

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN BİYOKÜTLE
TEMELLİ ELEKTROT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Burak BAYKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2023

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN BİYOKÜTLE TEMELLİ ELEKTROT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Burak BAYKAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Yenilenebilir enerji kaynaklarının birincil enerji tüketimindeki payı arttıkça farklı enerji depolama teknolojilerine duyulan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır. Bu depolama teknolojileri arasında özellikle süperkapasitörler sahip oldukları oldukça yüksek güç yoğunlukları, hızlı şarj-deşarj oranları ve oldukça uzun döngü ömürleriyle yakıt hücreleri ve bataryalara göre farklı kullanım senaryolarında çok büyük avantajlar sağlamaktadır. Buna karşılık süperkapasitörlerin enerji yoğunlukları halen yeterli seviyede değildir ve bu durum süperkapasitörlerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu amaçla bilim insanları son yıllarda süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu arttırmayı amaçlayan çeşitli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalardan biri de asimetrik süperkapasitör uygulamalarıdır. Teorik sınırlarına ulaşan Elektrokimyasal Çift Tabaka Süperkapasitörler (EDLC) ve Psödokapasitörlerin aksine asimetrik süperkapasitörler, iki farklı elektrotun farklı çalışma potansiyel aralıklarından yararlanarak süperkapasitörün çalışma potansiyeli aralığını genişletmeyi ve bu şekilde enerji yoğunluğunu arttırmayı hedeflemektedir.

Bu tez çalışması kapsamında da üç farklı atık biyokütleden kimyasal aktivasyon yoluyla üretilen aktif karbonların (AC) negatif elektrot malzemesi (anot) ve sentezlenen metal oksit-iletken polimer nanokompozitlerinin (PANI-MnO₂ ve PPy-MnO₂) pozitif elektrot malzemesi (katot) olarak kullanıldığı asimetrik süperkapasitörler geliştirilmiştir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların karakterizasyonları elementel analiz, BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı, SEM, XPS, RAMAN, TGA gibi analiz yöntemleri ile yapılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyonları ise XRD, FTIR, CTEM ve SEM analizleri ile yapılmıştır. Elektrot malzemesi olarak kullanılan aktif karbonların ve nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları simetrik ve asimetrik hücre kurulumlarında CV, GCD ve EIS yöntemleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar özellikle PPy-MnO₂ nanokompoziti ile hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerin özgül kapasitans değerlerinden ödün vermeden 1.2 V ve 1.5 V potansiyelde kararlı çalışabildiklerini göstermiştir.

Ocak 2023, 152 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Asimetrik süperkapasitör, nanokompozit, aktif karbon, enerji depolama, atık biyokütle

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DEVELOPMENT OF BIOMASS-BASED ELECTRODE MATERIALS FOR ASYMMETRIC SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Burak BAYKAL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali SINAĞ

As the share of renewable energy resources in primary energy consumption increases, the need for different energy storage technologies is increasing day by day. Among these storage technologies, supercapacitors, in particular, provide significant advantages in various usage scenarios compared to fuel cells and batteries, due to their ultra-high power densities, fast charge-discharge rates, and very long cycle life. On the other hand, the energy densities of supercapacitors are still not at a sufficient level and this challenge limits the different applications of supercapacitors. For this purpose, scientists have carried out various research studies aiming to increase the energy density of supercapacitors in recent years. One of these studies is asymmetric supercapacitor applications. Contrary to Electrochemical double layer supercapacitors (EDLC) and pseudocapacitors, which reach their theoretical limits, asymmetric supercapacitors aim to expand the total working potential range of the supercapacitor by utilizing the different working potential ranges of two different electrodes and thus to increase the energy density. Within the scope of this thesis, asymmetric supercapacitors have been developed using activated carbons (AC) produced by chemical activation method from three different waste biomass are used as negative electrode material (anode) and synthesized metal oxide-conducting polymer nanocomposites (PANI-MnO₂ and PPy-MnO₂) as positive electrode material. Characterizations of activated carbons produced at different activation temperatures were conducted using elemental analysis, BET surface area and pore size distribution analysis, SEM, XPS, RAMAN and TGA analysis. The characterizations of the synthesized nanocomposites were performed using XRD, FTIR, CTEM and SEM analysis. The electrochemical performance of activated carbons and nanocomposites used as electrode materials was evaluated with CV, GCD and EIS methods in symmetric and asymmetric cell setups. The results showed that asymmetric supercapacitors, especially those prepared with PPy-MnO₂ nanocomposite, can operate stably at 1.2 V and 1.5 V potential windows without compromising their specific capacitance values.

January 2023, 152 pages

Key Words: Asymmetric supercapacitor, nanocomposite, activated carbon, energy storage, waste biomass

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

İş hayatı ile birlikte uzun ve yorucu geçen doktora sürecim boyunca gösterdiği büyük sabır ve anlayışın yanında tez çalışmamda özgür düşünmemi teşvik eden ve yüksek lisans öğrenimim için kendisiyle tanıştığım 2012 yılından bu yana bana hep yol gösteren, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Sınağ'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü),

Tez izleme komitemde jüri olarak yer alarak öneri ve tavsiyeleri ile bana hep yol gösteren ve beni dinleyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Meltem Çelik ve Doç. Dr. Hakan Kayı'ya,

Doktora tez çalışmalarımda kullandığım paslanmaz çelik plakaların temin edilmesinde kıymetli desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Billur Makine (Ankara) Teknik Müdürü Sayın Dr. Eren Billur ile Kalıpsan Savunma Havacılık (Ankara) şirketinin fabrika müdürü Sayın Ender Karaca'ya,

Tanıştığımız günden beri motive edici konuşmaları ile yoğun iş temposunu ve zorlu akademik hayatı daha çekilebilir kılan, beni her zaman destekleyen ve başarılarımı görüp kendisini hep örnek aldığım sevgili arkadaşım Dr. Alinda Öykü Akar'a (BASF Türkiye),

Yüksek lisans yıllarımdan bu yana destekleri ve dostlukları ile yanımda olan kıymetli arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Yusuf Osman Donar (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) ve Araş. Gör. Dr. Duygu Bayramoğlu'na (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü), Tez çalışması kapsamında yaptığım çalışmalarda bana hep destek olan ve moral veren araştırma laboratuvarımızdan ekip arkadaşım Beyza Özoylumlu'ya ve tüm laboratuvar ekibine,

Tez aşamasında verdikleri kritik desteklerle o zorlu sürecin içinden çıkmamda çok büyük katkıları olan kıymetli dostlarım Dr. Selva Bilge Yücel ve eşi Dr. Abdullah Yücel (Roketsan A.Ş.) ile Araş. Gör. Havva Dulkadir'e (Erzurum Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü),

Tez çalışmamın sonlarına doğru yoğun iş tempomuza rağmen çoğu zaman doktora çalışmalarımın geri kalmamam için iş takibinde desteklerini bir gün olsun esirgemeyen Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı'ndan kıymetli çalışma arkadaşlarım Kaan Atalay, Sevtap Gökçe, Esra Boran ve Ayşenur Atik Bilen başta olmak üzere tüm değerli iş arkadaşlarıma,

Özellikle tez çalışmasının son döneminde yoğun iş tempomuza rağmen izin almam konusunda hep anlayış gösteren Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı Genel Sekreter Yardımcısı Sayın Hanzade Sarıçiçek başta olmak üzere kurumdaki tüm yöneticilerime,

Tanıştığımız günden bu yana doktora süreciyle ilgili verdiği tavsiyeleri ve bir an olsun eksik etmediği yardımları için kıymetli dostum Dr. Can Sındıraç'a (Aspilsan Enerji A.Ş.),

Tez çalışmam kapsamında kullandığım test cihazıyla ilgili haftaiçi veya haftasonu demeden verdiği kıymetli desteklerden dolayı değerli arkadaşım Özcan Polat'a,

Tüm eğitim hayatım boyunca zorlandığım ve vazgeçmek istediğim anlarda yol gösterici nasihatleri ve yüreklendiren sözleri ile beni hep ayağa kaldıran, ikinci annem olarak bildiğim biricik anneannem Hasibe Erdem başta olmak üzere, bugünlere gelmemde her türlü destekleri ile üzerimde emekleri çok olan sevgili dayım Hüseyin Erdem'e, muvaffak olmam için dualarını hiçbir zaman esirgemeyen ve beni hep düşünen halam, amcam, teyzelerim, yengem, enişterim ve kuzenlerime çok teşekkür ederim.

Son olarak beni büyütüp bugünlere getiren, bana hep destek olmanın ötesinde her türlü zorluğu onlarla birlikte göğüslediğim, en ufak başarımla birlikte gururlanan canım annem, canım babam ve canım kız kardeşime ayrıca sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Onların da fedakârlıkları olmadan bu noktalara gelemedim.

Burak BAYKAL
Ankara, Ocak 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.1 Kapasitörler	8
2.2 Süperkapasitörler ve Kullanım Alanları	10
2.2.1 Elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC)	12
2.2.2 Psödokapasitörler.....	13
2.2.3 Asimetrik ve hibrit süperkapasitörler.....	14
2.3 Asimetrik Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri.....	16
2.3.1 Karbon malzemeler.....	18
2.3.1.1 Aktif karbonlar	20
2.3.1.2 Karbür türevi karbonlar	22
2.3.1.3 Karbon nanotüpler	23
2.3.1.4 Grafen	25
2.3.2 Metal oksitler.....	27
2.3.3 İletken polimerler.....	29
2.3.4 Kompozit Malzemeler.....	32
2.4 Süperkapasitör Performansını Etkileyen Faktörler	36
2.5 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	38
2.5.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....	38

2.5.2 Galvanostatik şarj-deşarj testleri(GCD).....	39
2.5.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1 Atık Biyokütlelere Uygulanan Ön İşlemler ve Aktif Karbon Üretimi.....	42
3.2 Hazırlanan Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyonu	48
3.2.1 Verim hesabı	49
3.2.2 Kül tayini, nem ve uçucu madde içeriği belirleme	49
3.2.3 Elemental analiz	50
3.2.4 Yüzey alanı ve toplam gözenek analizleri	51
3.2.5 Termogravimetrik analiz (TGA)	53
3.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	53
3.2.7 X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	54
3.2.8 Raman spektroskopisi.....	55
3.3 Metal Oksit - İletken Polimer Kompozitlerinin Sentezlenmesi	55
3.3.1 Mangan dioksit (MnO ₂) sentezi	57
3.3.2 Polianilin-mangan dioksit (PANI-MnO ₂) nanokompozitinin sentezlenmesi ..	59
3.3.3 Polipirol-mangan dioksit (PPy-MnO ₂) nanokompozitinin sentezlenmesi	60
3.4 Hazırlanan Metal Oksit-İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu .	61
3.4.1 X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD) analizi	61
3.4.2 Yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu (CTEM) analizi	61
3.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi	62
3.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması.....	62
3.6 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	70
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	74
4.1 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyonu.....	74
4.1.1 Verim hesapları	74
4.1.2 Kül tayini, nem ve uçucu madde içeriği	75
4.1.3 Elemental analiz	75
4.1.4 Yüzey alanı ve toplam gözenek analizleri	77

4.1.5 TGA analizi sonuçları	83
4.1.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	85
4.1.7 X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçları	93
4.1.8 Raman spektroskopisi sonuçları	105
4.2 Nanokompozit Numunelerinin Karakterizasyonu	108
4.2.1 X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD) sonuçları	108
4.2.2 Yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu (CTEM) görüntüleri	109
4.2.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi	114
4.3 Elektrokimyasal Performans Testleri	117
4.3.1 Dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj deşarj (GCD) analizleri	117
4.3.1.1 Aktif karbon numunelerinin simetrik hücrede CV ve GCD testleri	118
4.3.1.2 Aktif karbon//Nanokompozit ikililerinin asimetrik hücrede CV ve GCD testleri	127
4.3.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları	135
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	142
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	152

KISALTMALAR DİZİNİ

AC	Aktif Karbon
Ar-Ge	Araştırma geliştirme
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
FT-IR	Fourier Transform Infrared
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonimid
PPy	Polipirol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	X-Ray Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Enerji kaynaklarına göre 2010-2050 yılları arasında dünya genelinde toplam kurulu güç ve elektrik üretimi projeksiyonu	1
Şekil 1.2 Kaliforniya ördek eğrisi	3
Şekil 1.3 Yaygın olarak kullanılan enerji depolama teknikleri.....	4
Şekil 1.4 Ragone diyagramında bazı enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması.....	5
Şekil 2.1 Geleneksel kapasitörün yapısı ve farklı boyutlarda kapasitörlere örnekler	8
Şekil 2.2 Süperkapasitör türlerinin sınıflandırması.....	11
Şekil 2.3 EDLC ve Psödokapasitörlerin yük depolama mekanizmaları	13
Şekil 2.4 Tipik bir asimetrik süperkapasitör tasarımı	15
Şekil 2.5 Kapasitif asimetrik ve hibrit süperkapasitörlerin tipik dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrilerinin şematik gösterimi	16
Şekil 2.6 Sulu elektrolit kullanılan simetrik ve kapasitif asimetrik süperkapasitörlerin potansiyel ve enerji yoğunluğu profilleri.....	18
Şekil 2.7 Farklı boyutlarda karbon ve karbon türevi nanomalzemelere genel bakış	20
Şekil 2.8 Grafen ve farklı karbon malzemelerin iyon difüzyonuna uygunluklarını gösteren şematik karşılaştırma.....	25
Şekil 2.9 MnO ₂ polimorflarının kristal yapıları	28
Şekil 2.10 En sık kullanılan iletken polimer türlerinin kimyasal yapıları.....	30
Şekil 2.11 Temel performans faktörleri ve test yöntemleri.....	37
Şekil 2.12 Farklı hücre kurulumları ve bu hücrelere ait eşdeğer devre modelleri	38
Şekil 3.1 Doktora tez çalışmasının farklı aşamalarını gösteren akış diyagramı	41
Şekil 3.2 Tez çalışması kapsamında kullanılan atık biyokütle çeşitleri.....	42
Şekil 3.3 Homojenize edilmiş biyokütleler için kullanılan titreşimli elek sallayıcı	43
Şekil 3.4 Ön karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri için kurulan piroliz düzeneği	44
Şekil 3.5 Yüksek sıcaklık aktivasyon deneylerinde yapısal bozulma olan seramik küvet	47
Şekil 3.6 Gaz adsorpsiyon teorisine göre yüzey alanı ve gözenek analizinin aşamaları	52
Şekil 3.7 MnO ₂ sentez sürecinin ilk aşaması ve sürecin sonunda oluşan karışım	58
Şekil 3.8 Bağlayıcı miktarının elektrot kaplamalarına ve malzemenin ıslanabilirliğine etkisini gösteren elektrot kaplama denemeleri	68
Şekil 3.9 Elektrot hazırlama sürecinin aşamaları	69
Şekil 3.10 Hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerin bileşenleri.....	70
Şekil 3.11 Ivium Technologies CompactStat.h10800 galvanostat/potansiyostat	71

Şekil 3.12 Süperkapasitör performans testleri için hazırlanan 2 elektrotlu test düzeneği.....	72
Şekil 3.13 Süperkapasitör performans testleri için hazırlanan 3 elektrotlu test düzeneği.....	72
Şekil 4.1 PN-700 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	79
Şekil 4.2 PN-800 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	79
Şekil 4.3 PN-900 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	80
Şekil 4.4 YF-700 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	80
Şekil 4.5 YF-800 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	81
Şekil 4.6 YF-900 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	81
Şekil 4.7 ÇK-700 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	82
Şekil 4.8 ÇK-800 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	82
Şekil 4.9 ÇK-900 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları.....	83
Şekil 4.10 YF numunesinin TGA grafiği.....	83
Şekil 4.11 ÇK numunesinin TGA grafiği	84
Şekil 4.12 PN numunesinin TGA grafiği	84
Şekil 4.13 Çam iğnesi (PN) numunesinin SEM görüntüsü.....	85
Şekil 4.14 PN-450 numunesinin SEM görüntüsü	86
Şekil 4.15 PN-700, PN-800 ve PN-900 numunelerine ait SEM görüntüleri	87
Şekil 4.16 Yer fıstığı (YF) numunesinin SEM görüntüsü	88
Şekil 4.17 YF-450 numunesinin SEM görüntüsü	88
Şekil 4.18 YF-700, YF-800 ve YF-900 numunelerine ait SEM görüntüleri	89
Şekil 4.19 Yer fıstığı (YF) numunesinde yer alan derin kanallara ait SEM görüntüsü ..	90
Şekil 4.20 Çay atığı kurusu (ÇK) numunesinin SEM görüntüsü	91
Şekil 4.21 ÇK-450 numunesinin SEM görüntüsü.....	91
Şekil 4.22 ÇK-700, ÇK-800 ve ÇK-900 numunelerine ait SEM görüntüleri	92
Şekil 4.23 PN-450 numunesinin XPS grafikleri	94

