} adsorpsiyon bandında özellikle NPAC05’teki hafif belirgin pik yapıdaki nitro gruplarının varlığını göstermektedir (Keyser ve Prinsloo 2007).

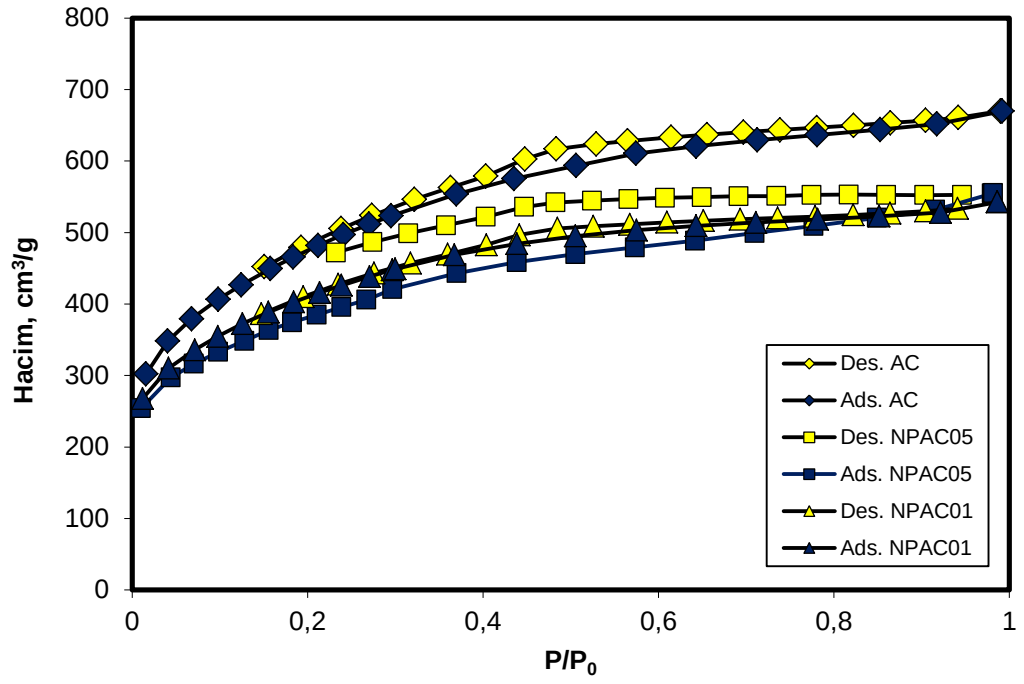


Şekil 4.66 Azot ve fosfor katkılanması yapılan aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

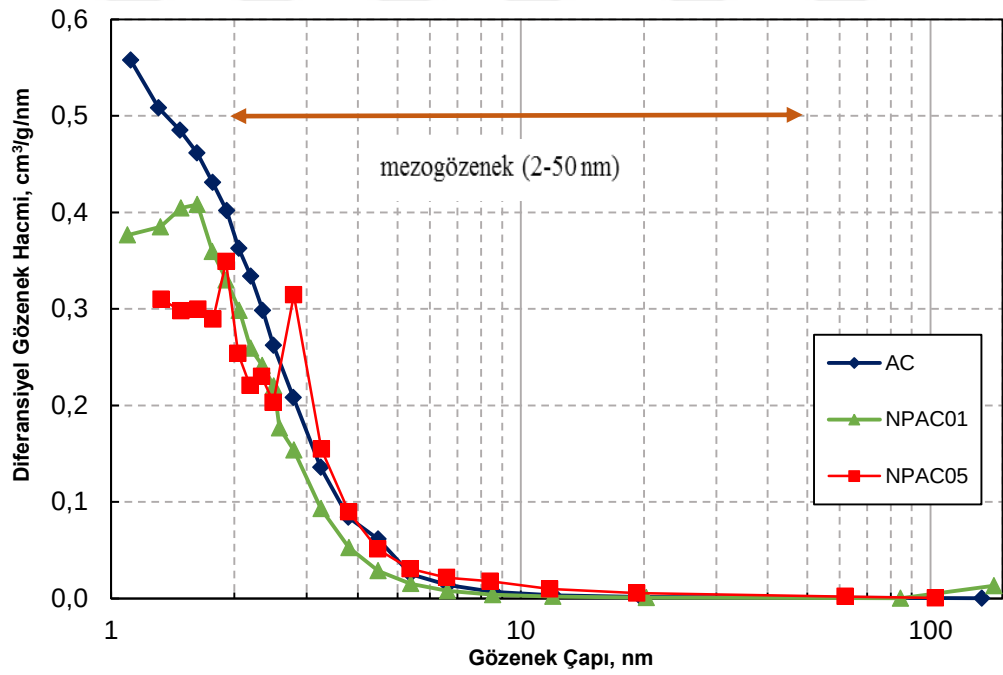
4.9.3 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılımı

Yapısında hem azot hem de fosfor bulunduran katkılama kimyasalı ile çift katkılama yapılan NPAC örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılım grafikleri incelenmiştir (Şekil 4.87).

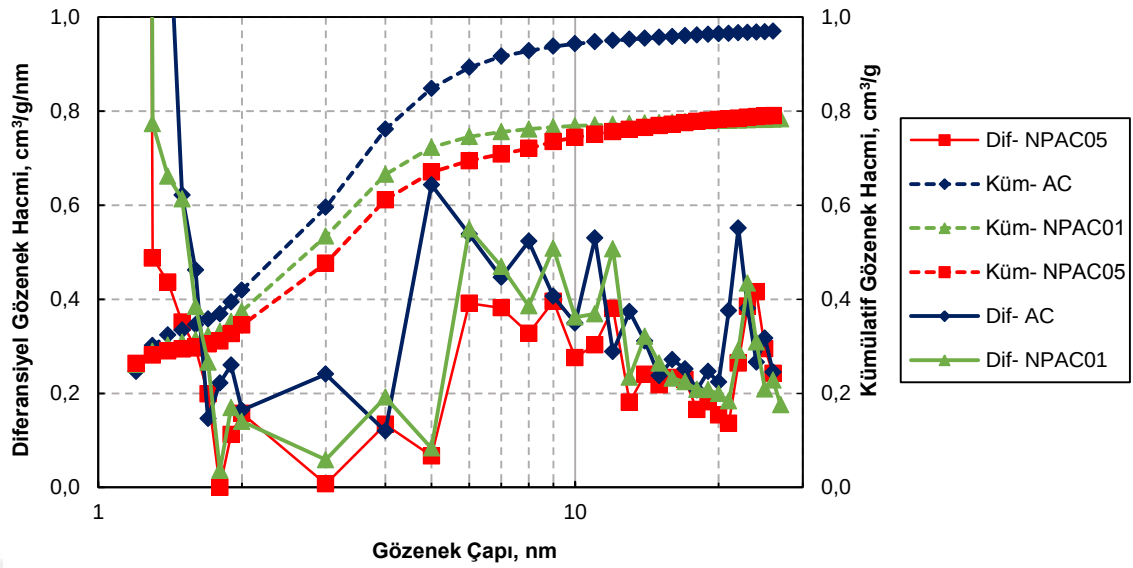
Şekil 4.88’de ise BJH yönteminden elde edilen gözenek boyut grafikleri mezogözenek aralığında incelenmiş ve NPAC05 örneğindeki belirgin pik analiz sırasındaki dalgalanmadan kaynaklı olabilir.