Şekil 4.24 PN-700 numunesinin XPS grafikleri	95
Şekil 4.25 PN-800 numunesinin XPS grafikleri	96
Şekil 4.26 PN-900 numunesinin XPS grafikleri	97
Şekil 4.27 YF-450 numunesinin XPS grafikleri	98
Şekil 4.28 YF-700 numunesinin XPS grafikleri	99
Şekil 4.29 YF-800 numunesinin XPS grafikleri	100
Şekil 4.30 YF-900 numunesinin XPS grafikleri	101
Şekil 4.31 ÇK-450 numunesinin XPS grafikleri.....	102
Şekil 4.32 ÇK-700 numunesinin XPS grafikleri.....	103
Şekil 4.33 ÇK-800 numunesinin XPS grafikleri.....	104
Şekil 4.34 ÇK-900 numunesinin XPS grafikleri.....	105
Şekil 4.35 PN Serisi aktif karbonlara ait Raman spektrumu.....	106
Şekil 4.36 YF Serisi aktif karbonlara ait Raman spektrumu.....	107
Şekil 4.37 ÇK Serisi aktif karbonlara ait Raman spektrumu	108
Şekil 4.38 MnO ₂ nanoparçacıklarına ait XRD kırınım deseni	109
Şekil 4.38 MnO ₂ nanoparçacıklarının CTM görüntüsüne göre boyutları.....	110
Şekil 4.39 MnO ₂ nanoparçacıklarının daha geniş bir alanda CTM görüntüsü.....	111
Şekil 4.40 MnO ₂ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü.....	112
Şekil 4.41 PANI-MnO ₂ nanokompozitinin CTM görüntüsü.....	113
Şekil 4.42 PPy-MnO ₂ nanokompozitinin CTM görüntüsü.....	114
Şekil 4.43 MnO ₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü	115
Şekil 4.44 PANI-MnO ₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü.....	116
Şekil 4.45 PPy-MnO ₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü.....	116
Şekil 4.46 PN-700 numunesine ait CV ve GCD eğrileri	118
Şekil 4.47 PN-800 numunesine ait CV ve GCD eğrileri	119
Şekil 4.48 PN-900 numunesine ait CV ve GCD eğrileri	120
Şekil 4.49 YF-700 numunesine ait CV ve GCD eğrileri	121
Şekil 4.50 YF-800 numunesine ait CV ve GCD eğrileri	122
Şekil 4.51 YF-900 numunesine ait CV ve GCD eğrileri	123
Şekil 4.52 ÇK-700 numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	124
Şekil 4.53 ÇK-800 numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	125
Şekil 4.54 ÇK-900 numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	126
Şekil 4.55 PN-800 // PPy-MnO ₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	129
Şekil 4.56 YF-800 // PPy-MnO ₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	130

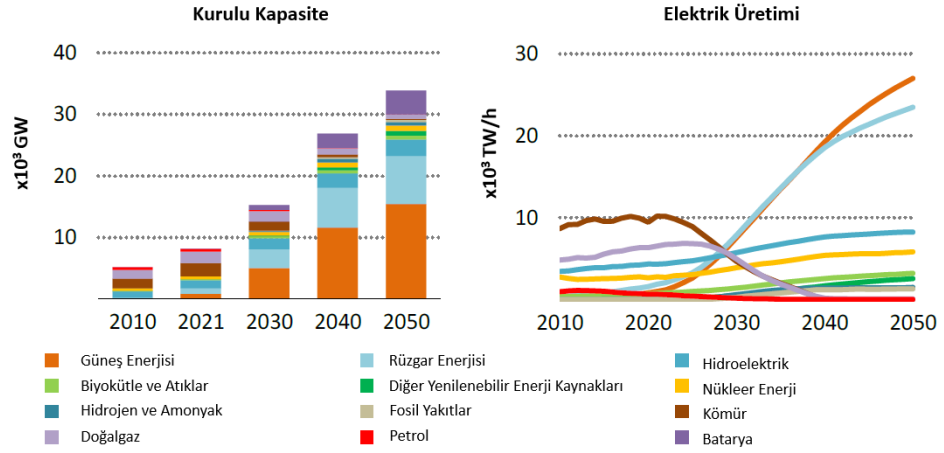
Şekil 4.57 ÇK-900 // PPy-MnO ₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri	131
Şekil 4.58 PN-800 // PANI-MnO ₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	132
Şekil 4.59 YF-800 // PANI-MnO ₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri.....	133
Şekil 4.60 ÇK-900 // PANI-MnO ₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri	134
Şekil 4.61 PN Serisinin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması.....	135
Şekil 4.62 YF Serisinin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması	136
Şekil 4.63 ÇK Serisinin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması.....	136
Şekil 4.64 PN-800 // PPy-MnO ₂ asimetric 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi.....	138
Şekil 4.65 YF-800 // PPy-MnO ₂ asimetric 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi.....	138
Şekil 4.66 ÇK-900 // PPy-MnO ₂ asimetric 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi	139
Şekil 4.67 PN-800 // PANI-MnO ₂ asimetric 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi	140
Şekil 4.68 YF-800 // PANI-MnO ₂ asimetric 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi	140
Şekil 4.69 ÇK-900 // PANI-MnO ₂ asimetric 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi.....	141
Şekil 5.1 Tez çalışması kapsamında hazırlanan en iyi performansa sahip asimetric süperkapasitörlerin çalışma voltaj aralıklarında sağlanan gelişme	144

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Ön Karbonizasyon ve Aktivasyon sonrası elde edilen numunelerin isimleri.....	46
Çizelge 3.2 Mangan dioksit (MnO ₂) temelli nanokompozitlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması	56
Çizelge 4.1 Verim Hesapları	75
Çizelge 4.2 Atık biyokütlelerin nem, kül ve uçuculuk değerleri	75
Çizelge 4.3 Tüm numunelerin elemental analiz sonuçları	77
Çizelge 4.4 Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimlerine ait hesaplamalar	78
Çizelge 4.5 Simetrik süperkapasitör çiftlerinin performans değerleri	127
Çizelge 4.6 Asimetrik süperkapasitör çiftlerinin performans değerleri	128

1. GİRİŞ

18. yüzyılda başlayan ilk sanayi devriminden günümüze kadar geçen uzun süreçte ulusların ekonomik ve sosyal refahı ülkelerin fosil yakıt kaynaklarına erişimine ve kullanımına bağlı olmuştur. Bununla birlikte sürekli artan dünya nüfusu, kentsel büyüme ve hızlı sanayileşme sebebiyle küresel enerji tüketiminde oluşan darboğaz da her yıl katlanarak artmaya devam etmektedir. Hem artan bu talebi karşılayabilmek hem de fosil yakıtların kullanımı nedeniyle ortaya çıkan küresel iklim değişikliğinin yıkıcı etkilerini azaltabilmek amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim her geçen gün daha da hızlanmaktadır.



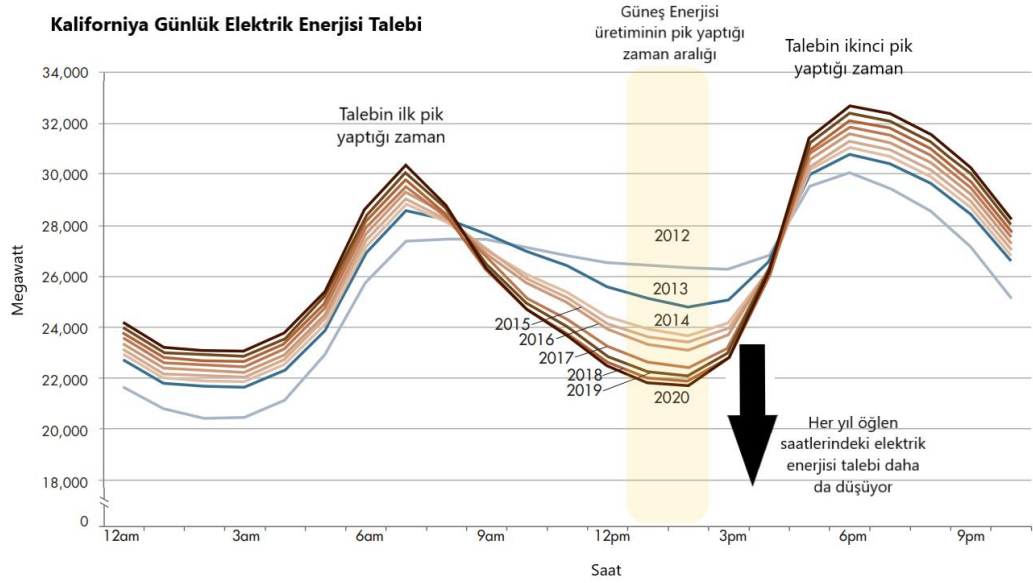
Şekil 1.1 Enerji kaynaklarına göre 2010-2050 yılları arasında dünya genelinde toplam kurulu güç ve elektrik üretimi projeksiyonu (Anonymous 2022b’den değiştirilerek alınmıştır)

Uluslararası Enerji Ajansı’nın (IEA) 2022 yılında “net sıfır emisyon (NZE)” senaryosuna göre hazırladığı 2050 yılı projeksiyonunda kurulu güç kapasiteleri karşılaştırıldığında kömürün yüzyılı aşkın süredir koruduğu liderlik pozisyonunun 2030 yılı itibarıyla güneş enerjisine geçeceği belirtilmiştir (Anonymous 2022). Sadece güneş ve rüzgar enerjisinin küresel elektrik üretimindeki payları toplamı 2021 yılında %10 iken 2030 yılında bu toplamın %40’a ve 2050 yılında da %70’e çıkması beklenmektedir. Enerji üretim ve tüketim alışkanlıklarında yaşanması beklenen bu değişim ve dönüşüm kurulu kapasite beklentileri ile Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Ancak güneş ve rüzgar enerjilerinin

dünya genelinde daha yaygın kullanımının önünde bazı engeller bulunmaktadır. Bu engellerden ilki güneş ve rüzgar enerji kaynaklarının kesintili üretim profiline sahip olmasıdır. Yıl içerisinde birden çok kez rüzgar şiddetinin yetersiz kalması sonucu oluşan kesintiler genellikle 24 saatten uzun sürmekte, bazı durumlarda yaklaşık üç günü bulan kesintiler yaşanmaktadır (Anonymous 2022a). Aynı durum güneş enerjisi için de geçerlidir. Özellikle kış günlerinde fotovoltaik panellere gelen güneş ışığının akşam saatleri itibariyle sona ermesi ve sabah tekrar yükselişe geçmesi arasındaki zaman boşlukları 14-16 saati bulabilmektedir (Anonymous 2022a). Dolayısıyla bu kadar kesintili bir üretim profili ile yalnızca rüzgar ve güneş enerjisini kullanarak elektrik şebekelerindeki minimum talebi (baz yük) belirli süreler için karşılayabilmek mümkün değildir.

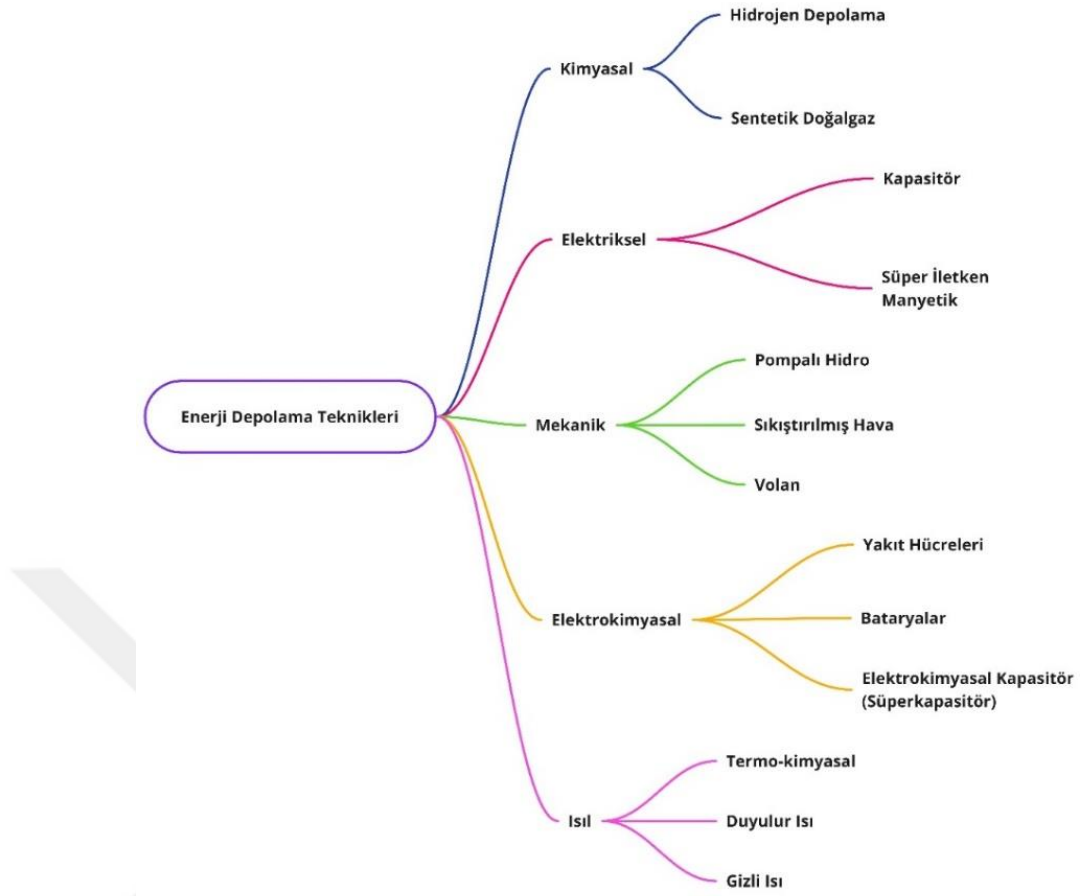
Güneş ve rüzgar enerjisinin yaygın kullanımının önünde duran bir diğer engel de enerji karmasındaki yenilenebilir enerji payının yıllar geçtikçe artması sonucu güneş ve rüzgar enerji üretimi ile en yüksek günlük enerji talebi arasında oluşacak zamanlama dengesizliğidir. Örneğin Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaleti gibi yüksek miktarda şebeke kullanıcısı (32 milyon kullanıcı) ve büyük miktarda kurulu güneş enerjisi gücü olan bir bölgede bu zamanlama dengesizlikleri nedeniyle eyalet iletim ve dağıtım sistemlerinin yakın gelecekte yetersiz kalması beklenmektedir. Kaliforniya Bağımsız Sistem Operatörü (CAISO) tarafından 2012 yılından bu yana sürekli güncellenen “ördek eğrisi (duck curve)”, yenilenebilir enerji üretimi ile günlük enerji talebi arasındaki bu zamanlama dengesizliğini en net şekilde gösteren güç üretim grafiğidir. Sabah saat 07:00 gibi insanların günlük rutinlerine başladığı saatlerde ve güneşin akşam saat 16:00 gibi batmaya başladığı saatlerde enerji tüketim talebinin zirve yaptığı Şekil 1.2’de yer alan grafikten görülmektedir (Anonymous 2016). Buna karşın güneş enerjisi üretiminin zirve yaptığı 13:00-14:00 saatleri arasında enerji tüketim talebinin ciddi bir düşüşle azaldığı dikkat çekmektedir. Ayrıca gün sonunda sistemdeki elektrik enerjisi talebi gecenin ilerleyen saatlerine doğru azaldığından, oluşan talep düşüşünü dengeleyebilmek için sistem operatörü akşam saatlerinde elektrik üretiminin bir kısmını azaltmak veya kapatmak zorunda kalabilmektedir.

Üretim ve tüketim arasındaki bu dengesizlik sonucunda kontrol edilemeyen aşırı enerji arzı, anlık ve dik enerji rampalamaları ve elektrik şebekesinin azalan frekans tepkisi gibi şebekenin istikrarlı çalışmasını engelleyebilecek riskler oluşmaktadır. Tüm bu engellerin ortadan kaldırılabilmesi ve yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın olarak kullanılabilmesi için öncelikle elektrik şebekesinin esnek kalmasını sağlayacak farklı enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 1.2 Kaliforniya ördek eğrisi (Anonymous 2016'dan değiştirilerek alınmıştır)

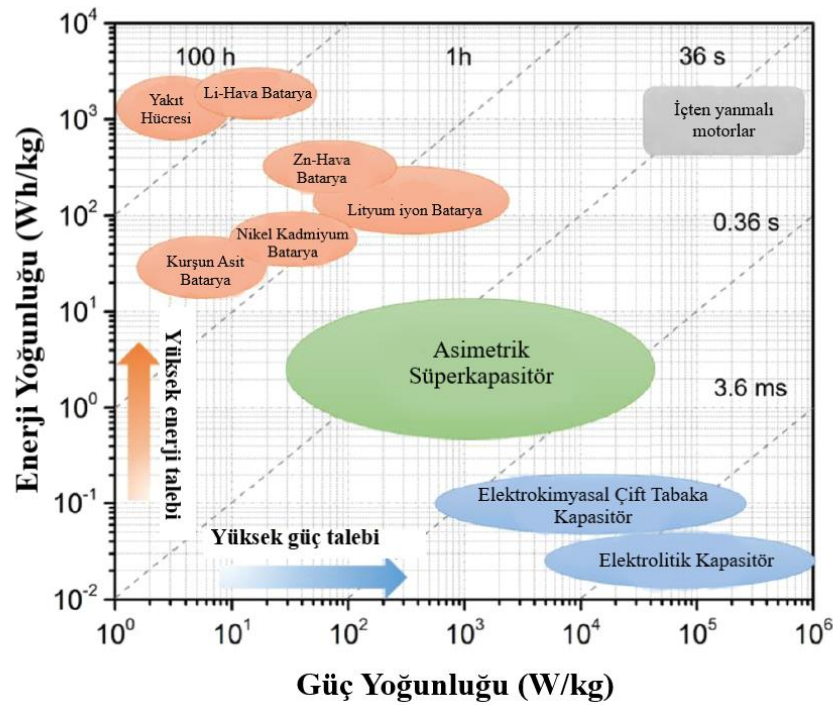
Şebeke ölçeğinde ortaya çıkan bu enerji depolama ihtiyacına ek olarak taşınabilir güç kaynakları, elektrikli araçlar ve mobil elektronik cihazların son yıllardaki yaygın kullanımı da farklı gereksinimlere ihtiyaç duyan verimli enerji depolama çözümlerinin geliştirilmesini kritik bir ihtiyaç haline getirmektedir. Uygulamanın tipine göre kimyasal, elektriksel, elektrokimyasal, mekanik ve ısı olmak üzere farklı tipte enerji depolama alternatifleri tercih edilebilmektedir (Anonim 2020). Şekil 1.3'de yaygın olarak kullanılan enerji depolama teknikleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Yaygın olarak kullanılan enerji depolama teknikleri (Anonim 2020’den değiştirilerek alınmıştır)

Farklı enerji depolama teknikleri içerisinde özellikle bataryalar ve süperkapasitörler, sergiledikleri performans ve uygulama alanlarının sıklığı nedeniyle en fazla dikkat çeken iki depolama teknolojisini temsil etmektedir. Eksenleri logaritmik olan ve Wh/kg cinsinden enerji yoğunluğuna karşı W/kg cinsinden güç yoğunluğunun karşılaştırıldığı Şekil 1.4’deki “Ragone” Diyagramında bazı enerji depolama tekniklerinin performansları karşılaştırılmıştır. Bu diyagramdan görüldüğü üzere sahip oldukları yüksek enerji yoğunlukları (180 Wh/kg seviyelerinde) ve diğer batarya tiplerine kıyasla görece daha iyi olan güç yoğunlukları nedeniyle lityum-iyon bataryalar günlük hayatta kullandığımız tüketici elektroniği ürünlerinde en yaygın kullanılan enerji depolama araçlarıdır. Ancak yavaş elektron ve iyon transferinden kaynaklanan çeşitli direnç kayıpları, bataryaların yüksek güçte çalıştırıldıklarında ciddi güvenlik sorunları (ısı üretimi ve dendrit oluşumu) ile karşılaşmalarına neden olmaktadır. Bu sorunlar sebebiyle

çıkan yangınlarda 2013 yılında Boeing 787 Dreamliner uçağı ve 2013-2021 yılları arasında Tesla markasının farklı modellerindeki elektrikli araçlar ciddi şekilde etkilenmiştir (Anonymous 2014, Anonymous 2020). Buna karşın elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler, son derece uzun döngü ömürlerinde (>100.000 döngü) hızlı şarj imkanı ve güvenli bir şekilde yüksek güç yoğunlukları sağlayabildikleri için bazı uygulamalarda bataryaları tamamlayabilir veya onların yerlerine kullanılabilirler. Özellikle son yıllarda ticari araçlar, kamyon ve otobüsler için geliştirilen hibrit platformlar, kesintisiz güç kaynakları (UPS), elektrikli araçlarda ve hafif raylı sistemlerdeki rejeneratif frenleme sistemleri gibi hızlı şarj, mükemmel çevrim kararlılığı ve yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Günümüzde ticari olarak satılan mevcut süperkapasitörler geleneksel kapasitörlere göre çok daha yüksek enerji yoğunlukları ($\sim 5 \text{ Wh. kg}^{-1}$) sağlayabilse de, bu değerler hala bataryalardan (200 Wh. kg^{-1}) ve yakıt hücrelerinden (350 Wh. kg^{-1} 'e varan değerler) önemli ölçüde daha düşüktür (Yan vd. 2014, Shao vd. 2018).



Şekil 1.4 Ragone diyagramında bazı enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması

Bu dezavantaj süperkapasitörlerin kullanılabileceği potansiyel uygulamadaki yaygın kullanımlarını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Dolayısıyla bu alanda çalışan araştırmacılar

son yıllarda özellikle süperkapasitörlerin güç yoğunluğundan ve çevrim kararlılığından ödün vermeden bataryaların enerji depolama kapasitesine ulaşmayı hedefleyen araştırmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı da anot ve katotta iki ayrı malzemenin kullanıldığı (yük depolama mekanizmaları aynı veya farklı olabilir) farklı elektrot tasarımlarından oluşan asimetrik süperkapasitör çalışmalarıdır. Genel olarak süperkapasitörler; elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve asimetrik süperkapasitörler olarak üçe ayrılmaktadır (Shao vd. 2018). Yük depolama mekanizmaları aynı ya da farklı olabilen elektrotların kombinasyonu ile çok çeşitli hücre tasarımları oluşturmaya imkan tanıyan asimetrik süperkapasitörler sayesinde her bir elektrotun sahip olduğu farklı çalışma potansiyeli (çalışma voltajı) aralıklarından yararlanarak tüm süperkapasitörün çalışma voltajının en üst düzeye çıkartılması hedeflenmektedir. Örneğin, sulu elektrolit kullanılan simetrik bir süperkapasitörün maksimum çalışma potansiyeli ~1,2 V ile sınırlandırılırken, asimetrik bir süperkapasitörün çalışma potansiyeli 2,0 V değerinin üzerine çıkarılabilir (Huang vd. 2022). Asimetrik elektrotların sağladığı bu avantaj süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansının ölçülmesinde anahtar bir parametre olan enerji yoğunluğuna (E) doğrudan yansımaktadır. Eşitlik 1.1’de verilen formüle göre enerji yoğunluğu (E), süperkapasitörün kapasitansı (C) ve çalışma potansiyelinin (V) karesi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlik göz önüne alındığında aynı kapasitans değeri için çalışma voltajındaki 2 katlık bir artışın enerji yoğunluğunda 4 katlık bir artışa neden olduğu görülmektedir. Dolayısıyla uygun şekilde tasarlanmış bir asimetrik süperkapasitörün enerjinin yüksek güçle depolanması ve iletilmesi gereken uygulamalarda yüksek enerji yoğunluğu sunma potansiyeli vardır.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.1)$$

Bu doktora tez çalışmasının amacı, biyokütle temelli atıklardan piroliz işlemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların negatif elektrot (anot) malzemesi ve sentezlenen farklı iletken polimer-metal oksit kompozitlerinin pozitif elektrot (katot) malzemesi olarak kullanılabileceği asimetrik süperkapasitörlerin geliştirilmesi ve bu süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarının incelenmesidir. Bu kapsamda ilk olarak 3 ayrı atık biyokütlenin (çam iğnesi, yer fıstığı kabuğu ve atık çay kurusu) 450 °C’de piroliz yöntemi ile ön karbonizasyonu yapılmış, bir sonraki aşamada bu numuneler

Potasyum Hidroksit (KOH) ile muamele edilerek 700-800-900 °C sıcaklıklarda yine piroliz ile kimyasal aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Ayrıca çalışma kapsamında hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerde katot aktif malzemesi olarak kullanmak üzere Polianilin-Mangan dioksit (PANI-MnO₂) ve Polipirol-Mangan dioksit (PPy-MnO₂) kompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar XPS, SEM, BET, FTIR, Raman Spektrometresi, Element Analizi ile karakterize edilirken, sentezlenen kompozitler SEM, XRD ve FTIR analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir. Farklı asimetrik hücre tasarımları ve farklı bileşenlerle (ayırıcı, elektrolit, akım toplayıcı) hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik dolma/boşalma (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile ölçülmüştür.

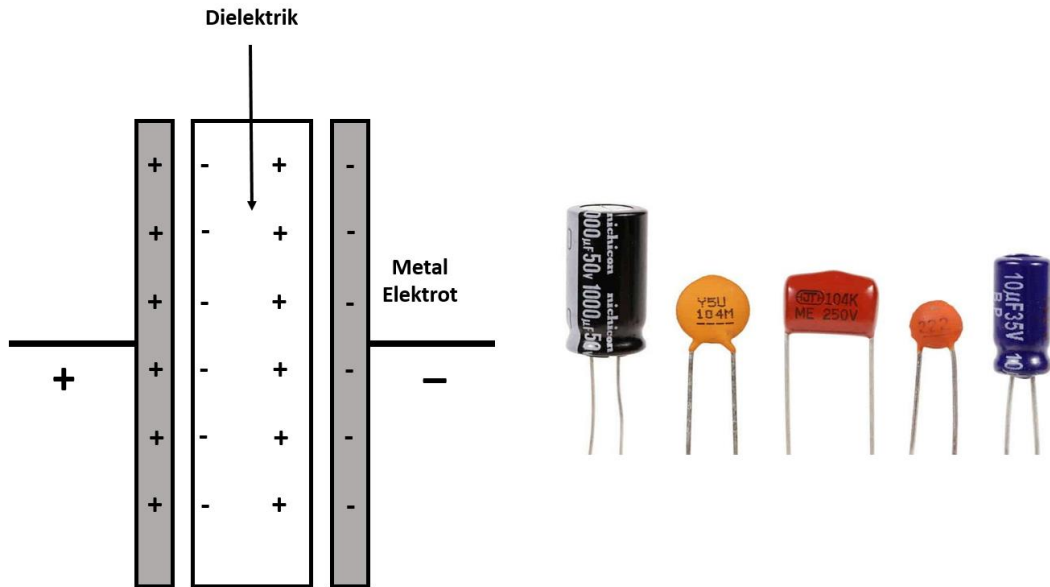
Literatürde farklı girdilerden elde edilen aktif karbonların simetrik hücre tasarımına sahip süperkapasitörlerde kullanıldığı çok sayıda bilimsel makale ve tez çalışması olmasına karşın bu aktif karbonların asimetrik hücrelerde farklı aktif malzeme tasarımları ile daha geniş çalışma potansiyeli aralıklarında denendiği özgün çalışmaların son yıllarda yeni artmaya başladığı dikkat çekmektedir. Özellikle farklı atık biyokütlelerden kimyasal veya fiziksel aktivasyon yoluyla elde edilen aktif karbonların, sahip oldukları değişken gözenek boyutları, gözenek yapıları ve yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar nedeniyle bileşeni oldukları asimetrik süperkapasitörlerin performansını doğrudan etkilediği literatürdeki farklı çalışmalarda bildirilmiştir (Choudhary vd. 2017, Lyu vd. 2019, Pershaanaa vd. 2022). Bu kapsamda tamamlanan tez çalışmasının da literatüre ek bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde süperkapasitör türleri, farklı türlerin çalışma mekanizmaları, süperkapasitörleri oluşturan temel bileşenler, simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını etkileyen ana faktörler ve süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu için kullanılan farklı tekniklere dair genel bilgiler sunulmuş ve sunulan bilgiler literatürden güncel örnekler ile desteklenmiştir.

2.1 Kapasitörler

18. yüzyılın ortalarında keşfedilen kapasitörler, elektrik yüklerinin birbiri ile teması olmayan ve yalıtkan (dielektrik) bir malzeme yardımıyla birbirlerinden ayrılan iki iletken plakanın (metal elektrot) üzerinde biriktirilmesi yoluyla depolanmasına imkan tanıyan pasif bir elektronik devre elemanıdır. Şekil 2.1’de geleneksel bir süperkapasitörün yapısı gösterilmiştir. Kapasitörlerin elektrik yükünü depolama yeteneği **kapasitans** kavramı ile tanımlanır ve birimi farad (F) cinsinden ifade edilir.



Şekil 2.1 Geleneksel kapasitörün yapısı ve farklı boyutlarda kapasitörlere örnekler

Kapasitans (C), her bir iletken plaka üzerindeki yük miktarının (Q), bu iletken plakalar arasında uygulanan gerilime (V) oranıdır. Kapasitans değeri, Eşitlik 2.1’de gösterildiği gibi her bir elektrotun yüzey alanına (A), elektrotlar arası mesafeye (d), vakum ortamının dielektrik sabitine (ϵ_0) ve kullanılan malzemenin bağıl dielektrik sabitine (ϵ_r) bağlıdır.

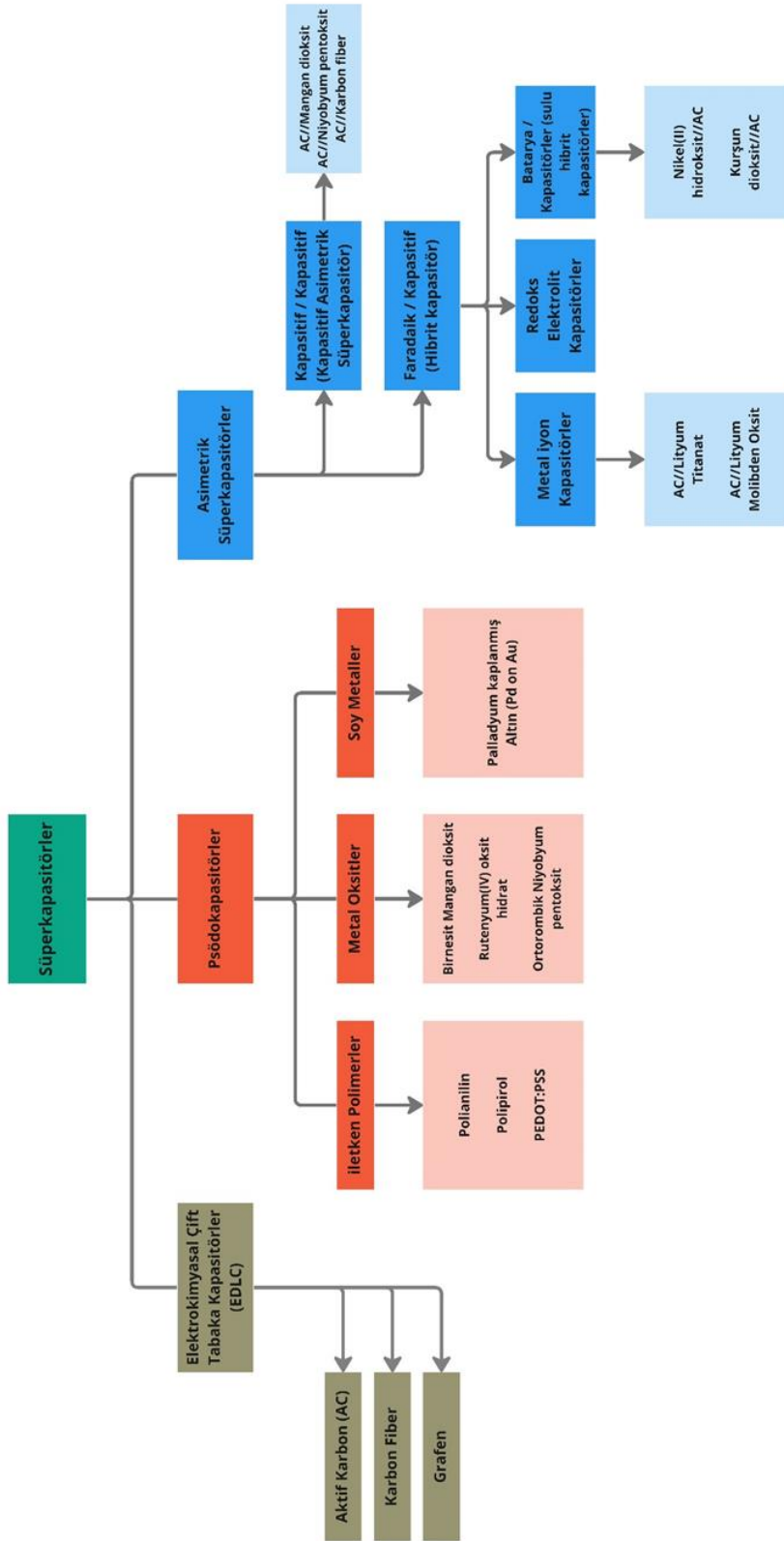
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Süperkapasitörlerin ortaya çıkışı ve gelişimi elektrik yükünün depolama mekanizmalarının ve kapasitörün keşfedilmesi ile başlamıştır. 1745 yılında Alman bilim insanı Ewald Georg von Kleist ve 1746 yılında Hollandalı bilim insanı Pieter van Musschenbroek tarafından ayrı ayrı icat edilen ve “Leyden Kavanozu” olarak adlandırılan ilk kapasitörün bilinmesinin ardından statik elektriğin doğasını anlamaya yönelik çalışmalar pillerin icat edildiği 1880 yıllarına kadar devam etmiştir. 1853 yılında Hermann von Helmholtz, kapasitörlerdeki koloidal süspansiyonları inceleyerek elektriksel yük depolama mekanizmasını araştırmış ve ilk elektriksel çift tabaka modelini geliştirmiştir. Ardından 19. Yüzyılın sonları ve 20. Yüzyılın başında, iki metal elektrot ile sıvı elektrolit arasındaki arayüzeylerde gerçekleşen modern elektriksel çift tabaka teorisi aralarında Louis Georges Gouy, David Leonard Chapman, Otto Stern ve D.C. Grahame gibi öncü elektrokimyacıların bulunduğu bir grup bilim insanı tarafından geliştirilmiştir. Elektriksel çift tabaka konseptinin 20. yüzyılın başından bu yana bilinmesine rağmen ilk elektrokimyasal kapasitör patenti 1957 yılında General Electric şirketi mühendislerinden Howard I. Becker tarafından alınmış ancak hiçbir zaman ticarileştirilememiştir. İlk katı hal (susuz) elektrolit bazlı elektrokimyasal kapasitörler ise SOHIO isimli şirket çalışanı Robert Rightmire tarafından icat edilmiştir. Bu kapasitörler H. I. Becker tarafından icat edilen sulu elektrolite sahip kapasitörlere göre daha yüksek çalışma voltajlarında (3,4-4,0 V) çalışıp daha yüksek enerji yoğunlukları sağlayabilmektedir. 1978 yılında bir Japon şirketi olan Nippon Electric Corp. (NEC) tarafından SOHIO şirketinin bu teknolojisinin lisansı alınmış ve ilk kez “Super-Capacitor” adıyla dünya genelinde farklı uygulamalar için başarıyla ticarileştirilmiştir (Shao vd. 2018).

2.2 Süperkapasitörler ve Kullanım Alanları

Ultrakapasitör olarak da adlandırılan süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere göre kapasitans değerleri çok daha yüksek olan ve yük depolama işlemini, klasik kapasitörlerden farklı olarak elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleştiren gelişmiş kapasitörlerdir. Aralarındaki en temel farklılık süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin çok daha gözenekli ve yüzey alanı daha geniş malzemelerden seçilmiş olmasıdır. Bu özellikleri onlara geleneksel kapasitörlerden çok daha fazla elektrik yükünü yüzeylerinde istifleyebilme avantajı sağlamaktadır. Bu nedenle süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerin depoladığı mikro veya mili Farad değerlerine göre yüzlerce kat fazla enerji depolayabilir ve bu enerjiyi elektrokimyasal bataryalara göre saniyeler veya dakikalar içinde hızlı bir şekilde aktarabilirler. Sahip oldukları yüksek güç yoğunluğuna ek olarak süperkapasitörler yüksek çalışma verimliliği, uzun çevrim ömrü, yüksek performanslı kullanımlarda kararlı çalışması gibi ek avantajlar da sunmaktadır. Süperkapasitörlerdeki enerji depolama mekanizması türüne göre yüksek hızlı elektrostatik veya daha yavaş faradik elektrokimyasal süreçlere dayalıdır. Elektrik yükü, yüzey gözenekliliği yüksek karbon malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler gibi aktif malzemeler ile elektrolit arayüzünde saklanır. Süperkapasitörlerin sabit akımda şarj olurken genellikle doğrusal bir voltaj artışı veya deşarj olurken doğrusal bir voltaj azalışı sergilemesi de bu depolama araçlarını bataryalardan ayıran bir diğer önemli elektrokimyasal özelliktir. Bataryalar yük depolama mekanizmalarında tamamen baskın olan faradik tepkimeler nedeniyle Akım(I)-Potansiyel(V) grafiklerinde keskin tepe noktaları göstermektedir. Yük depolama mekanizmalarındaki bu farklılık elektrotlarında depolanan enerjinin süperkapasitörler için “kapasitans” ve bataryalar için “kapasite” türünden iki farklı birimle tanımlanmasına neden olmaktadır.