Şekil 4.67 Azot ve fosfor katkılı numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.68 Azot ve fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (BJH-ads)



Şekil 4.69 Azot ve fosfor katkılı numunelerin gözenek boyut dağılımları (NLDFT-ads)

Şekil 4.89 ve Çizelge 4.21 birlikte incelendiğinde; katkılama oranı arttırıldığında yüzey alanı düşmüş ve toplam gözenek hacmi az da olsa artmıştır, ancak katkısız örneğe göre her iki parametre değeri de düşmüştür. Bu durum mezogözenek hacminin NPAC01’e kıyasla yüksek olduğu NPAC05 örneğinin kısmen daha fazla gaz adsorptomasından veya yeni mezogözeneklerin oluşmasından kaynaklı olabilir. Özetle en yüksek yüzey alanı NPAC01, en yüksek toplam gözenek hacmi ise NPAC05 örneğine aittir.

Çizelge 4.21 Azot ve fosfor katkılanmış AC örneklerine ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verileri

Numune	BET yüzey alanı, m ² /g	V _{mikro} , cm ³ /g	V _{mezo} , cm ³ /g	*V _{toplam} , cm ³ /g	V _{mikro} , %	V _{mezo} , %
AC	1648	0.4193	0.6167	1.0360	40.47	59.53
NPAC01	1404	0.3746	0.4653	0.8399	44.60	55.40
NPAC05	1307	0.3448	0.5136	0.8584	40.17	59.83

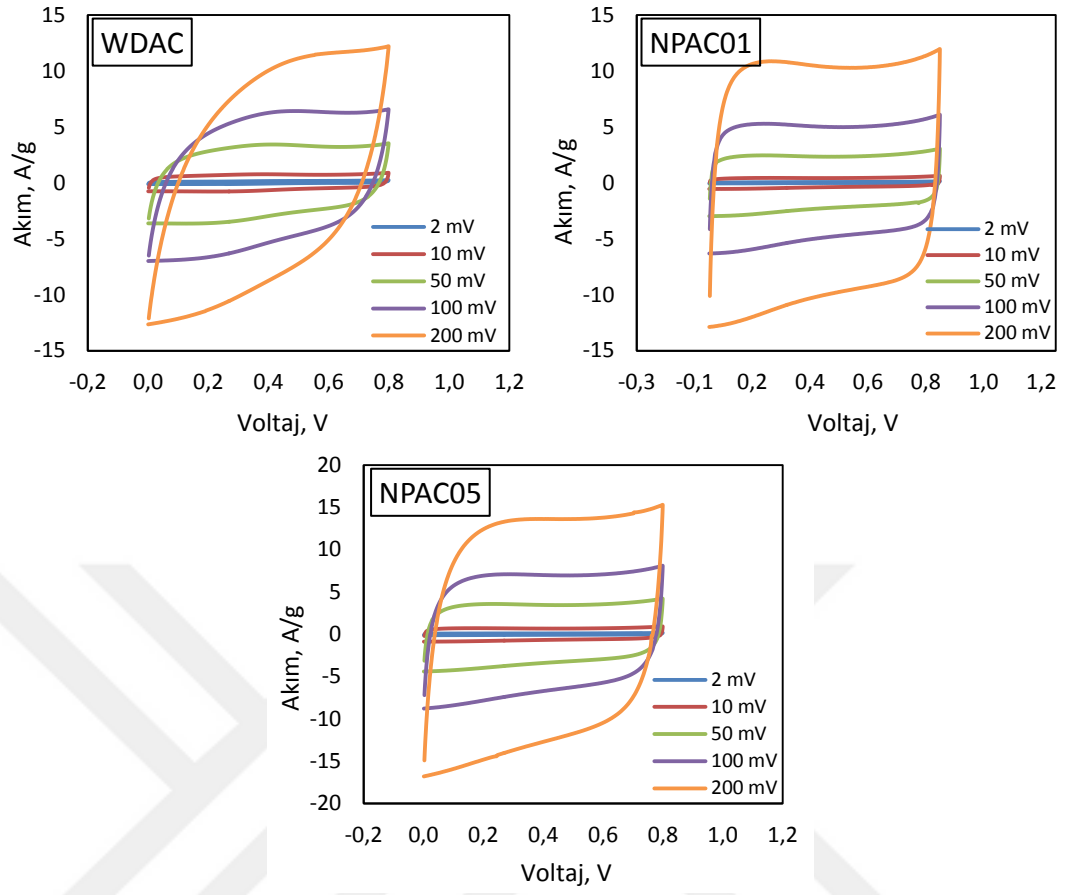
* V_{toplam}: P/P₀=0.99’daki toplam hacim (sıvı haldeki azot hacmi)

4.10 Azot ve Fosfor (N, P) Katkılı Aktif Karbonların Süperkapasitör Performans Analizi

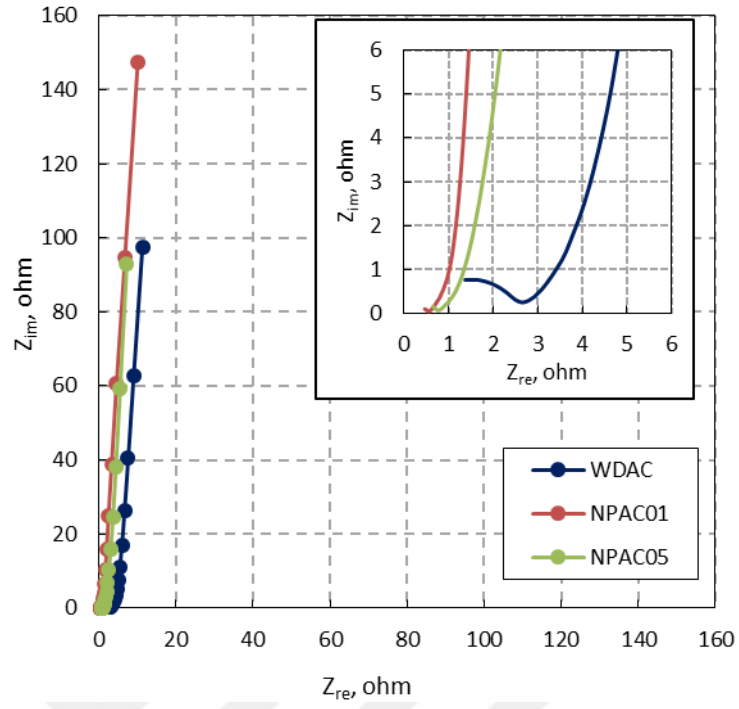
Yapısında azot ve fosfor içeren katkılama aracı kullanılarak ikili katkılamanın ve katkılama oranının SC performansına etkisi iki farklı elektrolit için bu bölümde incelenmiştir.