Temel bileşenleri elektrolit ile ıslatılmış bir pozitif elektrot (katot), bir negatif elektrot (anot) ve iyon geçirgen bir yalıtkan ayırıcıdan (seperatör) oluşmaktadır. Süperkapasitörler, kabul gören en güncel haliyle elektrik çift tabaka süperkapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve asimetrik süperkapasitörler olmak üzere 3 ana gruba ayrılmaktadır. Şekil 2.2’de bu gruplara ait sınıflandırma gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Süperkapasitör türlerinin sınıflandırması

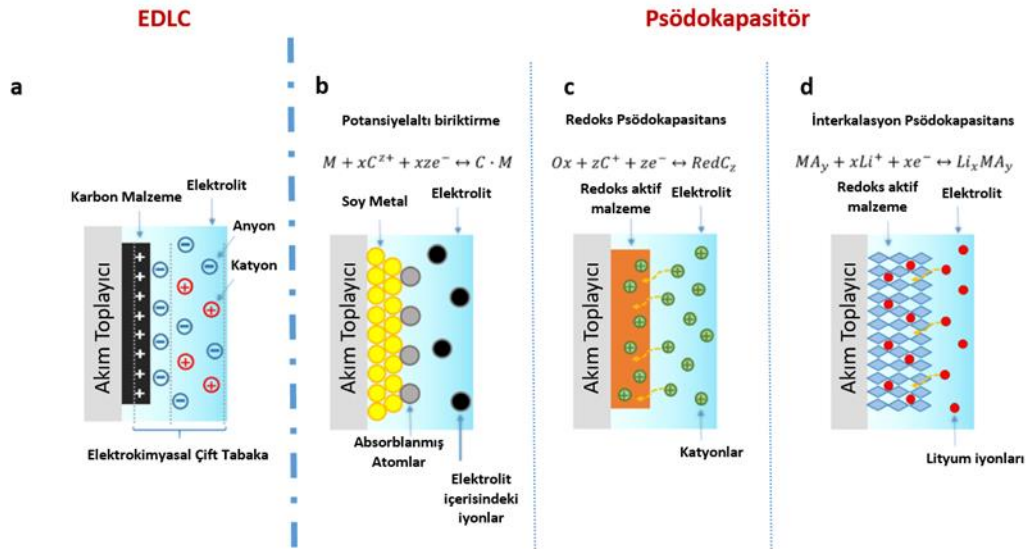
1989 yılında A.B.D Enerji Bakanlığı (DOE), elektrikli ve hibrit araç programında frenleme sisteminin bir parçası olarak kullanılmak üzere yüksek enerji yoğunluklu süperkapasitörler geliştirmeyi hedefleyen uzun vadeli bir çalışmayı destekleyerek günümüzde de faaliyetlerine devam eden süperkapasitör şirketi Maxwell Technologies Inc. ile o dönem anlaşmaya vararak sözleşme imzalamıştır. 1990 yılından sonra kapasitif asimetrik ve hibrit süperkapasitörlerin de geliştirilmesiyle birlikte farklı süperkapasitör türleri her biri kendine özgü hedef uygulamalarda kullanılmak üzere sıklıkla tercih edilmeye başlamıştır. Günümüzde Maxwell Technologies (A.B.D), Murata Manufacturing (Japonya), Panasonic (Japonya), Nippon Chemicon (Japonya), CAP-XX (Avustralya), Yunasko (Birleşik Krallık), Skeleton Technologies (Estonya) gibi dünyanın dört bir yanından büyük ölçekli üreticiler çeşitli uygulamalar için farklı türde süperkapasitörler geliştirmekte ve ticari olarak pazara sunmaktadır.

2.2.1 Elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC)

Bu tip süperkapasitörler, elektrot ile elektrolit arayüzünde kendiliğinden oluşan bir çift tabakada elektrostatik yük adsorpsiyonu ile yüklerin fiziksel olarak ayrılmasını ve depolanmasını esas almaktadır. En basit ve ticari olarak en çok bulunan süperkapasitörlerdir. Herhangi bir yük aktarımı mekanizmaları yoktur, yani enerji depolama mekanizmasında hiçbir faradik süreç meydana gelmez. Bir EDLC'nin özgül kapasitansı genellikle kullanılan karbon malzemenin yüzey alanına ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Bir EDLC elektrodunun kapasitansı yine Eşitlik 2.1'de yer alan formül ile hesaplanabilir. Fiziksel elektrostatik süreçlere göre, elektrik çift katmanın oluşumu ve gevşemesi, $\sim 10^{-8}$ saniye mertebesinde çok kısa bir zaman aralığında gerçekleşir; bu, psödokapasitans için meydana gelen redoks tepkimelerinden (10^{-2} – 10^{-4} saniye) çok daha küçüktür. EDLC'lerin şarj/deşarj süreci, herhangi bir Faradik tepkime olmaksızın yalnızca yüklerin yeniden düzenlenmesini içerir; böylece elektrik çift tabaka potansiyel değişikliklere anında yanıt verebilir (Shao vd. 2018).

2.2.2 Psödokapasitörler

EDLC'lerin aksine sözde kapasitif (psödokapasitif) özellik gösteren elektrot malzemelerinden oluşan psödokapasitörler, fiziksel yük depolama mekanizmasına ek olarak elektrotta bulunan aktif malzemelerin yüzeyinde veya yüzeyine yakın bölgelerde hızlı ve geri dönüşümlü redoks tepkimelerini içeren faradik süreçler yoluyla elektrik yükünü depolamaktadır. Bu mekanizma elektron transferinin bir sonucu olarak elektrot malzemesinin değerliğinde (valence state) yaşanan değişim ile doğrudan ilişkilidir. EDLC ve psödokapasitörlerin sahip oldukları farklı yük depolama mekanizmaları Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Özellikle Şekil 2.3'de yer alan b, c, d görsellerinde ayrı ayrı gösterildiği gibi farklı faradik mekanizmalar, farklı elektrokimyasal kapasitif özelliklere neden olmaktadır.



Şekil 2.3 EDLC ve Psödokapasitörlerin yük depolama mekanizmaları

a.DLC, b. Potansiyelaltı biriktirme, c. Redoks psödokapasitans, d. İnterkalasyon psödokapasitans

Örneğin iyonların 2 boyutlu bir soymetal (platin ve altın gibi) ile elektrolit arayüzünde birikmesi sonucu oluşan “Potansiyelaltı biriktirme” (Şekil 2.3.b), bir redoks aktif malzemenin kullanıldığı faradik redoks sisteminde indirgenmiş türlerin “redoks psödokapasitans” mekanizması (Şekil 2.3.c) ve bir redoks aktif malzemeye iyon

interkalasyonunun olduğu “interkalasyon psödokapasitans” (Şekil 2.3.d) depolama mekanizmaları bulunmaktadır.

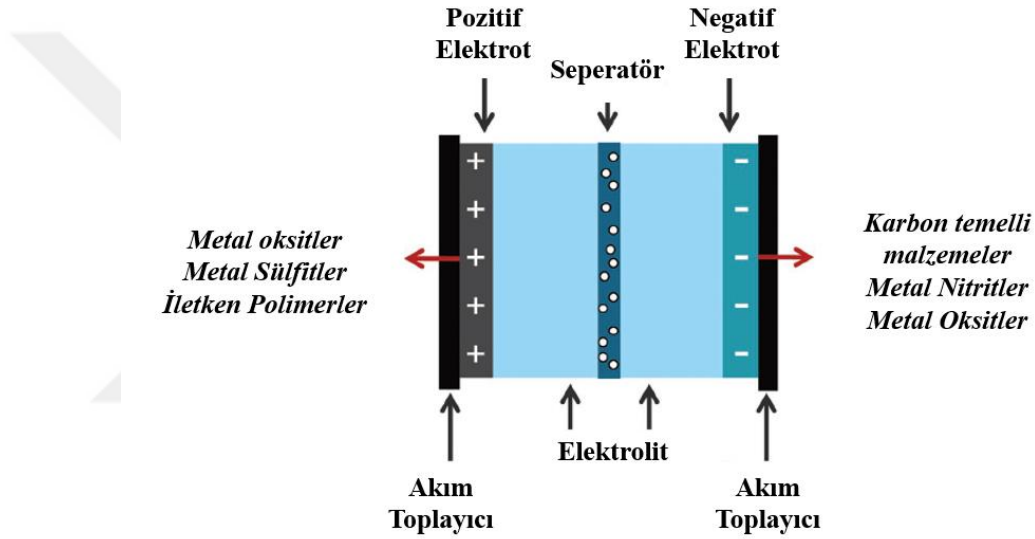
Psödokapasitörlerde genellikle geçiş metal oksitleri (MnO_2 , RuO_2 , Co_3O_4 , SnO_2 , MoO_3) ve iletken polimerler (Polianilin, Polipirol, Politiyofen) gibi malzemeler kullanılmaktadır. Rutenyum(IV) oksit (RuO_2), psödokapasitif davranış sergilediğı bilinen ilk elektrot malzemesi olarak bilinmektedir. 1971 yılında RuO_2 ince film elektrotların kullanımı ile ilk defa keşfedilen psödokapasitörler, elektrokimyasal kapasitörlerin enerji depolama kapasitesini geliştirmek üzere yeni bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. 1980 yılı ve sonrasında Pinnacle Araştırma Enstitüsü (PRI) Rutenyum/tantal oksit psödokapasitif elektrotlardan oluşan yüksek performanslı bir süperkapasitör geliştirmek için araştırma projesi başlatmış ve geliştirdikleri ilk ürüne “PRI Ultrakapasitör” adını vermişlerdir. Ancak bir soy metal olan rutenyumun yüksek fiyatları ve yeryüzünde nadir bulunması nedeniyle, o dönem “PRI ultrakapasitörü” yalnızca lazer silahları ve füze fırlatma sistemleri gibi askeri uygulamalar için kullanılabilmekmiştir.

Psödokapasitörler yalnızca yüzeyde ve yüzeye yakın tabakada değil malzeme yığınının tümünde çalıştığı için, elektriksel çift tabaka kapasitörüne göre gram başına 10-100 kat daha fazla kapasitans sağlarlar (Chee et al. 2015; Wang et al. 2012a). Ancak, faradayik süreçler, faradayik olmayan (kapasitif) süreçlerden daha yavaş olduğı için faradayik kapasitörler bağıl olarak daha düşük şarj-deşarj hızlarına ve güç yoğunluklarına sahiptir (Wang et al. 2012a). Ayrıca elektrotlarda tersinir redoks tepkimeleri gerçekleştiğı için döngü ömürleri de bağıl olarak düşük olur.

2.2.3 Asimetrik ve hibrit süperkapasitörler

Literatürdeki bazı kaynaklarda asimetrik süperkapasitörler, hibrit süperkapasitörlerin bir alt kategorisi olarak tanımlansa da son yıllarda kabul edilen genel görüş bu durumun tam tersini savunmaktadır (Shao vd. 2018). Genellikle iki elektrotun iki farklı yük depolama mekanizmasına (bir elektrot kapasitif diğeri batarya tipi faradik) sahip olduğı veya elektrot malzemesi üzerinde çeşitli oranlarda redoks-aktif bölgelerin bulunduğı durumdaki hücre tasarımları “hibrit süperkapasitör” olarak kabul edilmektedir. Buna

karşın asimetrik süperkapasitörler teorik olarak hibrit süperkapasitörleri de içerisine alan daha geniş bir alanı kapsamaktadır. Asimetrik süperkapasitörler de iki farklı elektrot malzemesi içerir ancak bu elektrotlar benzer yük depolama mekanizmasına sahip farklı elektrot çiftlerinden de (farklı yüzey fonksiyonel gruplara sahip aynı EDLC karbon malzemesinin kullanıldığı kapasitif/kapasitif süperkapasitörler gibi) oluşabilir. Dolayısı ile hibrit süperkapasitörler ve kapasitif asimetrik süperkapasitörler daha genel bir kategori olan asimetrik süperkapasitörlerin alt kategorileridir. Şekil 2.4’de tipik bir asimetrik süperkapasitör tasarımı gösterilmiştir (Huang vd. 2018).

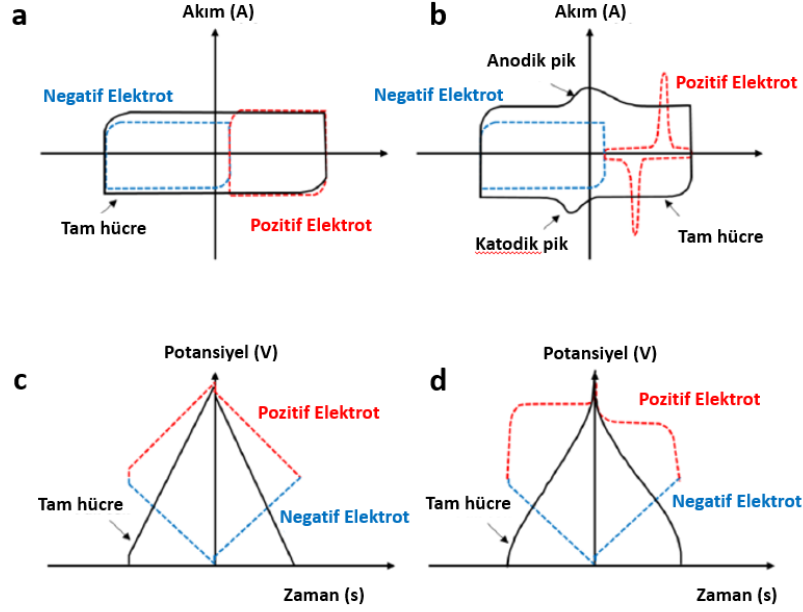


Şekil 2.4 Tipik bir asimetrik süperkapasitör tasarımı (Huang vd. 2018’den alınmıştır)

Süperkapasitör performansları ölçülürken asimetrik elektrotların sahip olduğu yük depolama mekanizmalarına göre oluşturdukları dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrileri de farklılık göstermektedir. İki elektrotun da kapasitif özellik sergilediği kapasitif asimetrik süperkapasitörlerde CV eğrisi ideal bir dikdörtgen şeklinde olurken (Şekil 2.5.a), GCD eğrisi ideal bir üçgen şeklini almaktadır (Şekil 2.5.c). Buna karşın hem kapasitif hem de batarya tipi faradik özellik gösteren iki elektrottan oluşan hibrit süperkapasitörlerde, bir elektrotunun batarya tipi olması nedeniyle CV ve GCD eğrileri belirgin anodik ve katodik piklerle birlikte ideal kapasitif özelliklerden bariz şekilde sapma gösterir. Yine de daha kapasitif benzeri davranış sergilediği söylenebilir (Şekil 2.5.b ve Şekil 2.5.d)

Kapasitif Asimetrik Süperkapasitör

Hibrit Süperkapasitör



Şekil 2.5 Kapasitif asimetrik ve hibrit süperkapasitörlerin tipik dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) eğrilerinin şematik gösterimi

İki asimetrik hücre tasarımı arasındaki bu bariz farklılık süperkapasitörlerin kapasitans hesaplamalarını da etkilemektedir. Tamamen kapasitif elektrotlara dayanan kapasitif asimetrik bir süperkapasitörün elektrokimyasal performansı, $\Delta Q/\Delta U$ oranından türetilen kapasitans değeri dikkate alınarak belirlenebilirken, hibrit bir süperkapasitörde farklı yük depolama mekanizmasına bağlı elektrotların oluşu $\Delta Q/\Delta U$ oranının yanlış tahmin edilmesine ve orantısız kapasitans değerlerinin hesaplanmasına yol açabilir (Shao vd. 2018)

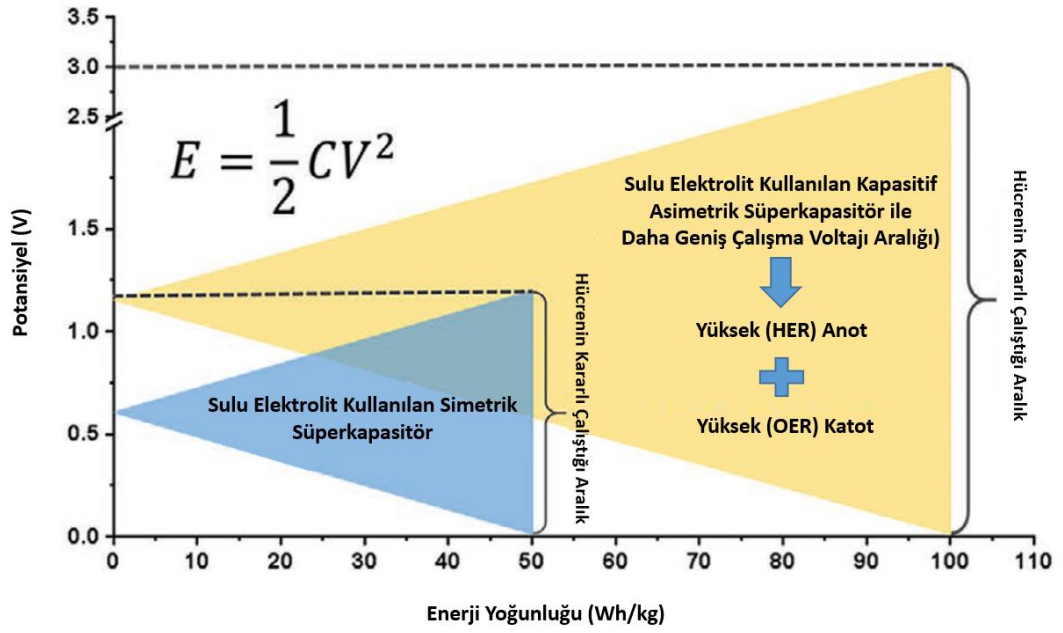
2.3 Asimetrik Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Yüksek elektrokimyasal performans sunması beklenen bir süperkapasitörde kullanılması gereken ideal elektrot malzemesinin;