4.10.1 H₂SO₄ elektrolitinde yapılan analizler

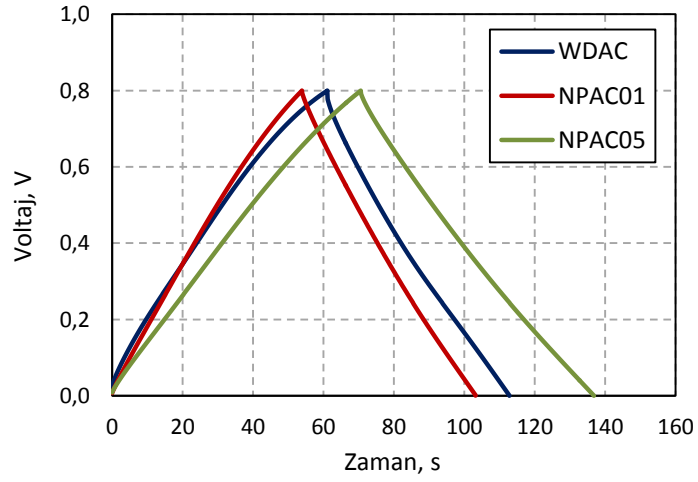
Şekil 4.90'daki 1 M H₂SO₄ elektroliti ile hazırlanan azot ve fosfor katkılı SC'lerin CV analiz eğrilerinin katkısız WDAC'a göre tersinir ve ideal olduğu söylenebilir. NPAC01 örneği daha düşük bir akım yoğunluğunda sabitlenmişken, NPAC05 daha yüksek bir akım yoğunluğunda fakat daha yüksek potansiyel aralığında sabitlenmiştir. Azot ve fosfor katkılı her iki örnek için gözeneklerinde elektrolit iyonlarının rahatça hareket edebildiğini CV analizlerinden ve Şekil 4.91'deki EIS analizinden (yük aktarım dirençleri düşük olduğundan) söylemek mümkündür.



Şekil 4.70 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti)



Şekil 4.71 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti)



Şekil 4.72 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (1 M H_2SO_4 elektroliti)

Şekil 4.92 ve

Çizelge 4.22 birlikte yorumladığında 1 M H_2SO_4 elektrolitinde yapılan analizlerde, NPAC01 spesifik kapasitansı %5 oranında düşürürken, NPAC05 ise %29 oranında

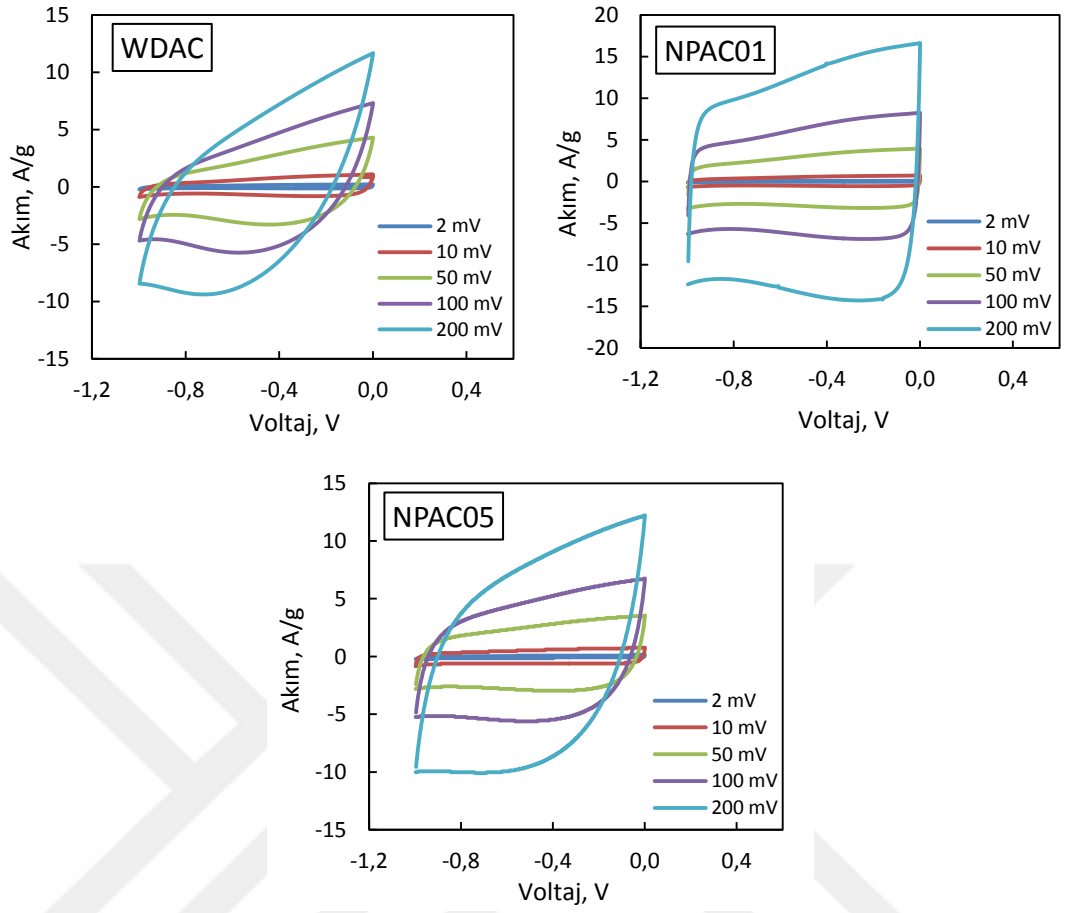
artırmıştır. Bu duruma NPAC01'in katkılama oranının düşük olmasının (1:0.1) neden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.22 Azot ve fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

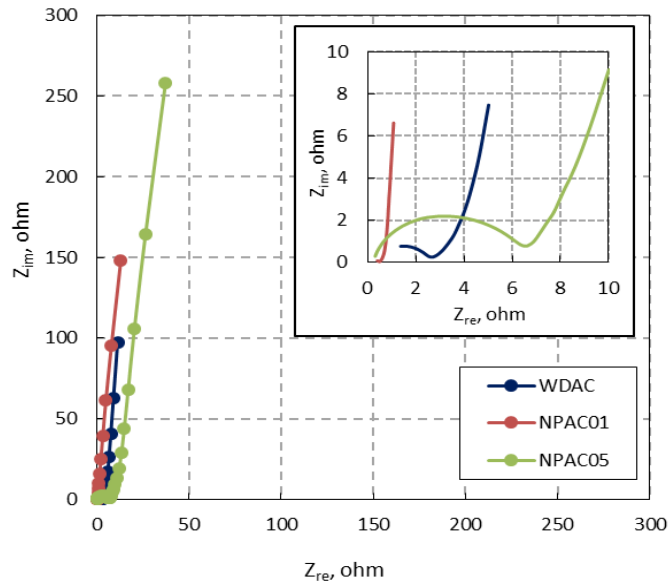
Numune	S _{BET} , m ² /g	H ₂ SO ₄	
		Δt , s	C _s , F/g
WDAC	1648	51.72	129
NPAC01	1404	49.37	123
NPAC05	1307	66.21	166