- Geniş bir çalışma potansiyeli aralığında yüksek mekanik dayanım ve elektrokimyasal kararlılık,

- İyi elektronik ve/veya iyonik iletkenlik,
- Geniş spesifik yüzey alanına ve elektrolitteki iyonların boyutuna yakın gözenek boyut dağılımına sahip olma,
- Düşük toksisite ve güvenli kullanım imkanı sunma,
- Geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilme,
- Kendi kendine deşarj (self-discharge) olmama,
- Düşük üretim maliyeti

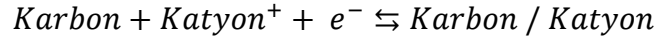
gibi ayırt edici özelliklere sahip olması beklenmektedir (Yan vd. 2014, Yin vd. 2020). Özellikle sulu elektrolit kullanılarak hazırlanacak asimetrik süperkapasitörlerde, negatif elektrodun (anot) hidrojen oluşum tepkimesi (Hydrogen Evolution Reaction-HER) ve pozitif elektrodun (katot) oksijen oluşum tepkimesi (Oxygen Evolution Reaction-OER) aşırı potansiyellerinin (over-potentials) yüksek olan malzemelerden seçilmesi oldukça önemlidir. Bu kapsamda faradik malzemelerden (örn. Co_3O_4 , NiO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiCo_2S_4 , vb.) ziyade EDLC ve psödokapasitif bazlı bazı malzemeler pozitif elektrotlar (karbon bazlı malzemeler, RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , PANI, vb.) veya negatif elektrotlar (karbon bazlı malzemeler, Fe_2O_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , VN, vb.) için çok daha uygundur (Huang vd. 2022). Bu malzemeler arasından seçilerek iki elektrotta da kullanılacak farklı aktif malzemelerin, sahip oldukları farklı çalışma potansiyeli aralıklarından faydalanılarak tüm süperkapasitörün çalışma voltaj aralığı Eşitlik 1.1’de de gösterildiği gibi arttırılabilir. Böylece hem süperkapasitörün yüksek voltaj değerlerinde daha kararlı çalışması sağlanır hem de enerji yoğunluğu önemli ölçüde arttırılabilir. Bu artışı daha net görebilmek için sulu simetrik süperkapasitörlerin ve çok daha geniş bir potansiyel aralığına sahip sulu asimetrik süperkapasitörlerin kararlı çalıştıkları elektrokimyasal potansiyel aralıkları ve sahip olabilecekleri enerji yoğunluğu profillerinin karşılaştırıldığı potansiyel (V)-enerji yoğunluğu (E) grafiği şekil 2.6’da gösterilmiştir (Huang vd. 2022). Bu konuda yapılan araştırmalar sonucunda günümüzde sulu asimetrik süperkapasitörler ile 1,2V olan kararlı çalışma potansiyel sınırı 3V değerine ve 50 Wh kg^{-1} olan enerji yoğunluğu sınırı 100 Wh kg^{-1} değerlerine kadar genişletilmiştir (Choudhary vd. 2017, Huang vd. 2022).



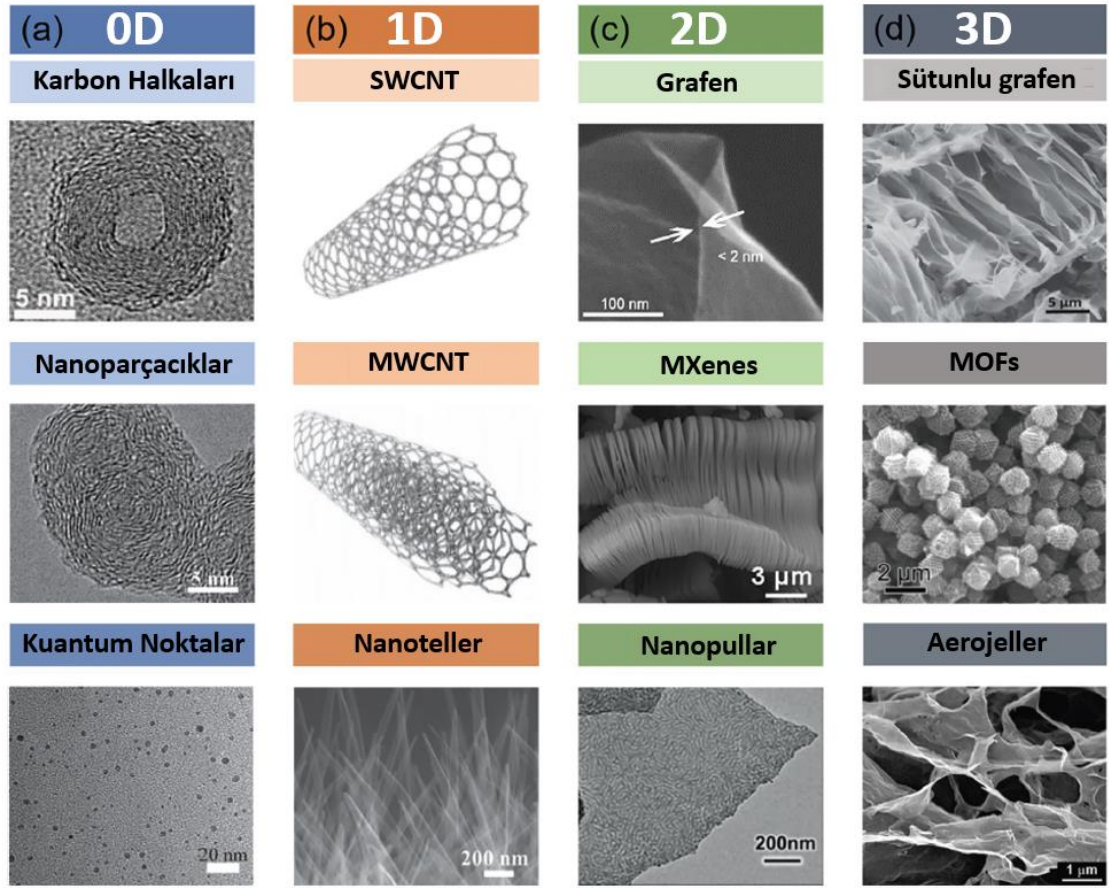
Şekil 2.6 Sulu elektrolit kullanılan simetrik ve kapasitif asimetrik süperkapasitörlerin potansiyel ve enerji yoğunluğu profilleri (Huang vd. 2022)

2.3.1 Karbon malzemeler

Karbon bazlı malzemeler, düşük maliyetleri, bollukları, toksik olmamaları ve çevre dostu olmalarının yanında yüksek elektronik iletkenlikleri ve olağanüstü mekanik kararlılıkları nedeniyle asimetrik süperkapasitörler için en ideal anot malzemesi seçeneği olarak öne çıkmaktadır. Yalnızca süperkapasitörler için değil lityum iyon piller ve yakıt pilleri gibi diğer enerji depolama araçları için de karbon malzemeler bir yapı taşı haline gelmiştir. Bu klasik malzemeler genellikle elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC'ler) olarak çalışmaktadır. Kontrol edilebilir gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği ve yüzey kimyasının fonksiyonlaştırılabilmesi seçeneği bir süperkapasitörden optimum performans elde etmek için elektrot özelliklerinin uyarlanması aşamasında en fazla aranan özelliklerdir. Bir asimetrik süperkapasitörde genellikle negatif elektrot (anot) malzemesi olarak kullanılan karbon malzemelerin anotta meydana getirdiği temsili tepkime aşağıda yer alan Eşitlik 2.2'de gösterilmiştir (Choudhary vd. 2017):



Uzun yıllardır karbon malzeme kaynağı olarak farklı biyokütleler başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Doğal bir biyokütlenin zengin ve kendine özgü mikro yapısı nedeniyle, tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) yapılara sahip karbon malzemeler, kontrol edilebilir bir şekilde üretilmektedir (Bi vd. 2019). Farklı boyutlarla sahip her bir karbon malzeme benzersiz özelliklere sahiptir ve bu özelliklerin süperkapasitör uygulamaları için farklı avantajları bulunmaktadır. Şekil 2.7’de bu geniş karbon malzeme ailesi boyutlarına göre sınıflandırılarak gösterilmiştir (Huang vd. 2022). Daha çok üç boyutlu karbon malzeme sınıfına giren aktif karbonlar hem sahip oldukları hiyerarşik gözenekli yapıları (hierarchical porous) sayesinde hızlı iyon transferine izin vermekte hem de geniş özgül yüzey alanı ile iyonların aktif karbon yüzeyine daha kolay erişebilirliğini sağlayabilmektedir. Bu bölümde başta 3D malzemelerden aktif karbonlar olmak üzere, süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılan 1D malzemelerden karbon nanotüpler, 2D malzemelerden grafen ve geçiş metali karbürleri gibi malzemelerin literatürdeki güncel kullanımlarından çeşitli örnekler verilmektedir. Ayrıca asimetrik süperkapsitör uygulamalarında kullanılmak üzere araştırmacılar tarafından son yıllarda sıklıkla tercih edilen ve içerisinde karbon malzemelerin de yer aldığı farklı kompozit malzemelerin elektrokimyasal performansları ve sağladıkları avantajlara da bu bölümde yer verilmiştir.



Şekil 2.7 Farklı boyutlarda karbon ve karbon türevi nanomalzemelere genel bakış (Huang vd. 2022)

2.3.1.1 Aktif karbonlar

Tüm karbon malzemeler arasında özellikle aktif karbonlar (AC), düşük üretim maliyetleri, geniş teorik yüzey alanları ($\approx 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve makro gözeneklerden ($>50 \text{ nm}$) mikrogözeneklere ($<2 \text{ nm}$) değişen farklı boyutlardaki gözenek dağılımının kontrol edilebilmesi gibi nedenlerle son yıllarda en çok tercih edilen karbon malzeme seçeneği olmuştur (Zhang ve Zhao 2009). Bu çalışmaların büyük bir kısmında doğrudan ticari aktif karbonlar kullanıldığı gözlenmektedir. Bununla birlikte özellikle son yıllarda asimetrik süperkapasitör anot malzemesi olarak kullanılan aktif karbonlar gözenek dağılımının optimize edilmesi ve yüzeylerinin fonksiyonlaştırılabilmesi amacıyla çeşitli işlemlere tabi tutulmaktadır. Asimetrik süperkapasitör uygulamalarında anot ve katot arasındaki yük dengesini koruyabilmek amacıyla katot malzemelerine kıyasla nispeten çok daha büyük miktarlarda aktif karbon, anot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Yu vd. 2016).

Dolayısıyla süperkapasitör çalışmalarında kullanılacak aktif karbonların üretim yöntemlerinin verimliliği ve maliyeti, bu karbon malzemelerin elektrotlarda ticari olarak kullanımlarını doğrudan etkilemektedir.

AC'lar için kapasitif mekanizmanın temelini fiziksel adsorpsiyon/desorpsiyon oluşturmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda, farklı gözenek boyutlarına sahip AC'ların kapasitanslarının büyük ölçüde süperkapasitör hücresinde kullanılan elektrolitin tipine bağlı olduğu belirtilmiştir (Choudhary vd. 2017). Bu kapsamda gözenek boyutları 0,4-0,7 nm aralığında olan AC'ların sulu elektrolitlerle, yaklaşık 0,8 nm boyutundaki gözeneklerinde çoğu organik elektrolitle elektroadsorpsiyona daha uygun olduğu bilinmektedir (Largeot vd. 2008). Bunun nedeni elektrolit iyonlarına yakın boyutta gözeneklere sahip AC'larda maksimum EDLC'nin gözlenebilmesidir (Chmiola vd. 2006, Shao vd. 2018). Gözenek boyutu büyük ölçüde iyon boyutundan sapan aktif karbonlarda kapasitansta önemli kayıplar olabilmektedir. Bu nedenle, enerji/güç yoğunluğunu maksimize etmek için AC'larda gözenek boyutu dağılımının kontrol edilmesi zorunludur. Bu aşamada tercih edilen aktivasyon koşulları gözenek boyut dağılımını ve gözenek yapısını doğrudan etkilemektedir. Örneğin 2018 yılında yapılan bir çalışmada mısır sapından elde edilen biyokömür (biochar) temelli karbon malzeme, potasyum hidroksit (KOH) ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuş $2790.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanına ve $2.04 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ gözenek hacmine sahip AC malzeme elde edilmiştir (Qiu vd. 2018). Elde edilen bu malzeme ile 327 Fg^{-1} özgül kapasitans değerine ulaşılmıştır. Araştırmacılar bu çalışmada aktivasyon maddesi olan KOH miktarının artması ile birlikte mezo gözenek yüzey alanı ve hacminin önemli ölçüde arttığını tespit etmiş, KOH/biyokömür oranının ağırlıkça 2 değerini geçtiği durumlarda daha fazla mikro gözenegın aktive edilmesi nedeniyle birçok mikro gözenegın çöktüğünü ve daha büyük mezogözeneklerle birleştiğini belirtmişlerdir. Bu gibi çalışmalara ek olarak silika, zeolit ve MgO gibi metal-organik çerçevelerden (MOF'ler) yapılmış şablonlar da, AC'larda gözenek boyutunu kontrol etmek amacıyla farklı çalışmalarda başarıyla kullanılmıştır (Choudhary vd. 2017).

Geniş yüzey alanı ve gözenekliliğın kontrol edilebilmesinin yanı sıra, AC'ların yüzeylerinin fonksiyonlaştırılması da, kapasitif performanslarını iyileştirmede önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaçla seçilen yüzey işlevselleştirme yöntemleri, farklı

heteroatomları (oksijen, nitrojen, bor ve kükürt) malzemedeki karbon yapıya bağlayarak aktif karbon yüzeyini hidrofilik hale getirir ve bu şekilde elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu daha da kolaylaşmaktadır. Literatürde, AC'larda fonksiyonel grupların varlığının, özgül kapasitans değerinde yaklaşık %5 ile %10 arasında bir artışa neden olduğu belirtilmiştir (Pan vd. 2007). Özellikle oksijen fonksiyonlaştırılmış AC'ların aksine, nitrojen katkılı AC'lar hem daha kararlı yapıya sahiptir hem de sulu ve organik elektrolitlerle birlikte kullanıldıklarında iyi psödokapasitif performans sergileyebilirler.

AC'lar, asimetrik süperkapasitörlerde (ASc) pozitif elektrot malzemesi (katot) olarak farklı metal oksitlerle birleştirildiğinde, verimli negatif elektrot (anot) malzemeleri olarak öne çıkmaktadır. Şimdiye kadar geliştirilen AC tabanlı ASc tasarımlarından bazıları AC//Ni(OH)₂, AC//MnO₂, AC//LiMn₂O₄ ve AC//V₂O₅ gibi farklı çiftleri içermektedir.

2.3.1.2 Karbür türevi karbonlar

Gogotsi ve ekibi tarafından 2011 yılında keşfedilmiş yeni bir 2 boyutlu geçiş metali karbürleri/karbonitrürleri ailesi olan “MXenes” grubu malzemeler, iyi mekanik özellikleri, yüksek iletkenliği ve güçlü hidrofilik karakteri gibi dikkate değer fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle son on yıldır enerji depolama alanında yoğun ilgi görmektedir (Naguib vd. 2011). MXene'lerin genel kimyasal formülü $M_{n+1}X_nT_x$ 'tir. Bu kimyasal formülde M bir geçiş metalini, “X” karbon ve/veya azotu, “T” yüzey sonlandırma gruplarını (-OH, -F, -O) temsil etmektedir. MXene'ler arasında özellikle $Ti_3C_2T_x$ türündeki MXene'ler, yapılarında bolca bulunan geniş redoks bölgeleri nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında yüksek kapasitans değerleri sunmaktadır (Baig vd. 2022). Özellikle bu malzeme ile birlikte kullanılan elektrolitte yer alan katyonların boyutu, yüzey sonlandırma grubunun türü, yüzey morfolojisi ve katmanlar arası mesafe gibi farklı kriterlere bağlı olarak, $Ti_3C_2T_x$ farklı elektrokimyasal karaktere sahip olmaktadır. Eğer katyonların boyutu ara katman aralığından daha küçükse, katyonlar ara katmanlar boyunca araya girmektedir. Elektrolitik katyonlar $Ti_3C_2T_x$ ara katmanları arasına girdiğinde, zıt yükler arasında elektrostatik çekim yaratır ve bu hızlı redoks tepkimesi psödokapasitif davranışına yol açmaktadır. Bununla birlikte, katyonların boyutu ara katman aralığından büyükse, ara katmanlardan geçemez ve bu da ara

katmanların kenarlarında elektrostatik itme ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, katyonlar yüzeyde adsorbe olarak süperkapasitörün elektriksel çift katmanlı kapasitans (EDLC) profili sergilemesi ile sonuçlanmaktadır (Zang vd. 2020). Bu durum özellikle asidik çözeltilerde MXene'nin olağanüstü kapasitif depolama kapasitesiyle sonuçlanmaktadır.

2.3.1.3 Karbon nanotüpler

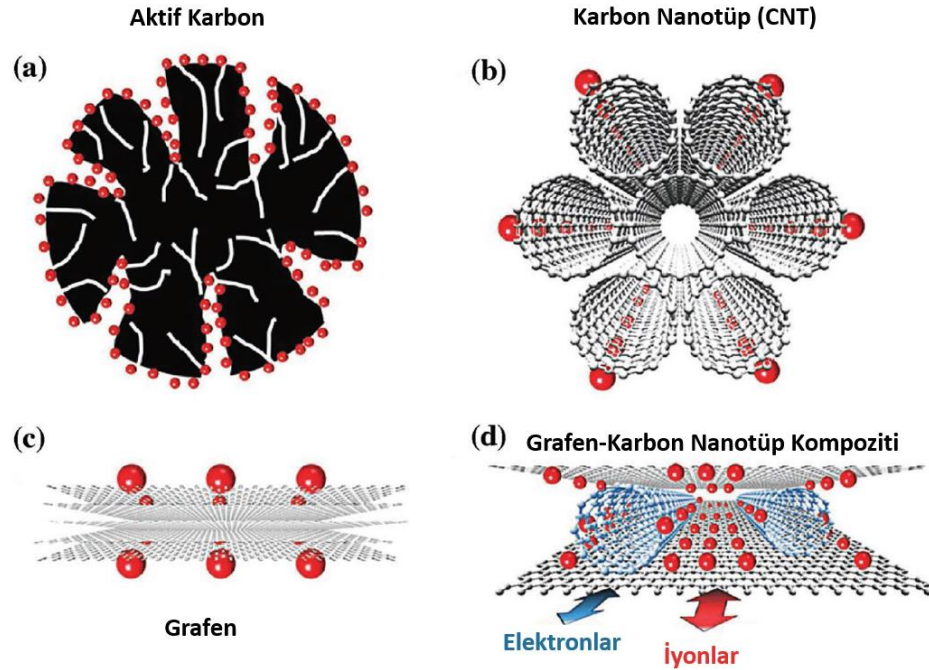
Aktif karbonların, süperkapasitör malzemesi olarak yaygın kullanımı olmasına rağmen özellikle yüksek tarama hızlarında elektrolit iyonlarının aktif karbondaki mikro gözeneklerin içerisine yeterince erişememesi bu malzemelerin etkin kapasitanslarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Bununla birlikte farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların diğer karbon malzeme seçeneklerine göre kısmen daha zayıf olan elektriksel iletkenlikleri ve sahip oldukları yüksek iç dirençleri, yüksek güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler elde edebilmek amacıyla elektrot malzemesi olarak kullanımlarını da zaman zaman engellemektedir (Choudhary vd. 2017). Bu kapsamda 1991 yılında Sumio Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler (CNT'ler), süperkapasitörlerde daha etkili elektrot malzemesi elde edebilmek amacıyla aktif karbonlara iyi bir alternatif olarak ilk kez 1997 yılında Niu ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Iijima 1991, Niu vd. 1997). Bu çalışmada kullanılan CNT'ler kısmen küçük sayılabilecek teorik yüzey alanlarına rağmen ($\approx 50\text{-}1315\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) elde edilen sonuçlara göre o yıllarda bilinen çoğu aktif karbona göre daha yüksek kapasitanslar sergilemiştir. Sergiledikleri bu performans, uzun boru şeklindeki yapıları nedeniyle yüklerin hızlı taşınmasından ve elektrolit iyonlarının kolay erişimine izin veren yüksek mezogözenek yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. İlerleyen yıllarda bu araştırmayı takip eden çok sayıda yeni çalışma gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ile 2000 yılında yapılan farklı bir çalışmada Frackowiak ve arkadaşları, MWCNT elektrotlardan hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmış ve elde edilen sonuçları aktif karbonlarla karşılaştırmıştır (Frackowiak vd. 2000). Elde edilen spesifik kapasitans değerleri, nanotüplerin türüne ve uygulanan son işlemlere bağlı olarak 4 ila 135 F/g arasında değişmektedir. Bu çalışmadaki MWCNT'ler, sahip oldukları erişilebilir mezogözeneklerinden dolayı $470\text{ m}^2/\text{g}$ 'ın altında olan görece düşük yüzey alanlarına rağmen, o yıllarda bilinen en iyi performansa sahip aktif karbonlarla karşılaştırıldığında

süperkapasitörler için ilgi çekici malzemeler olarak gösterilmiştir. Yine Frackowiak ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan başka bir çalışmada da tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ile MWCNT'lerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak performansları karşılaştırılmıştır (Frackowiak vd. 2001). Elde edilen sonuçlar MWCNT'lerin SWNT'lere göre iki katı daha yüksek kapasitans değerlerine ulaştığını göstermiştir. Özellikle polipirrol (PPy) ile modifiye edilmiş MWCNT'lerin kapasitans değeri 170 F/g'a ulaşmıştır. Böylece tek başına nanotüpler (yaklaşık 80 F/g) veya saf PPy (yaklaşık 90 F/g) ile elde edilen kapasitans değerleri iki katına çıkarılmıştır.

Geçmiş yıllarda yapılan bu öncü çalışmaları son yıllarda asimetrik süperkapasitör (ASc) elektrot malzemesi olarak CNT'lerin kullanıldığı çalışmalar izlemiştir. Böylece CNT'lerin sunduğu doğal EDLC mekanizmasına ek olarak kapasitif performansları da, metal oksitler, aktif karbonlar ve iletken polimerler gibi diğer malzemelerle birleştirilerek daha da geliştirilmiştir. Bu kapsamda 2015 yılında yapılan bir çalışmada 20 mg/cm² elektrot aktif malzeme yüklemesi yapılmış bir elektrotla yapılan ölçümlerde 311 Fg⁻¹ özgül kapasitans değeri elde edilmiştir (Shi ve Zhitomirsky 2015). Çalışmada izlenen metoda göre önce MWCNT'ler polipirrol ile kaplanmış ve ardından bu kaplanmış nanotüplere azot doplanmıştır. Son olarak pozitif elektrot malzemesi olarak kullanılacak bu ara ürün mangan dioksit (MnO₂) ile kaplanarak MnO₂@N-AC-CNT kompoziti elde edilmiştir. Katot malzemesi olarak kullanılan bu ürün ile elde edilmiş ASc'ler ile 1,9 V çalışma voltaj değerine çıkılmış ve 26.4 mWhg⁻¹'lik bir enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Zhang ve ekibi tarafından 2008 yılında arka arkaya yapılmış 2 ayrı çalışmada Tantal (Ta) folyo akım toplayıcı üzerinde bir 3D CNT-dizisi geliştirerek, bu mikro yapılar üzerinde PANI ve MnO₂ nanoçiçeklerinin biriktirilmesi ile hibrit kompozitler oluşturulmuştur (Zhang vd. 2018a, Zhang vd. 2018b). Bağlayıcı içermeyen bu kompozitler iyi bir performans sergileyerek 1030 Fg⁻¹'lik bir özgül kapasitans değerine ulaşmış ve 20.000 döngüden sonra bile yalnızca %3 kapasite kaybı ile uzun bir döngü ömrü elde edilmesini sağlamıştır.

2.3.1.4 Grafen

Atomik olarak kalın bir iki boyutlu (2D) karbon tabakası olan grafen, olağanüstü geniş teorik yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mükemmel EDLC kabiliyeti, ideal elektriksel ve termal iletkenlikleri, mükemmel mekanik dayanıklılığı nedeniyle süperkapasitörler için iyi bir negatif elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Grafenin sahip olduğu yüksek içsel çift katmanlı kapasitans ($\approx 21 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), aktif karbonlar, CNT'ler ve kserojeller gibi çoğu EDLC elektrot malzemesinden daha iyi performans göstererek 550 F g^{-1} 'a kadar varabilecek büyük bir özgül kapasitans sağlayabilir (Choudhary vd. 2017). EDLC süperkapasitörleri için aktif karbonların, CNT'lerin, grafenin ve kompozitlerinin avantajları ve dezavantajları Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Cheng vd. 2011).



Şekil 2.8 Grafen ve farklı karbon malzemelerin iyon difüzyonuna uygunluklarını gösteren şematik karşılaştırma (Cheng vd. 2011)

Aktif karbonlardaki gözenek boyutunun düzenli olmayan dağılımı, elektrolit iyonlarının erişimini sınırladığından bu gözeneklerin büyük bir kısmı kullanılmadan kalır ve bu durum genellikle küçük kapasitans değerleri elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır (Şekil

2.8a). CNT'ler, aktif karbon ve grafenden daha yüksek elektrik iletkenliği sunsalar da, demetler halinde kolayca kümelenme eğilimindedir ve kümelenme sonrasında iyon difüzyonu için yalnızca bu yığının dış kısmı uygundur (Şekil 2.8b). Bu da yine grafene göre daha zayıf elektrokimyasal performansa yol açmaktadır. Grafen ise aktif karbon ve CNT'lere kıyasla daha iyi elektrokimyasal performansa yol açan iletkenlik, yüzey alanı, mekanik dayanıklılık gibi özelliklerin yer aldığı ideal bir kombinasyona sahiptir (Şekil 2.8c). Ancak grafen tabakalarının van der Waals etkileşimleri yoluyla geri döndürülemez grafit aglomerasyonları oluşturarak “yeniden istiflenme (restacking)” eğiliminde olması da ciddi yüzey alanı kayıplarına yol açmakta, bu durumda iyon difüzyonunu ve özgül kapasitansı belirli bir ölçüde sınırlamaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek amacıyla; gaz-katı indirgenme prosesleri, zayıf indirgeyici ajanlarla işleme maruz bırakma ve grafen nano-yapraklar arasına bir ayırıcı ekleme gibi farklı yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır (Choudhary vd. 2017). Örneğın bu kapsamda yapılan bir çalışmada grafen nano-tabakaların yeniden istiflenmesini önleyen ve aynı zamanda iyonik elektrolitlerin rahatlıkla erişilebilecekleri mezogözeneklerin oluşumunu sağlayan özgün bir kavisli morfoloji geliştirilmiş ve bu yapı sayesinde 1 A/g akım yoğunluğunda enerji yoğunluğı yaklaşık 90 Wh kg⁻¹'a kadar yükseltilmiştir (Liu vd. 2010). Başka bir çalışmada ise grafenin topaklanmalarını ve iç dirençlerini azaltmak ve ayrıca elektrolit iyonları için erişilebilirliğı iyileştirmek için Şekil 2.8d'de de gösterildiğı gibi grafen tabakaları arasında CNT ayırıcılar kullanılmıştır (Cheng vd. 2011). Bu sayede CNT'ler grafen için hem bir bağlayıcı görevi görerek mekanik stabilite sağlamış hem de daha uzun döngü ömrü sağlayarak süperkapasitör performansını geliştirmiştir. Bu yöntemle hazırlanan SWNT-grafen kompozit elektrotlar, sulu elektrolitte 290 F g⁻¹'lık bir özgül kapasitans değeri sunmuştur.

Grafenin asimetrik süperkapasitörlerdeki kullanımı konusunda da çalışmalar yapılmakta ve hem anot malzemesi hem de katot malzemesi olarak farklı kullanım senaryoları araştırmacılar tarafından denenmektedir. Örneğın bu amaçla yapılan bir çalışmada pozitif elektrot malzemesi olarak MnO₂ ve negatif elektrot malzemesi olarak grafenin kullanıldığı bir asimetrik süperkapasitör hücresinde 1 M Na₂SO₄ sulu elektrolit kullanılarak, 100 W kg⁻¹'lık bir güç yoğunluğı ve 25,2 Wh kg⁻¹'lık bir enerji yoğunluğı elde edilmiştir (Cao vd. 2013). Bu asimetrik süperkapasitör 2,0 V'luk yüksek bir hücre

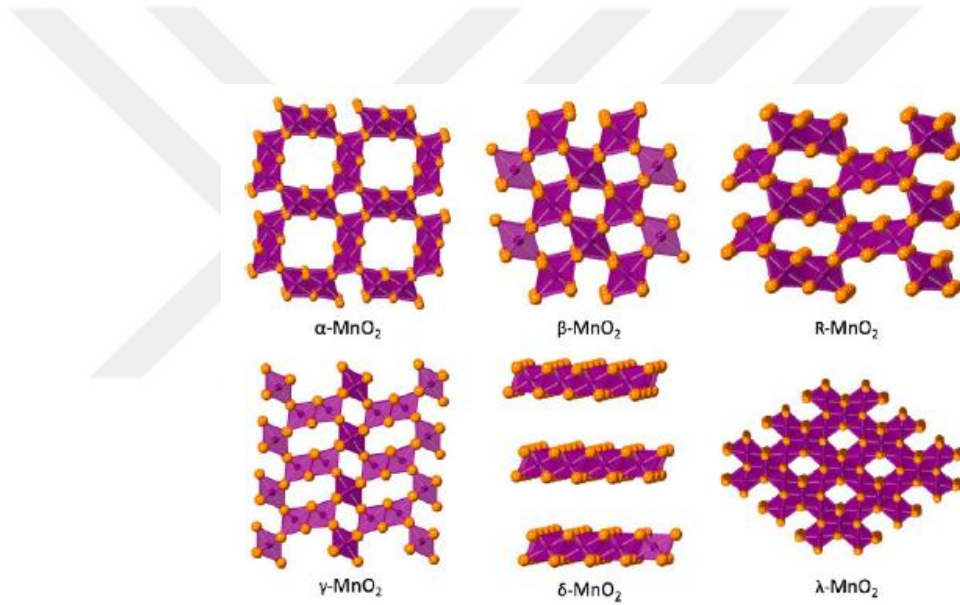
voltajında tersinir şekilde çalışabilir durumdadır. Elde edilen enerji yoğunluğu simetrik $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ ($4,9 \text{ Wh kg}^{-1}$) ve grafen/grafen ($3,6 \text{ Wh kg}^{-1}$) hücrelerine göre belirgin derecede daha yüksektir. Ayrıca asimetrik sistem 500 devirden sonra %96 seviyesinde kapasitans değerini korumaktadır.

2013 yılında yapılmış bir başka çalışmada Grafen/ MnO_2 nanoçubuk ve Grafen/Gümüş (Ag) hibrit ince film elektrotları hazırlanarak daha düşük iyon taşıma dirençleri ve daha kısa iyon difüzyon mesafeleri sağlayarak iyon ve elektron taşınımı hızlandırılmıştır. Bu esnek asimetrik süperkapasitör ile maksimum $50,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu elde edilirken, $7,53 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğunda bile $90,3 \text{ kW kg}^{-1}$ güç yoğunluğuna ulaşılabilir (Shao vd. 2013). Farklı bir başka çalışmada da aktif karbon (AC) ve NaMnO_2 'in anot ve katot olarak kullanıldığı bir asimetrik süperkapasitör hazırlanmış ve Na_2SO_4 sulu çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı hücrede 130 W kg^{-1} 'lık bir güç yoğunluğu ile $19,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'lık bir enerji yoğunluğu elde edilmiştir (Qu vd. 2009).

2.3.2 Metal oksitler

Redoks tepkimesini destekleyen ve dolayısıyla psödokapasitör için temel malzeme olarak kullanılan bileşenlerin başında metal oksitler gelmektedir. Rutenyum(IV) oksit (RuO_2), psödokapasitif davranış sergilediği bilinen ilk elektrot malzemesi olarak sergilediği birçok üstün özelliğe rağmen yüksek üretim maliyetleri ve oldukça zehirli olması nedeniyle yerini zamanla daha çevreci yöntemlerle üretilen diğer metal oksitlere bırakmıştır. Özellikle son yirmi yıldır yüksek performanslı elektrot malzemeleri geliştirmek amacıyla araştırmacılar; TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , Co_3O_4 , SnO_2 , NiO ve CuO gibi kararlı ve sağlam çok sayıda metal oksit geliştirmiştir. Bu malzemeler arasında özellikle MnO_2 , düşük üretim maliyetleri, üstün elektrokimyasal performansı, bol rezervleri, düşük toksisitesi ve çevre dostu olması nedeniyle bataryalardan süperkapasitörlere farklı birçok elektrokimyasal enerji depolama cihazında yoğun olarak kullanılmaktadır. Kobalt ve nikel gibi daha az miktarda bulunan elementlerin gelecekte ortaya çıkması muhtemel kıtlığından farklı olarak manganez mineralleri özellikle okyanus ve tatlı su göletlerinin tabanlarında büyük miktarlarda (yer kabuğundaki

manganezin göreceli bolluğu yaklaşık 1060 ppm seviyesindedir) bulunabilmektedir (Zhao vd. 2022). Mangan dioksitler, α -, β -, R-, γ -, λ - ve δ -MnO₂ dahil olmak üzere 6 farklı kristalografik polimorf yapıda bulunabilmektedir. Bu farklı kristal yapılar, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi sahip olduğu tünellerin boyutlarıyla tanımlanmaktadır. α -, β -, γ -polimorfları tünel yapılı kristal yapıya sahipken, δ -MnO₂ (birnesit) ise açık tabakalı katmanlardan oluşan bir yapıya sahiptir. MnO₂'nin farklı elektrokimyasal uygulamalarda kullanımını doğrudan etkileyen elektriksel iletkenlik ve yüzey alanı gibi özellikleri kristal yapıya göre değişiklik göstermektedir. Yüksek oranda kristal yapı ile birlikte iletkenlik artarken yüzey alanı düşmektedir. Amorf yapıda ise yüzey alanı artarken iletkenliğin düştüğü gözlenmiştir (Yağlıkçı 2021).