4.10.2 KOH elektrolitinde yapılan analizler

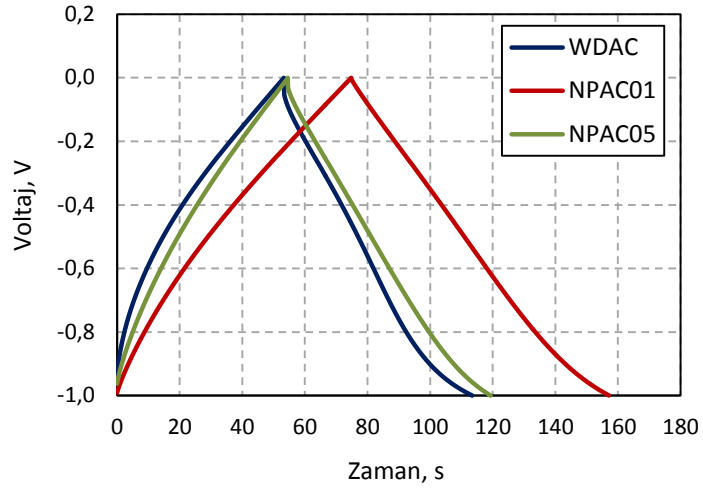
KOH elektrolitinden hazırlanan azot ve fosfor katkılı örneklerin, Şekil 4.93'teki CV analizinde NPAC01 belli bir akım yoğunluğunda sabit değere ulaşmışken, NPAC05 için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. NPAC05'in KOH elektroliti ile tersinmez bir şekilde etkileşime girmiş olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.95'teki GCD analizine bakıldığında NPAC05'in deşarj eğrisinin hemen başında gözlenen potansiyel düşmesi de yukarıdaki çıkarımı desteklemektedir. NPAC05'in Şekil 4.94'teki empedans analizinde de yük aktarım direncinin katkısız örneğe göre oldukça yüksek çıkması durumu gözlenmiştir. Yük aktarım direncinin katkısız WDAC'a göre yüksek çıkması durumu fosfor içeren örneklerde görülmüş olup bu durumun fosfor katkılama oranının yük aktarımını ve iletkenliği düşürdüğü şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.73 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait CV eğrileri (6 M KOH elektroliti)



Şekil 4.74 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait Nyquist eğrileri (6 M KOH elektroliti)



Şekil 4.75 Azot ve fosfor katkılı elektrotlara ait GCD eğrileri (6 M KOH elektroliti)

NPAC01, asidik elektrolitteki sonuçların aksine spesifik kapasitesi % 37 oranında artırırken, NPAC05 ise % 8 oranında düşürmüştür. Bir önceki bölümde asidik elektrolitte gerçekleşen kapasitadaki düşüşe NPAC01'in katkılama oranının düşük olmasının (1:0.1) neden olduğu düşünülmekte iken aslında SC performansına elektrot-elektrolit etkileşiminin etkisinin neden olduğunu söylemek Çizelge 4.23'deki sonuçlara göre mümkündür.

Çizelge 4.23 Azot ve fosfor katkılanmış AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri (6 M KOH elektroliti)

Numune	S_{BET} , m^2/g	KOH	
		Δt , s	C_s , F/g
WDAC	1648	60.15	120
NPAC01	1404	82.37	165
NPAC05	1307	64.82	130

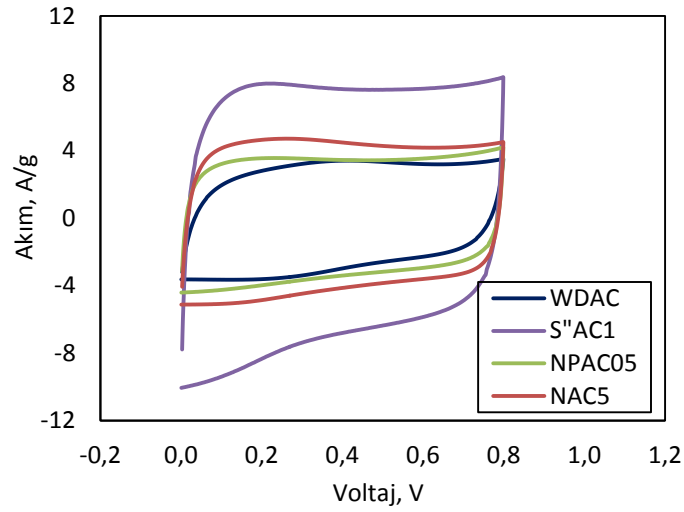
Hem asidik hem bazik elektrolitteki sonuçlar temel alındığında 1 M H_2SO_4 elektrolitinde en yüksek spesifik kapasitans değerini NPAC05 (166 F/g) örneği göstermiştir. İkili katkılama elde edilen bu değer, tekli fosfor katkılama PAC05 (154 F/g) için elde edilen değerden yüksek olmasına rağmen, tekli azot katkılama yapılan NAC5 (181 F/g)'ten daha düşüktür. İkili katkılama yapılan örneklerde spesifik kapasitansın yükselmesine azotun neden olduğu sonucu çıkmaktadır

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında, ilk aşamada atık beyaz pamuklu kumaş (WFAC) ve %100 pamuklu kullanılmış kot kumaşından (WDAC) elektriksel depolama kapasitesinin yüksek olduğu en uygun koşullarda yüksek miktarda aktif karbon üretimi (toplu üretim) yapılması amaçlanmıştır. WFAC örneklerinden süperkapasitör hazırlanması aşamasında yaşanan problemler nedeniyle çalışmalara WDAC örnekleri ile devam edilmesine karar verilmiştir. Karakterizasyon işlemleri ve SC performans analizleri sonucunda WDAC için toplu üretim koşulları; ısıtma işlem sıcaklığı 500 °C ve aktivasyon kimyasalının emdirme oranı 1:1.5 (AC: ZnCl₂) olarak belirlenmiştir.

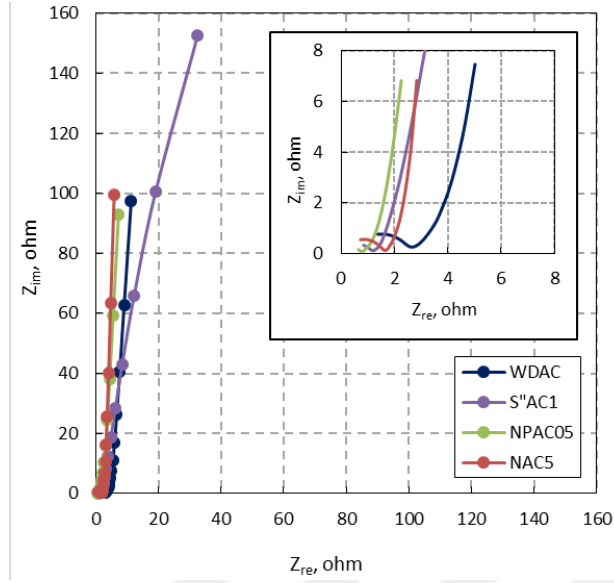
Tezin ikinci aşamasında ise, uygun koşullarda toplu üretilen katkısız aktif karbon örneğinin (WDAC) kapasitif özelliklerini iyileştirmek için emdirme yöntemi ile heteroatom katkılama yapılmıştır. Bu amaçla aktif karbonlara kükürt, azot ve fosfor tekli katkılar ve azot/fosfor ikili katkılama yapılmıştır. Katkılama kimyasalının cinsi, katkı oranı ve elektrolit cinsi gibi parametreler değiştirilerek katkılı örneklerin SC performansları incelenmiştir. En iyi kapasitansa sahip katkılı örneklerin ve katkısız WDAC örneğinin SC performans analiz sonuçları bu bölümde toplu olarak karşılaştırmalı verilmiştir.

Şekil 5.1’de katkılı örneklerin hepsi çakışık bir şekilde EDLC’lerde görülen dikdörtgenimsi bir CV eğrisine sahiptir. Katkılı örneklerin CV eğrileri incelendiğinde, akım yoğunluğu katkısız WDAC’a göre daha düşük potansiyelde sabit akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Bu durum elektrot ve elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen iyon geçişinin daha kolay ve tersinir bir şekilde ilerlediğinin göstergesidir.