Şekil 2.9 MnO₂ polimorflarının kristal yapıları (Zhao vd. 2022)

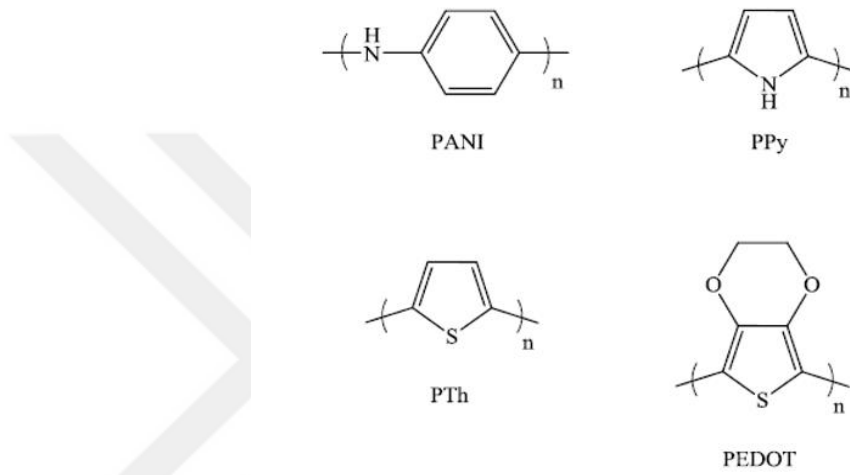
MnO₂, tek başına veya ikili/üçlü kompozitleri halinde hem simetrik hem de asimetrik süperkapasitör uygulamalarında kendisine yer bulmakta ve yüksek performans sergilemektedir (Zhao vd. 2022). Örneğin; 2017 yılında yapılan bir çalışmada karbon fiber üzerinde amorf MnO₂ ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) biriktirilerek yüksek performanslı simetrik fiber elektrotlar elde edilmiştir (Shi vd. 2017). Bu elektrotlar ile 15.000 döngüde %90 oranında kapasitans kararlılığına sahip ve 8.5 F cm⁻³ kapasitans değeri sunan katı hal süperkapasitörler hazırlanmıştır. Bu çalışma, giyilebilir enerji depolama cihazları için mikro yapı kontrolüne sahip yüksek performanslı fiber

elektrotlara iyi bir örnektir. 2017 yılında yapılmış bir başka çalışmada ise yüksek performanslı asimetrik süperkapasitör elektrotları olarak indirgenmiş grafen okside (rGO/MnO_x) sabitlenmiş karışık değerlikli mangan oksit nanoparçacıkları ve aktif karbon kullanılmıştır (Wang vd. 2017). Elde edilen AC//rGO@MnO_x elektrotlar, iyonik sıvı elektrolit ile 80.000 döngüde %96 oranında kapasitansını korumayı başarmıştır. Oldukça uzun döngü ömrüne sahip bu elektrotlarla 47.3 F g⁻¹ kapasitans, 47.9 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 270 W kg⁻¹ güç yoğunluğuna sahip yüksek performanslı süperkapasitörler hazırlanmıştır. Son yıllarda MnO₂'nin farklı iletken polimerler ile kaplandığı kompozit çalışmaları da hız kazanmıştır (Gaikar vd. 2022, Song vd. 2022). Özellikle MnO₂'nin asidik sulu elektrolit içerisindeki kullanımlarında ayrışmasını engelleyerek mekanik dayanımını artırmak ve elektriksel iletkenliğini geliştirmek amacıyla PANI, PPy ve PEDOT gibi iletken polimerler sıklıkla kullanılmaktadır. (Sun vd. 2015, Mezgebe vd. 2019)

2.3.3 İletken polimerler

Yüksek elektriksel iletkenlikleri, kolay ve ucuz sentezlenebilmeleri, iyi esneklikleri ve yüksek psödokapasitansları nedeniyle yıllardır psödokapasitör uygulamalarında araştırmacılar tarafından yoğun ilgi gören iletken polimerler, son yıllarda hem tek başına hem de kompozitleri ile asimetrik süperkapasitörler için de önemli bir elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Bu kapsamda; polianilin (PANI), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), politiyofen (PTh) ve polipirrol (PPy) süperkapasitör uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerdir (Choudhary vd. 2017). Bu iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Yiğit 2014). İletken polimer zinciri boyunca yer alan konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) bu malzemelerin iletkenliğine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Bu konjuge bağların sayısı polimer yapısında ne kadar fazla olursa, en yüksek enerjili dolu molekül orbitalleri (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitallerinin (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki fark yani bir diğer adıyla bant aralığı da azalacağı için malzemenin iletkenliği de o derecede artmaktadır. Ancak genellikle polimer yapısındaki konjuge çift bağlar bu malzemelerin iletkenlikleri için tek başına yeterli etkiyi göstermemektedir. Bu nedenle konjugasyona ek olarak farklı yük taşıyıcıların katkılama (doping) olarak adlandırılan bir işlem ile kimyasal veya

elektrokimyasal yollarla polimer zincirine eklenmesi gerekmektedir (Yiğit 2014). Süperkapasitör elektrotlarında kullanılan iletken polimerlerde de şarj-deşarj halindeyken elektrolit iyonlarının polimer omurgasına bağlanıp ayrılmaları sırasında katkılama durumlarını p-tipi katkılama (yükseltgenme), n-tipi katkılama (indirgenme) çevirmeleri sebebiyle süperkapasitörde faradik süreçleri tetikledikleri bilinmektedir (Pershaanaa vd. 2022).



Şekil 2.10 En sık kullanılan iletken polimer türlerinin kimyasal yapıları (Yiğit 2014)

İletken polimerlerin en büyük dezavantajı, interkalasyon/deinterkalasyon işlemi sırasında polimerik yapının genişlemesi (şişmesi) veya küçülmesidir. Bu durum uzun döngüye tabi tutulduğunda iletken polimer elektrotların mekanik dayanımlarını ciddi ölçüde düşürerek elektrokimyasal performansın ve kararlılığın hızlı bir şekilde azalmasına neden olmaktadır (Choudhary vd. 2017). Bu nedenle düşük çevrim ömrü konusu iletken polimer elektrotlarla ilgili en önemli dezavantajı oluşturmaktadır. Örneğin 2008 yılında yapılan bir çalışmada PPy bazlı bir süperkapasitör elektrotunda 1000 döngüden hemen sonra hesaplanan ilk kapasitansta %50 azalma gözlenmiştir (Sharma vd. 2008). Benzer şekilde 2011 yılında yapılan başka bir çalışmada da PANI nanoçubukları ile hazırlanan elektrotlarda özgül kapasitans kaybı 1000 döngüden sonra yaklaşık %29,5 olarak hesaplanmıştır (Zhu vd. 2011). İletken polimerin mikro yapısının ve morfolojisinin uygun bir şekilde tasarlanması, bu malzemelere dayalı elektrotların elektrokimyasal enerji depolama kabiliyetlerini ve döngü stabiliteğini geliştirmek için önemli bir yöntem

olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda nanolif, nanoçubuk, nanotel ve nanotüp formlarında iletken polimerlerin sentezlenmesi, elektrolit temasını en üst düzeye çıkarmak amacıyla kısa difüzyon uzunlukları sağlayarak zayıf döngüsel kararlılıkların önemli ölçüde üstesinden gelebilmektedir. Örneğin; Wang ve arkadaşları, 1 M H₂SO₄ elektrolitinde nano ölçekli ve sakal benzeri yapıya sahip PANI iletken polimerinin 3000 döngüden sonra %95 oranında kapasitans değerini koruduğunu gözlemlemiştir (Wang vd. 2006). Bu çalışmadan da anlaşıldığı gibi iletken polimerlerin dikey nanotel yapıya sahip olması, düzensiz ağlara kıyasla enerji depolama uygulamaları için çok daha da ilgi çekicidir. Çünkü her bir nanotel, iletken alt tabakalara doğrudan bağlı olduğu için kapasitansa katkıda bulunurken, 1 boyutlu parçacık yapısı, kısa difüzyon yollarıyla hızlı yük aktarımına izin vermektedir. Ayrıca nanoteller arasındaki arayüz, herhangi bir çatlama olmadan büyük hacimli polimer genişlemelerini tolere edebilir. Örneğin; 2010 yılında yapılan bir çalışmada Huang ve arkadaşları tek adımlı elektropolimerizasyon yöntemini kullanarak PPy nanotel dizileri üretmiş ve aynı malzemeden yapılmış düzensiz nanoteller ve kompakt filmlerle süperkapasitör uygulamalarındaki performanslarını karşılaştırmıştır (Huang vd. 2010). Film veya dolaşık (düzensiz) nanotel ağına kıyasla düzenli nanotel dizilerinde iyon taşınmasının çok daha kolay olduğu ve bu malzeme ile yaklaşık 566 F g⁻¹'lık yüksek bir kapasitansa ulaşılırken, PPy düzensiz ağları ile PPy filmin ise sırayla 414 ve 378 F g⁻¹'lık kapasitans değerlerine ulaştığı gözlenmiştir.

Bütün bu geliştirmelere ek olarak iletken polimerlerin metal oksit ve karbon malzemelerle olan kompozitleri de elektrot malzemesi olarak hem iletken polimerlerin döngü kararlılıklarını arttırma hem de elektrokimyasal performanslarını iyileştirme konusunda kullanılmaktadır (Choudhary vd. 2017, Liu vd. 2019). Diğer iletken polimer türleri arasında çok yönlü kullanım özellikleri nedeniyle özellikle PANI ve PPy, simetrik ve asimetrik uygulamalarda farklı kompozitler için aday bileşen olarak sıklıkla araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Örneğin yapılan bir çalışmada PANI ile Ni₃V₂O₈ ile birleştirildiğinde, 20.000 döngüden sonra bile yaklaşık %88'lik döngüsel stabilite ile 2565.7 F g⁻¹'a kadar çıkan olağanüstü bir performans bildirilmiştir (Liu vd. 2018). Bir başka çalışmada da içi boş Co₃O₄/PANI nanokafesleri kullanılarak iyi bir özgül kapasitans değeri (1301 F g⁻¹) ve kararlılık (2000 döngü üzerinde %90) elde edilmiştir (Ren vd. 2018). Özellikle PANI'in elektrot malzemesi olarak kullanıldığı

durumlarda elektrolit olarak asidik bir sulu çözelti veya iyonik sıvının kullanılması gerekmektedir. Çünkü PANI uygun bir şarj ve deşarj dinamiğine sahip olabilmek için ortamda proton varlığına ihtiyaç duymaktadır (Yağlıkçı 2021).

2.3.4 Kompozit malzemeler

Son yıllarda yapılan araştırmalar süperkapasitör elektrotlarında kullanılan malzemelerin mekanik dayanımı, elektrokimyasal performansları, ıslanabilirliği gibi özelliklerini geliştirebilmek veya farklı bir malzeme ile birlikte kullanımlarının yaratacağı sinerjik etkinin enerji ve güç yoğunluğunun artırılmasında değerlendirilmesi amacıyla ikili veya üçlü kompozitlerin kullanımına ağırlık vermiştir.

Hong ve arkadaşlarının 2022 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada potasyum sitrata, yüksek sıcaklık kalsinasyon işlemi uygulanarak karbon nanotabakalar (KNT) üretilmiş ve elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Hong vd. 2022a). Elektriksel çift katmanlı kapasitif KNT'yi sözde kapasitif özelliğe sahip metal oksitlerle katkılandırmak amacıyla potasyum permanganatın redoks aktivitesinden yararlanılmış ve gözenekli KNT/MnO₂ nano-tabaka dizileri üzerinde NiCo₂O₄ nano-iğneler büyütülerek yeni bir KNT/MnO₂/NiCo₂O₄ üçlü kompozit sistemi geliştirilmiştir. Kompozit malzeme, kontrollü morfoloji, yüksek yüzey alanı, işlevsel fonksiyonlu gruplar ve yüksek kimyasal stabilite gibi önemli avantajlar sağlayan hidrotermal yöntem aracılığıyla hazırlanmıştır. KNT/MnO₂/NiCo₂O₄ üçlü kompozit sistemi için gerekli tüm optimizasyonlar tamamlandıktan sonra elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş ve en yüksek kapasitans değeri 1254,0 F g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Ayrıca sonuçlar değerlendirildiğinde 5000 döngü sayısından sonra kapasitansın % 81,9 oranında korunduğu gözlemlenmiştir. Öte yandan KNT/MnO₂/NiCo₂O₄ üçlü kompozit sisteminin pozitif elektrot ve karbon nanotüp (KNTu)/KNT sisteminin negatif elektrot olarak kullanıldığı asimetrik süperkapasitör cihazında 0,5 A g⁻¹'de 161,0 F g⁻¹ kapasitans değeri elde edilmiştir. Tasarlanan üçlü kompozit sisteminde, KNT, yüksek iletkenlik özelliği gösterirken gözenekli MnO₂ nanotabaka dizileri ise iyon/yük transfer hızını arttırmıştır. Ek olarak, NiCo₂O₄ nano-iğnelerinin MnO₂ nanotabakaları ile kombinasyonu, sinerjistik bir etki yaratarak sözde kapasitans değerine en büyük katkıyı sağlamıştır. KNT/MnO₂/NiCo₂O₄

üçlü kompozitin üstün performansı göz önüne alındığında, gelecekte üretilecek süperkapasitörlerin tasarımı açısından umut verici bir potansiyel sergilediği düşünülmektedir.

Yine Hong ve arkadaşlarının 2022 yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada elektrot malzemesi olarak potasyum sitrattan türetilmiş karbon nano-tabakalar (pKNT), bambu benzeri karbon nanotüpler (b-KNTu) ve polianilinden (PANI) oluşan bir üçlü kompozit sistemi tasarlanmıştır (Hong vd. 2022b). Sonuçlar, pKNT/b-KNTu yüzeyine PANI'yi katkıladıktan sonra çok daha fazla N içeren grubun eklendiğini ve PANI içeren b-KNTu 'nin çapının yalın b-KNTu 'ninkinden yaklaşık üç kat daha kalın olduğunu doğrulamıştır. pKNT/b-KNTu/PANI üçlü kompozit sistemi için elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilerek en yüksek kapasitans değeri $767,0 \text{ F g}^{-1}$ bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar 5000 döngü sayısından sonra kapasitansın % 87,5 oranında korunduğunu göstermiştir. pKNT/b-KNTu/PANI üçlü kompozit sistemi pozitif elektrot olarak pKNT/b-KNTu sisteminin ise negatif elektrot olarak görev yaptığı asimetrik süperkapasitör cihazında $0,5 \text{ A g}^{-1}$ 'de $102,5 \text{ F g}^{-1}$ kapasitans değeri ölçülmüştür. Ayrıca $537,0 \text{ W kg}^{-1}$ güç yoğunluğunda enerji yoğunluğu $56,9 \text{ Wh kg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Mevcut karbon ve türevleri/PANI kompozitleriyle karşılaştırıldığında, pKNT/b-KNTu/PANI üçlü kompozit sistemi, pKNT/b-KNTu 'lerin gözenek yapısı ve PANI sarma tabakasının sağladığı yüksek sözde kapasitans değeri nedeniyle görece iyi bir elektrokimyasal performans göstermiştir.

Yu ve araştırma ekibinin 2022 yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada NiAl KÇH (katmanlı çift hidroksit)@Mn₃O₄@Co-MOF üçlü kompoziti kullanılarak yüksek performanslı bir asimetrik süperkapasitör tasarlanmıştır (Yu vd. 2022). Co-MOF levhalar ilk önce sulu çözücü yöntemiyle nikel köpük üzerine yerleştirildikten sonra Mn₃O₄ parçacıkları, elektrodepozisyon ile Co-MOF levhaları üzerine biriktirilmiştir. Son olarak, ultra ince NiAl KÇH nanotabaka kümeleri, hidrotermal yöntemle Co-MOF levhalar üzerinde yerleştirilmiştir. Sonuçlar üç boyutlu Co-MOF malzemesinin geniş bir spesifik yüzey alanı ve daha aktif bölgeler sunduğunu göstermiştir. Üçlü kompozit sistemi için elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş ve 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda en yüksek kapasitans değeri 1311 C g^{-1} olarak bulunmuştur. Aktif karbon ile birleştirilmiş asimetrik

süperkapasitörün, 849,91 W kg⁻¹ güç yoğunluğunda ve 60,91 Wh kg⁻¹ yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 5000 döngü sayısından sonra kapasitansın % 82,9 oranında korunduğu test edilmiştir.

2021 yılında Mohanadas ve ekibinin yürüttüğü ayrı bir çalışmada da mangan dioksit, vanadyum oksit ve indirgenmiş grafen oksitten oluşan bir MnO₂/V₂O₅/rGO elektrokromik asimetrik süperkapasitör sistemi geliştirilmiştir (Mohanadas vd. 2021). Elemental haritalama analiz sonuçları, hibrit kompozitin homojen olarak sentezlendiğini gösteren düzgün dağılımlı MnO₂, V₂O₅ ve rGO grafikleri vermiştir. Ayrıca çalışmada hibrit kompozitin fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini aydınlatmak amacıyla; XPS, XRD, Raman ve FESEM gibi karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Üçlü hibrit bileşik için hızlı renklenme/ağartma süresi elde edilmiştir bu da elektrodun güçlü bir elektrokromik potansiyeli olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler, hibrit kapasitör sistemi sayesinde 652.7 Fg⁻¹ değerinde spesifik kapasitans ve 60.4 Wh kg⁻¹ değerinde spesifik enerji elde edildiğini göstermiştir. Tüm bu sonuçlara ek olarak 5000 döngü sayısından sonra kapasitansın % 90,3 oranında korunduğu tespit edilmiştir. Kayda değer ölçüde yüksek elektrokromik ve süper kapasitif performans, MnO₂/V₂O₅/rGO'nin yeni nesil elektrokromik süperkapasitörler için olağanüstü bir elektroaktif aday olduğunu göstermektedir.

Asaithambi ve diğerlerinin 2021 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada Fe-SnO₂@CeO₂ nanokompoziti kullanılarak asimetrik bir süperkapasitör geliştirilmiştir (Asaithambi vd. 2021). Fe-SnO₂@CeO₂ nanokompoziti, basit bir kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Yarı iletken metal oksitler, enerji depolama uygulamalarında yüksek yüzey alanı, yüksek yüzey tepkime aktivitesi, biyoyumluluk, yüksek elektron taşınımı, çok sayıda aktif bölge ve uzun çevrim kararlılığı gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ortaya çıkarmıştır. RuO₂, MnO, NiO, Fe₂O₃, SnO₂ ve ZnO gibi çeşitli metal oksitler arasında kalay (IV) oksit, süper kapasitör, lityum iyon piller, yakıt hücresi ve güneş pilleri gibi enerji dönüştürme cihazları gibi enerji depolama uygulamaları alanında çok önemli bir rol oynayan n-tipi bir yarı iletkenidir. Bu nedenle bu çalışmada sağladığı önemli avantajlardan dolayı SnO₂ ve CeO₂ gibi yarı iletkenler tercih edilmiştir. Fe-SnO₂@CeO₂ nanokompozit elektrotun elektrokimyasal performansları dönüşümlü

voltammetri, galvanostatik şarj/deşarj ve empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Üç elektrot sisteminin kullanıldığı çalışmada Fe-SnO₂@CeO₂ nanokompozit elektrot, 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 348 F g⁻¹ maksimum özgül kapasitans sergilemiştir. Ayrıca, asimetrik süperkapasitörün performansı değerlendirildiğinde 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda sırasıyla 32,2 W h kg⁻¹ özgül enerji ve 747 W kg⁻¹ özgül güç üretmiştir. Buna ek olarak süperkapasitör, 5000 çalışma döngüsünde %85.05 oranında kapasitans koruması sağlamıştır.