Şekil 5.1 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin CV analizi (50 mV sabit tarama hızında, 1 M H₂SO₄ elektroliti)

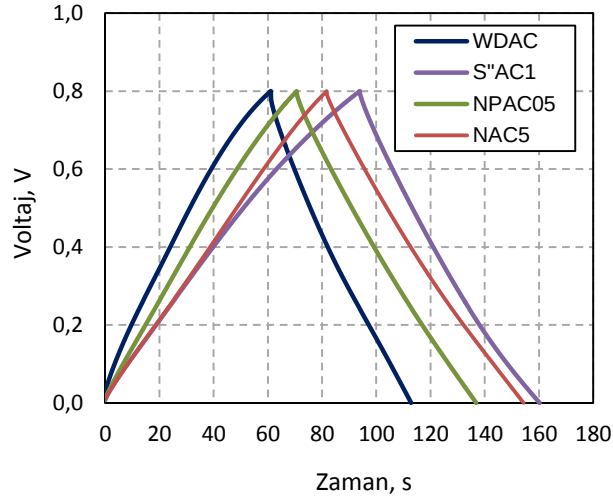
S''AC1, NPAC05 ve NAC5 örneklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, katkılanan heteroatomların grupları belirgin pikler şeklinde gözlenmemiş, sadece tekli fosfor katkılamaında fosfat gruplarına ait pikler net bir şekilde gözlenmiştir. Fakat katkılamanın daha başarılı olduğu fosfor örneklerinin SC performansı, katkısız WDAC örneğine göre genelde daha düşüktür. Tekli fosfor katkılamaındaki tek ve en yüksek değer, 6 M KOH elektrolitinde PAC05 (154 F/g) için elde edilmiş, kapasitans katkısız WDAC örneğine göre %28 oranında artırılmıştır. Şekil 4.83'teki PAC05 örneğine ait CV eğrisi de redoks reaksiyonları nedeniyle tersinmez proseslerin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 5.2 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerine ait Nyquist eğrileri (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Şekil 5.2'deki Nyquist eğrilerinden, katkılı örneklerin yarım daire çaplarına bakıldığında yük aktarım dirençlerinin katkısız WDAC'a göre daha düşük, yani elektrik iletkenliklerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Özellikle NAC5 örneğinin düşük frekans bölgesindeki eğrisinin reel eksene göre eğiminin, diğerlerine göre oldukça yüksek olması (dik şekilde) elektrot yüzeyinde yük birikiminin daha hızlı olduğunu göstermektedir.

SC performansının belirlenmesinde özellikle önemli olan GCD analizi sonuçlarına bakıldığında (Şekil 5.3), katkılı örneklerin ideal simetrik üçgenimsi şekle sahip olduğu gözükmemektedir. Ayrıca katkısız WDAC örneğinin deşarj prosesinin hemen başlangıcında hafif şekilde gözlenen potansiyel düşmesi (IR drop) katkılı örneklerde kaybolmuştur.



Şekil 5.3 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin GCD analizi (1 M H₂SO₄ elektroliti)

Katkılamanın yoğun olarak gerçekleşmediği S''AC1, NPAC05 ve NAC5 örneklerinin katkısız WDAC'a göre kapasitansı nasıl artırdığı sorusuna gelirsek (Şekil 5.3 ve Çizelge 5.1), bu durumun aslında katkılama esnasında yapılan ikinci ısı işleminden (800 °C'de) kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı grafikleri incelendiğinde, ikinci kez ısı işlem gören katkılı örneklerin katkılamalardan dolayı yüzey alanı, katkısız WDAC'a göre azalsa da gözenek yapılarının değişimi SC performanslarını olumlu yönde etkilemiştir.

Çizelge 5.1 Katkısız WDAC ve en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri

Numune	S _{BET} ,	H ₂ SO ₄ (1 M)		KOH (6 M)	
	m ² /g	Δt, s	C _s , F/g	Δt, s	C _s , F/g
WDAC	1648	51.72	129	60.15	120
S''AC1	1316	66.32	166	74.84	157
NPAC05	1307	66.21	166	64.82	130
NAC5	1216	72.57	181	80.87	162

SC performanslarının karşılaştırılmasında incelenmek istenen bir diğer parametre ise elektrolit cinsinin etkisidir. Buna göre Çizelge 5.1'de en iyi SC performansı gösteren katkılı AC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri her iki elektrolit (1 M H₂SO₄ ve 6

M KOH) için incelendiğinde asidik elektrolitte (1 M H₂SO₄) daha iyi sonuçlar alındığı açıkça görülmektedir. En yüksek spesifik kapasitansa sahip NAC5 örneği katkısız WDAC örneğine göre kapasitansı, asidik elektrolitte % 40, bazik elektrolitte % 35 oranında artırmıştır.

Elde edilen bu sonuçlar, tez çalışmasına benzer olarak literatürde atık kumaşlarla yapılan SC çalışmalarındaki sonuçlarla karşılaştırılmıştır:

Öncelikle aktivasyon kimyasalının katkı oranı ve ısıtma sıcaklığının etkisinin incelendiğinde tezin ilk aşamasında, Cordero-Lanzac ve ekibi tarafından yapılan atık kot kumaşının kullanıldığı benzer çalışma ile sonuçlar karşılaştırılmıştır (Cordero-Lanzac vd 2018). Cordero-Lanzac ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada en iyi SC performansı (AC:H₃PO₄) 1:0.5 oranında ve 900 °C’te üretilen örnek için üçlü elektrot sisteminde, 1 M H₂SO₄ elektrolitinde, (-0.4) – 0.9 V potansiyel aralığında ve 0.25 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda 237 F.g⁻¹ bulunmuştur. Bu tez kapsamında katkısız WDAC örneğinin toplu üretimi için parametrelerin belirlenmesinde yapılan deneyler sonucunda en iyi SC performansı (AC:ZnCl₂) 1:1.5 oranında ve 500 °C’te üretilen örnek için ikili elektrot sisteminde, 1 M H₂SO₄ elektrolitinde, 0 – 0.8 V potansiyel aralığında ve 1 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda 129 F.g⁻¹ bulunmuştur. SC performansının üçlü elektrot sisteminde ve yaklaşık dörtte biri kadar düşük akım yoğunluğunda analiz edilmesiyle Cordero-Lanzac ve ekibi tarafından bulunan kapasitans değerinin (237 F.g⁻¹) bizim elde ettiğimiz değere (129 F.g⁻¹) göre yüksek olması beklenen bir durumdur. Fakat Cordero-Lanzac’ın daha geniş bir potansiyel aralığında çalışmış olduğunu da gözardı etmemek gerekir. Bu iki çalışma karşılaştırıldığında tezin ilk aşaması için literatürle uyumlu ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

AC üretim prosesi, SC hazırlama tekniği ve analiz koşulları bakımından tez çalışmasına en benzer çalışma Viyajakumar ve diğerleri tarafından 2018 yılında yayımlanmıştır. (Viyajakumar vd 2018). Bu çalışmada 3 farklı elektrolit kullanılmasına rağmen bizim çalışmamızla ortak olan 6 M KOH elektroliti için alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Potansiyel farkı (1 V), elektrot sistemi (ikili) ve akım yoğunluğu (1 A.g⁻¹) her iki çalışmada da aynıdır. En temel fark olarak Viyajakumar ve ekibi endüstriyel pamuk atığını hammadde olarak kullanırken, bu tez çalışmasında atık kot kumaşı kullanılmıştır.

2018 yılındaki bu çalışmada en yüksek spesifik kapasitans 6 M KOH için 161 F.g^{-1} bulunmuş iken, bizim çalışmamızda katkısız WDAC için 120 F.g^{-1} bulunmuştur. Fakat daha sonra katkısız WDAC örneğine yapılan azot katkılamasıyla elde edilen NAC5 örneği için spesifik kapasitans (162 F.g^{-1}) arttırılmıştır. Ancak kapasitanstaki bu artışın katkılamadan ziyade 800°C 'de yapılan ikincil ısıtma işleminden kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir.

Atık kot kumaşına erimiş tuz pirolizi yöntemiyle azot katkılanmasıyla yapılan 2019 yılındaki bir çalışmada ise, SC performansı, 6 M KOH elektroliti için üçlü elektrot sisteminde $(-0.9) - 0.1 \text{ V}$ potansiyel aralığında test edilmiştir (Zeng vd 2019). Azot katkılamasının melaminle gerçekleştirildiği bu çalışmada maksimum spesifik kapasitans 0.25 A.g^{-1} akım yoğunluğunda 345.8 F.g^{-1} bulunmuştur. Bu tez kapsamındaki çalışmada ise azot katkılaması emdirme yöntemiyle üre kimyasalı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SC kapasitansı, $(-1) - 0 \text{ V}$ potansiyel aralığında ve 1 A.g^{-1} akım yoğunluğunda azot katkılanmış NAC5 örneği için 6 M KOH elektrolitinde 162 F.g^{-1} , 1 M H_2SO_4 elektrolitinde ise 181 F.g^{-1} bulunmuştur. Potansiyel fark aralığı her iki çalışmada da sabit değişken olmasına rağmen elektrot sistemi ve akım yoğunluğu baz alındığında elde ettiğimiz bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Çünkü düşük akım yoğunluğunda ve üçlü elektrot sistemlerinde kapasitans değerleri artmaktadır. Bu durum, Çizelge 2.2 ve 2.3'te verilen literatür taramalarındaki sonuçlardan da desteklenmektedir.

Özetle literatürde daha çok bazik sulu ve jel elektrolitlerle çalışılmasına rağmen, bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda asidik elektrolitin de iyi sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır.

5.1 Öneriler

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen bulgular sonucunda daha sonraki çalışmalara yol göstermesi açısından aşağıdaki hususların dikkate alınması önerilmektedir:

- Beyaz atık kumaştan elde edilen AC'nin yüzey alanı literatürdeki sonuçlara bakıldığında oldukça yüksek olmasına rağmen SC hazırlamada yaşanan

zorluklardan dolayı katkılama çalışmaları yapılamamıştır. WFAC örnekleri için farklı SC hazırlama teknikleri denenerek SC çalışmalarına devam edilebilir. Ayrıca yüksek yüzey alanına sahip bu örnek adsorpsiyon çalışmaları için iyi sonuçlar verebilir.

- Emdirme yöntemi yerine farklı katkılama teknikleri denenebilir.
- Heteroatom katkılamaının SC performansına etkisini incelemek üzere yapılan bu çalışmada katkılamaadan ziyade, katkılama esnasında uygulanan ikincil bir ısıt işlemin (800 °C) örneğin gözenek boyut dağılımını değiştirerek SC performansını olumlu etkilediği sonucuna varılmıştır. CV analizleri de ideal ve tersinir bir EDLC karakteristiğine uygun SC grafiği oluşturarak bu durumu desteklemiştir. Isıt işlem parametresiyle ilgili SC çalışmaları yapılarak performanslar incelenebilir.
- Literatürde daha çok bazik ve sulu elektrolitler tercih edilmesine rağmen asidik sulu elektrolitlerle de çalışılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Aber, S., Khataee, A. and Sheydaei, M. 2009. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresource technology*, 100(24), 6586-6591.
- Abioye, A. M. and Ani, F. N. 2015. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 52, 1282-1293.
- Açıkyıldız, M., Gürses, A. ve Karaca, S. 2014. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 45-49.
- Adinaveen, T., Vijaya, J. J., Raj, M. A., Rajan, P. I., Kennedy, L. J. and Selvam, N. C. S. 2017. Hierarchically arranged strontium oxide nanospheres-Impregnated carbon cloth for high performance supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 222-227.
- Aktas, Z. 1993. The Adsorption Behaviour of non-ionic reagents on two low rank British coals and their influence on the froth structure and flotation performance. Doktora Tezi, The Victoria University of Manchester, Department of Chemical Engineering, 290, Manchester.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. and Foul, A. A. 2013. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(7), 1183-1190.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Thirukumaran, P., Vinodh, R. and Lee, Y. R. 2019. Green synthesis of nitrogen-doped carbon nanograss for supercapacitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102, 475-486.
- Bhatnagar, A., Hogg, W., Marques, M. and Sillanpää, M. 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Bo, X., Xiang, K., Zhang, Y., Shen, Y., Chen, S., Wang, Y., ... and Guo, X. 2019. Microwave-assisted conversion of biomass wastes to pseudocapacitive mesoporous carbon for high-performance supercapacitor. *Journal of Energy Chemistry*, 39, 1-7.
- Boota, M., Paranthaman, M. P., Naskar, A. K., Li, Y., Akato, K., and Gogotsi, Y. 2015. Waste tire derived carbon-polymer composite paper as pseudocapacitive electrode with long cycle life. *ChemSusChem*, 8(21), 3576-3581.

- Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T. and Aurbach, D. 2017. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12653-12672.
- Boudrahem, N., Delpeux-Ouldriane, S., Khenniche, L., Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F. and Gineys, M. 2017. Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto Activated carbon developed from cotton cloth residue. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 544-559.
- Chiu, Y. H. and Lin, L. Y. 2019. Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101, 177-185.
- Chu, S. and Majumdar, A. 2012. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *nature*, 488(7411), 294.
- Cordero-Lanzac, T., García-Mateos, F. J., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J. and Cordero, T. 2018. Flexible binderless capacitors based on P-ve N-containing fibrous activated carbons from denim cloth waste. *Carbon*, 139, 599-608.
- Danish, M. and Ahmad, T. 2018. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21.
- Daza, L., Mendioroz, S. and Pajares, J. A. 1986. Preparation of Rh/active carbon catalysts by adsorption in organic media. *Carbon*, 24(1), 33-41.
- Deka, B. K., Hazarika, A., Kim, J., Park, Y. B. and Park, H. W. 2017. Recent development and challenges of multifunctional structural supercapacitors for automotive industries. *International Journal of Energy Research*, 41(10), 1397-1411.
- Du, X., Zhao, W., Wang, Y., Wang, C., Chen, M., Qi, T., ... and Ma, M. 2013. Preparation of activated carbon hollow fibers from ramie at low temperature for electric double-layer capacitor applications. *Bioresource technology*, 149, 31-37.
- Dubey, R. and Guruviah, V. 2019. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. *Ionics*, 1-27.
- El-Hendawy, A. N. A. 2003. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon*, 41(4), 713-722.
- Feng, W., He, P., Ding, S., Zhang, G., He, M., Dong, F., ... and Liu, M. 2016. Oxygen-doped activated carbons derived from three kinds of biomass: preparation, characterization and performance as electrode materials for supercapacitors. *RSC Advances*, 6(7), 5949-5956.

- Fu, M., Chen, W., Ding, J., Zhu, X. and Liu, Q. 2019. Biomass waste derived multi-hierarchical porous carbon combined with CoFe₂O₄ as advanced electrode materials for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 952-960.
- Gao, Q., Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E. and Béguin, F. 2012. Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9611-9617.
- Gierszewska-Druzynska, M. and Ostrowska-Czubenko, J. 2010. The effect of ionic cross linking on thermal properties of hydrogel chitosan membranes. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivates*, 15, 25-32.
- Gong, C., Wang, X., Ma, D., Chen, H., Zhang, S. and Liao, Z. 2016. Microporous carbon from a biological waste-stiff silkworm for capacitive energy storage. *Electrochimica Acta*, 220, 331-339.
- Gozalian, A., Behnamghader, A., Daliri, M. and Moshkforoush, A. 2011. Synthesis and thermal behavior of Mg-doped calcium phosphate nanopowders via the sol gel method. *Scientia Iranica*, 18(6), 1614-1622.
- Gökçe, Y. 2014. Biyokütle temelli aktif karbonların yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 246, Ankara.
- Güney, M. S. ve Tepe, Y. 2017. Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1187-1197.
- Guo, M. Q., Huang, J. Q., Kong, X. Y., Peng, H. J., Shui, H., Qian, F. Y., ... and Zhang, Q. 2016. Hydrothermal synthesis of porous phosphorus-doped carbon nanotubes and their use in the oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries. *New Carbon Materials*, 31(3), 352-362.
- Hao, E., Liu, W., Liu, S., Zhang, Y., Wang, H., Chen, S., ... and Yang, H. 2017. Rich sulfur doped porous carbon materials derived from ginkgo leaves for multiple electrochemical energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(5), 2204-2214.
- Hua, M., Chen, T. and Ma, H. 2019. Design of a Functionalized Carbon Cloth Substrate for Ni and Co-Based High-Performance Supercapacitor. *ACS Applied Energy Materials*.
- Huang, Y., Ma, E. and Zhao, G. 2015. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Industrial Crops and Products*, 69, 447-455.
- Hulicova-Jurcakova, D., Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Suárez-García, F., Tascón, J. M. and Lu, G. Q. (2009). Highly stable performance of supercapacitors from

- phosphorus-enriched carbons. Journal of the American Chemical Society, 131(14), 5026-5027.
- Hyun, J. C., Kwak, J. H. and Yun, Y. S. 2019. Microporous waste charcoals for redox-mediated supercapacitors. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 79, 204-209.
- Ibrahim, H., Ilinca, A. and Perron, J., 2008. Energy storage systems-characteristics and comparisons, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(5), 1221–1250.
- IUPAC. 1985. Recommendations. Pure Appl. Chem., 57(4), 603-619.
- IUPAC. 1994. Recommendations. Pure Appl. Chem., 66(8), 1739.
- İnal, İ. 2016. Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 236, Ankara.
- Jin, J., Qiao, X., Zhou, F., Wu, Z. S., Cui, L. and Fan, H. 2017. Interconnected phosphorus and nitrogen codoped porous exfoliated carbon nanosheets for high-rate supercapacitors. ACS applied materials and interfaces, 9(20), 17317-17325.
- Kayman, E. 2009. Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 77, İstanbul.
- Keyser, M. M. and Prinsloo, F. F. 2007. Loading of cobalt on carbon nanofibers. In Studies in surface science and catalysis, 163, 45-73.
- Kozak, M. ve Kozak, Ş. 2012. Enerji depolama yöntemleri. SDU International Technologic Science, 4(2), 17-29.
- Kötz, R. and Carlen, M. J. E. A. 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica acta, 45(15-16), 2483-2498.
- Kwiatkowski, M. 2017. Analysis of the microporous structure of the low-cost activated carbon fibres obtained from flax and jute cloth. Journal of Mathematical Chemistry, 55(10), 1893-1902.
- Li, M., Zhou, M., Wen, Z. Q. and Zhang, Y. X. 2017. Flower-like NiFe layered double hydroxides coated MnO₂ for high-performance flexible supercapacitors. Journal of Energy Storage, 11, 242-248.
- Li, X., Zhao, J., Cai, Z. and Ge, F. 2018. Free-standing carbon electrode materials with three-dimensional hierarchically porous structure derived from waste dyed silk fabrics. Materials Research Bulletin, 107, 355-360.

- Liu, L., Feng, R., Pan, Y., Zheng, X. and Bai, L. 2018. Nanoporous carbons derived from poplar catkins for high performance supercapacitors with a redox active electrolyte of p-phenylenediamine. *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 473-480.
- Lu, Y., Wang, W., Wang, Y., Zhao, M., Lv, J., Guo, Y., ... and Liu, X. 2018. Ultralight supercapacitors utilizing waste cotton pads for wearable energy storage. *Dalton Transactions*, 47(46), 16684-16695.
- Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., ... and Ma, M. 2017. Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors. *Carbon*, 124, 64-71.
- Luo, Y., Luo, C., Zhang, S. W., Wei, J., Lv, W. and Yang, Q. H. 2019. Porous carbons derived from carbonization of tissue papers for supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-7.
- Ma, W., Xie, L., Dai, L., Sun, G., Chen, J., Su, F. ... and Chen, C. M. 2018. Influence of phosphorus doping on surface chemistry and capacitive behaviors of porous carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 266, 420-430.
- Miller, E. E., Hua, Y. and Tezel, F. H. 2018. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 20, 30-40.
- Momodou, D., Bello, A., Oyedotun, K., Ochai-Ejeh, F., Dangbegnon, J., Madito, M. and Manyala, N. 2017. Enhanced electrochemical response of activated carbon nanostructures from tree-bark biomass waste in polymer-gel active electrolytes. *RSC Advances*, 7(59), 37286-37295.
- Obreja, V. V. 2008. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material a review. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(7), 2596-2605.
- Oh, G. H. and Park, C. R. 2002. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81(3), 327-336.
- Ozmak, M. 2010. Biyokütle atıklarından aktif karbon üretimi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 185, Ankara.
- Pandolfo, A. G. and Hollenkamp, A. F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, 157(1), 11-27.
- Park, M. H., Kim, N. R., Yun, Y. S., Cho, S. Y. and Jin, H. J. 2016. Waste coffee grounds-derived nanoporous carbon nanosheets for supercapacitors. *Carbon Letters (Carbon Lett.)*, 19, 66-71.

- Ragone, D. V. 1968. Review of battery systems for electrically powered vehicles (No. 680453). SAE Technical Paper.
- Ramasahayam, S. K., Clark, A. L., Hicks, Z. and Viswanathan, T. 2015. Spent coffee grounds derived P, N co-doped C as electrocatalyst for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 168, 414-422.
- Rashidi, N. A. and Yusup, S. 2017. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314, 277-290.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kwon, E. E., Yang, J., ... and Kim, K. H. 2018. Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*. 52, 441-473.
- Rufford, T. E., Hulicova-Jurcakova, D., Zhu, Z. and Lu, G. Q. 2008. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1594-1597.
- Schaber, C., Mazza, P. and Hammerschlag, R. 2004. Utility-scale storage of renewable energy, *The Electricity Journal*, 17, 21-29.
- Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G. Q. and 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.
- Shuahua, H. W. W., Meixia, W., Qiaoli, X. and Mei, N. 2017. The Comparison Of Different Activation Techniques To Prepare Activated Carbon Materials From Waste Cotton Fabric. *Autex Research Journal*, 17(3), 287-294.
- Silva, T. L., Cazetta, A. L., Souza, P. S., Zhang, T., Asefa, T. and Almeida, V. C. 2018. Mesoporous activated carbon fibers synthesized from denim fabric waste: efficient adsorbents for removal of textile dye from aqueous solutions. *Journal of cleaner production*, 171, 482-490.
- Simon, P. and Gogotsi, Y. 2010. Materials for electrochemical capacitors. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 320-329.
- Sodtipinta, J., Ieosakulrat, C., Poonyayant, N., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., Amornsakchai, T. and Pakawatpanurut, P. 2017. Interconnected open-channel carbon nanosheets derived from pineapple leaf fiber as a sustainable active material for supercapacitors. *Industrial Crops and Products*, 104, 13-20.
- Sun, K., Zhang, Z., Peng, H., Zhao, G., Ma, G. and Lei, Z. 2018. Hybrid symmetric supercapacitor assembled by renewable corn silks based porous carbon and redox-active electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 218, 229-238.

- Tan, X. F., Liu, S. B., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Zeng, G. M., Hu, X. J., ... and Jiang, L. H. 2017. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource technology*, 227, 359-372.
- Tian, W., Gao, Q., Tan, Y., Yang, K., Zhu, L., Yang, C. and Zhang, H. 2015. Bio-inspired beehive-like hierarchical nanoporous carbon derived from bamboo-based industrial by-product as a high performance supercapacitor electrode material. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(10), 5656-5664.
- Vijayakumar, M., Santhosh, R., Adduru, J., Rao, T. N. and Karthik, M. 2018. Activated carbon fibres as high performance supercapacitor electrodes with commercial level mass loading. *Carbon*, 140, 465-476.
- Wan, C., Jiao, Y., Liang, D., Wu, Y. and Li, J. 2018. A high-performance, all-textile and spirally wound asymmetric supercapacitors based on core-sheath structured MnO₂ nanoribbons and cotton-derived carbon cloth. *Electrochimica Acta*, 285, 262-271.
- Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., ... and Huang, W. 2017. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6816-6854.
- Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
- Wang, Q., Zhang, Y., Xiao, J., Jiang, H., Hu, T. and Meng, C. 2019. Copper oxide/cuprous oxide/hierarchical porous biomass-derived carbon hybrid composites for high-performance supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 1103-1113.
- Wu, J., Lynn, J. W., Glinka, C. J., Burley, J., Zheng, H., Mitchell, J. F. and Leighton, C. 2005. Intergranular giant magnetoresistance in a spontaneously phase separated perovskite oxide. *Physical review letters*, 94(3), 037201.
- Xie, L., Sun, G., Su, F., Guo, X., Kong, Q., Li, X., ... and Chen, C. M. 2016. Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(5), 1637-1646.
- Yagmur, E. 2012. Preparation of low cost activated carbons from various biomasses with microwave energy. *Journal of Porous Materials*, 19(6), 995-1002.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z. and Ngah, C. Z. 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.

- Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z. 2014a. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Advanced Energy Materials*, 4(4), 1300816.
- Yan, X., Liu, Y., Fan, X., Jia, X., Yu, Y. and Yang, X. 2014b. Nitrogen/phosphorus co-doped nonporous carbon nanofibers for high-performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 248, 745-751.
- Yang, C. M., and Kim, B. H. 2017. Enhanced electrochemical properties of boron functional groups on porous carbon nanofiber/MnO₂ materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 788, 192-197.
- Yang, Y., Lee, S., Brown, D. E., Zhao, H., Li, X., Jiang, D. ... and Ren, Y. 2016. Fabrication of ultrafine manganese oxide-decorated carbon nanofibers for high-performance electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 211, 524-532.
- Yoda, T., Shibuya, K. and Myoubudani, H. 2018. Preparation of activated carbon fibers from mixtures of cotton and polyester fibers. *Measurement*, 125, 572-576.
- Yu, A., Chabot, V. and Zhang, J. 2013. *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*. CRC press.
- Yu, S., Yang, N., Vogel, M., Mandal, S., Williams, O. A., Jiang, S. ... and Jiang, X. 2018a. Battery- like Supercapacitors from Vertically Aligned Carbon Nanofiber Coated Diamond: Design and Demonstrator. *Advanced Energy Materials*, 8(12), 1702947.
- Yu, X., Wang, S., and Zhang, J. 2018b. Preparation of high adsorption performance activated carbon by pyrolysis of waste polyester fabric. *Journal of materials science*, 53(7), 5458-5466.
- Zeng, D., Wang, S., Peng, J., Gui, Y., Liu, H., Yang, F. and Li, M. 2019. Molten Salt Pyrolysis of Melamine- Modified Denim Fabric Waste into Nitrogen- Doped Activated Carbon for Supercapacitor Applications. *ChemistrySelect*, 4(25), 7649-7658.
- Zeng, J., Cao, Q., Jing, B. and Peng, X. 2016. Hierarchical porous nitrogen doping activated carbon with high performance for supercapacitor electrodes. *RSC Advances*, 6(19), 15320-15326.
- Zhang, C., Wei, Y. L., Cao, P. F. and Lin, M. C. 2018. Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3091-3106.
- Zhang, H. H., Ma, C., Tong, J., Hu, Y. F., Zhao, J., Hu, B. and Wang, C. Y. 2016a. Effect of potassium sulfate in mineral precursor on capacitance behavior of as-prepared activated carbon. *Fuel Processing Technology*, 142, 235-241.

- Zhang, H., Ma, C., Hu, Y., Maclellan, A., Hu, B., Zhao, J. ... and Cheng, C. 2016b. Effect of sulfate in mineral precursor on capacitance behavior of prepared activated carbon. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(12), 3437-3445.
- Zhang, J. and Zhao, X. S. 2012. On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818-841.
- Zhang, L. L. and Zhao, X. S. 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, R. R., Xu, Y. M., Harrison, D., Fyson, J., Qiu, F. L. and Southee, D. 2015. Flexible strip supercapacitors for future energy storage. *International Journal of Automation and Computing*, 12(1), 43-49.
- Zhang, S. and Pan, N. 2015. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401.
- Zhao, X., Wang, S. and Wu, Q. 2017. Nitrogen and phosphorus dual-doped hierarchical porous carbon with excellent supercapacitance performance. *Electrochimica Acta*, 247, 1140-1146.
- Zhi, L., Zhang, W., Dang, L., Sun, J., Shi, F., Xu, H., ... and Lei, Z. 2018. Holey nickel-cobalt layered double hydroxide thin sheets with ultrahigh areal capacitance. *Journal of Power Sources*, 387, 108-116.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevgi Nilay ÇABUK
Doğum Yeri : Alanya-Antalya
Doğum Tarihi : 19.04.1992
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Hürriyet Anadolu Lisesi (2010)
Lisans : Ankara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2016)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Mart 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

TÜBİTAK Bilimsel Programlar Uzman Yrd. Haziran 2018 –