Tiwari ve ekibinin 2021 yılında yaptıkları başka bir çalışmada ise MoS₂/karbon nanotüp levhalar (KNL) ve MnO₂/ KNL tek boyutlu çekirdek kabuk hetero yapıları elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Tiwari vd. 2021). Elektrotların hidrofilikliği ve minimum direnç kayıpları, sulu sistemler için verimli bir asimetrik süperkapasitör tasarlamak açısından kritik parametreler olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, KNL'ler üzerine yerleştirilen MnO₂ ve MoS₂ ince film bazlı hetero yapıların bu koşulları nasıl karşıladığı ve elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. MnO₂ ve MoS₂ arasındaki sinerjik etki sayesinde, asimetrik süperkapasitör maksimum potansiyel penceresi sağlamıştır. Birbirinden bağımsız elektrotlar önce üç elektrotlu bir sistemde test edilmiştir. MoS₂/KNL ve MnO₂/KNL için sırasıyla 0,41 ve 0,6 F cm²'lik çok yüksek bir alan kapasitansı sağlamıştır. MoS₂/KNL elektrotu, 0,6 ile 0,2 V voltaj aralığında tamamen elektrostatik polarizasyon gösterirken, MnO₂/KNL elektrotu ayrıca 0-1 V aralığında faradik olmayan yük depolama performansı göstermiştir. MoS₂/KNL //MnO₂/KNL asimetrik cihazı, 2500 şarj-deşarj döngüsünde %98,3'lük iyi bir döngüsel koruma kapasitesi sunmuştur. Bu sonuç monomerik MoS₂ birimleri kullanılarak oluşturulan cihaza göre neredeyse %21'lik bir gelişme sağlandığını göstermektedir.

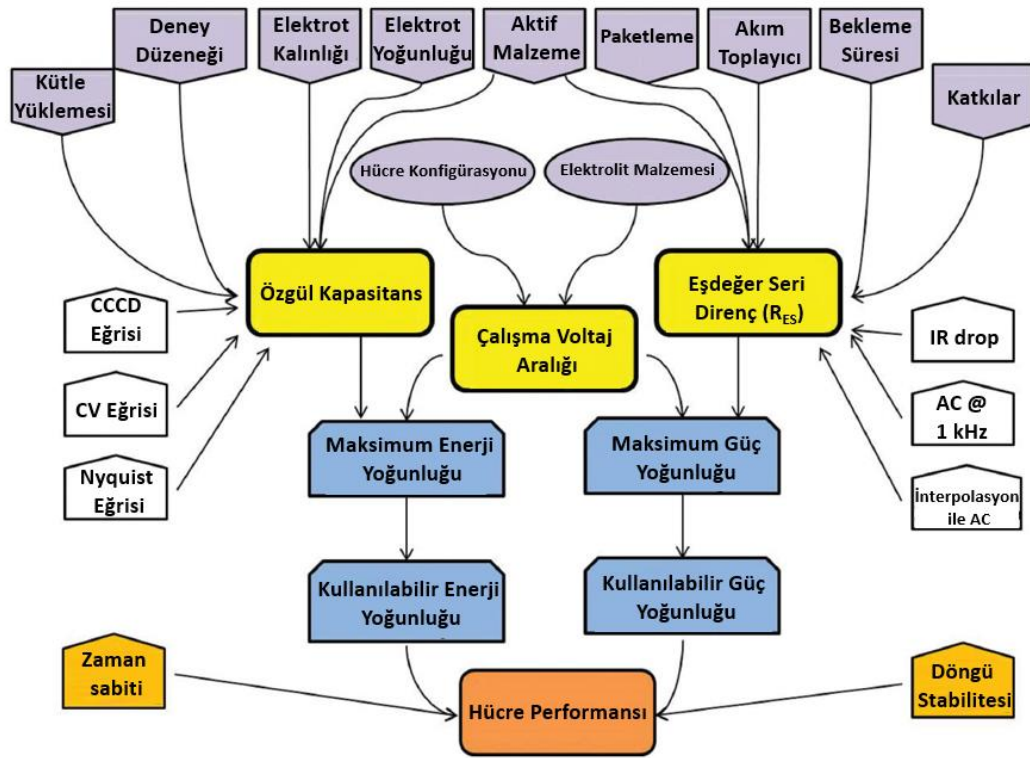
Wei ve çalışma grubunun 2022 yılında yürüttükleri bir çalışmada, nötr elektrolit ortamında negatif elektrot olarak MXene/karbon kumaş (KK) ve pozitif elektrot olarak KK/MnO₂ kullanılmasıyla esnek asimetrik süperkapasitör tasarlanmış ve üretilmiştir (Wei vd. 2022). MXene, HF içeren aşındırıcı ajanlar kullanılarak Ti₃AlC₂'den alüminyumun seçici olarak çıkarılmasıyla sentezlenmiş ve ardından negatif bir elektrot olarak KK üzerine kaplanmıştır. Ayrıca aktif malzemelerin yüklenmesi sırasında hiçbir bağlayıcı veya iletken katkı maddesinin kullanılmaması önemli bir avantaj sağlamıştır.

Asimetrik cihazın voltaj penceresi, simetrik cihazinkinden iki kat daha fazla arttırılarak 1,5 V'a başarıyla yükseltilmiştir. Maksimum özgül kapasitans değeri, $1,5 \text{ A g}^{-1}$ 'de $20,5 \text{ F g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca $1,5 \text{ A g}^{-1}$ 'de 3000 şarj-deşarj döngüsünden sonra özgül kapasitans %84 oranında korunmuştur. Dahası geliştirilen süperkapasitörlerden 2 tanesi seri olarak bağlanarak 90° 'den daha geniş açılarda 1000 defa büküldükten sonra bile, 90 dakika boyunca 3 V'luk bir LED'e kolayca güç verebildiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara ek olarak asimetrik cihazın güç yoğunluğu, $1107,7 \text{ W kg}^{-1}$, enerji yoğunluğu değeri ise $6,4 \text{ Wh kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

2.4 Süperkapasitör Performansını Etkileyen Faktörler

Bir süperkapasitörün performansını belirleyebilmek için kullanılan 3 temel parametre ve bu parametreleri ölçebilmek amacıyla kullanılan farklı elektrokimyasal testler bulunmaktadır. Süperkapasitörün enerji ve güç yoğunluğunu doğrudan etkileyen bu üç temel parametre; hücrenin toplam kapasitansı (C_T), çalışma voltaj aralığı (V_0) ve eşdeğer seri direncinden (R_{ES}) oluşmaktadır. Hücre tasarımı ve fabrikasyon süreçlerinin standart olduğu ticari ürünlerin performanslarının belirlenmesinde genellikle bu üç parametre yeterlidir. Buna karşın yeni elektrot malzemesi ve yeni hücre tasarımı için denemelerin yapıldığı Ar-Ge çalışmalarında bu üç temel parametreye ek olarak farklı faktörlerinde değerlendirilmesi gerekmektedir (Zhang ve Pan 2015). Bu faktörler ile temel performans parametreleri arasında karşılıklı ve karmaşık bir ilişki bulunmaktadır. Örneğin; süperkapasitörlerin özgül kapasitansını geliştirmek amacıyla elektrotlar üzerindeki aktif malzeme miktarı, elektrotların kalınlığı ve yoğunluğu, aktif malzemenin türü gibi faktörler kritik öneme sahipken, çalışma voltaj aralığını genişletebilmek için farklı hücre tasarımlarının ve farklı tipte elektrolitlerin denenmesi gerekmektedir. Bununla birlikte ideal bir süperkapasitör için düşük olması beklenen eşdeğer seri direnç (R_{ES}) değerini düşürebilmek için akım toplayıcıların türü, elektrot hazırlığında kullanılan katkıların türü, elektrotların paketlenmesi ve yine kullanılan aktif malzemenin türü gibi faktörler kritik öneme sahiptir. Bütün bu faktörler ve performans parametreleri arasındaki ilişki Şekil 2.11'de gösterilmiştir (Zhang ve Pan 2015).

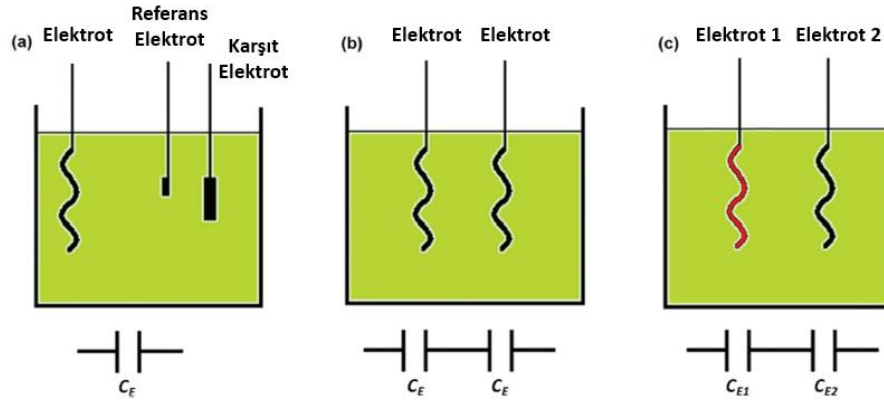
Süperkapasitörlerin performanslarının değerlendirilebilmesi amacıyla 1986 yılından bu yana A.B.D Savunma Bakanlığı (DOD), A.B.D Enerji Bakanlığı (DOE), Uluslararası Elektrokimyasal Komisyonu (IEC) ve Otomotiv Mühendisleri Topluluğu (SAE) gibi kuruluşlar tarafından özellikle elektrikli araçlar, elektronik cihazlar ve raylı sistem uygulamaları için farklı değerlendirme standartları ve test metotları yayınlanmıştır. Bunlardan en önemlileri DOD-C-29501, DOE/ID-10491, IEC 62391, IEC 62576, IEC61881-3, SAE J3051 numaralı standartlardır (Zhang ve Pan 2015). Bu standartlara ek olarak farklı süperkapasitör üreticilerinin kendi kalite kontrol süreçlerinde benimsediği özel test protokolleri de bulunmaktadır (Zhao ve Burke 2021).



Şekil 2.11 Temel performans faktörleri ve test yöntemleri (Zhang ve Pan 2015)

Bir süperkapasitörün elektrokimyasal performansını karakterize etmek için dönüşümlü voltametri (CV), sabit akım şarj/deşarj (CCCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi test yöntemleri birlikte veya tek başına kullanılmaktadır. Bu testlerin ardından süperkapasitörün ömrünü belirleyebilmek amacıyla uzun döngü şarj-deşarj testleri de uygulanabilir. Bu test yöntemlerinin tamamı; potansiyel (E), akım (I) ve

zaman (t) olmak üzere 3 ana değeri ölçmek için kullanılmaktadır. Kapasitans, eşdeğer seri direnç, çalışma voltaj aralığı, enerji ve güç yoğunluğu da dahil olmak üzere diğer tüm ölçümler daha sonra bu üç değerden türetilmektedir. Bu aşamada uygulanan testlerin hangi süperkapasitör hücre kurulumunda (deney düzeneği) yapıldığı büyük önem taşımaktadır. Özellikle özgül kapasitans değeri ölçümün gerçekleştirildiği kurulumla göre farklılıklar göstermektedir. Bu hücre kurulumlarından bazılarının şematik gösterimleri Şekil 2.12’de yapılmıştır (Zhang ve Pan 2015). Bu kapsamda üç elektrotlu (Şekil 2.12a), simetrik iki elektrotlu (Şekil 2.12b) ve asimetrik iki elektrotlu (Şekil 2.12c) hücre tasarımları en çok kullanılan temel hücre kurulumlarıdır. Her bir hücre kurulumu için kapasitans hesapları değişiklik göstermektedir.



Şekil 2.12 Farklı hücre kurulumları ve bu hücrelere ait eşdeğer devre modelleri

2.5 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performanslarının ölçülebilmesi için farklı teknikler kullanılmaktadır. Bunlar dönüşümlü voltametri (CV), Galvanostatik şarj-deşarj testleri (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleridir.

2.5.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal bir hücrenin karakterizasyonu için kullanılan en temel analiz tekniğidir. Belirli bir potansiyel aralığında farklı potansiyel tarama hızlarında

elektrota uygulanan potansiyele karşı akım değerlerinin ölçüldüğü bir test yöntemidir. Araştırmacılara hazırlanan elektrotlardaki redoks tepkimelerinin kinetiği ve termodinamiği hakkında belirli düzeyde bilgiler veren bu teknik genellikle GCD ve EIS verileri ile birlikte daha da anlamlı hale gelmektedir.

2.5.2 Galvanostatik şarj-deşarj testleri (GCD)

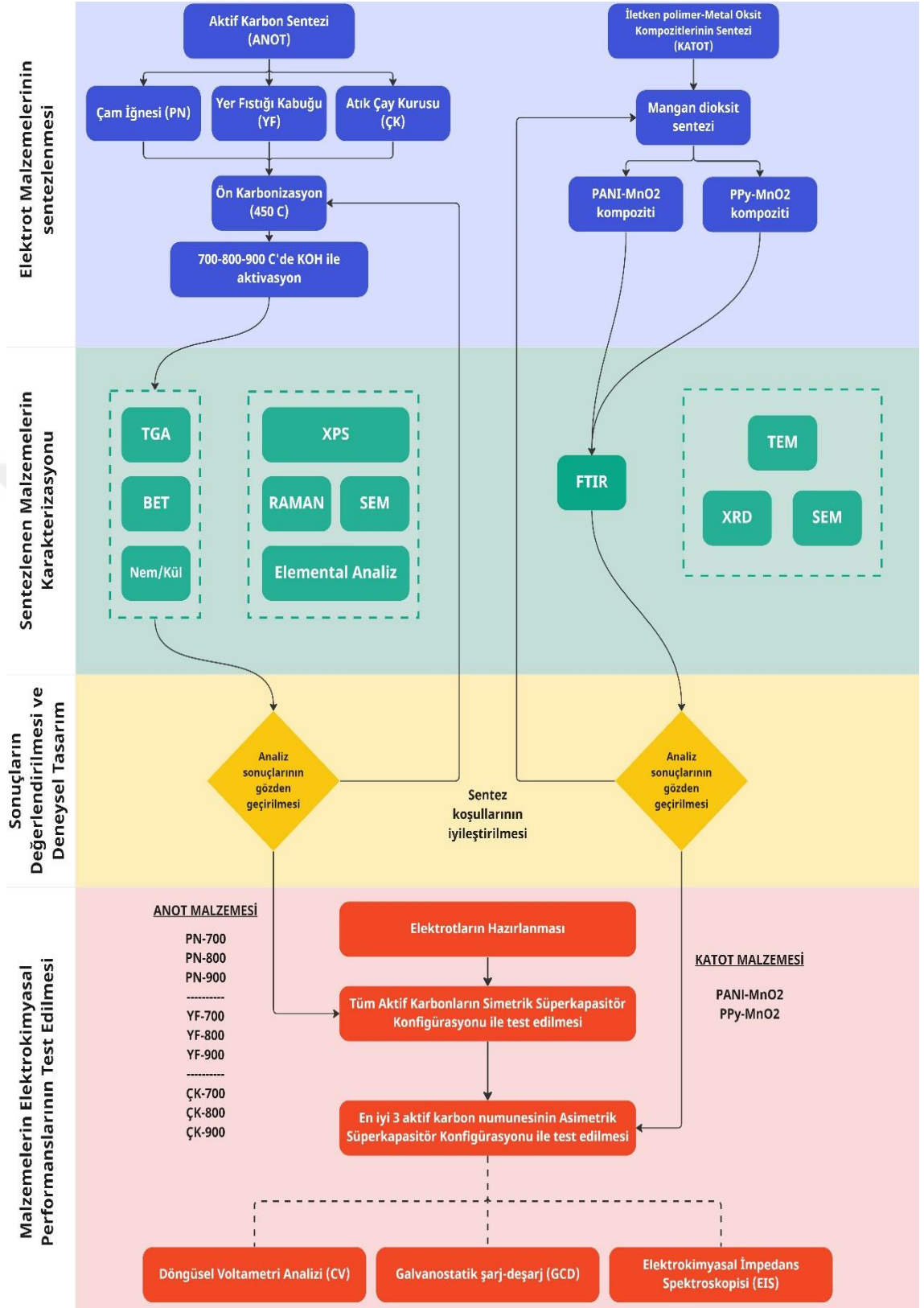
Teorik olarak CV yöntemi ile benzer bir çalışma mantığına dayanan GCD analizleri sabit akımda süperkapasitör hücresinin şarj vedeşarj edildiği halidir. İdeal bir süperkapasitörde ikizkenar üçgen şeklinde GCD eğrileri elde edilmektedir. Ancak iki elektrotlu gerçek sistemlerde,deşarj işleminin hemen başlangıcında, elektrotlarda “IR drop” olarak bilinen keskin bir potansiyel düşmesi gözlenmektedir.

2.5.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Süperkapasitör ve batarya gibi performansı değişik parametrelere bağımlı olan depolama sistemlerinde her bir devre bileşeninin direnç davranışları standart Ohm kanunu ile açıklanamamaktadır. Bu gibi sistemlerde tüm devreyi etkileyen direnç özelliklerini anlayabilmek amacıyla empedans adı verilen bir kavram kullanılmaktadır. EIS analiz sonuçları Nyquist eğrisi olarak bilinen bir eğri ile ifade edilmektedir. Bu eğrinin x-ekseni, empedansın reel bileşeni (Z_{re}) olup, sistemin eşdeğer ohmik direncine, y eksenine ise, empedansın reel olmayan (Z_{im}) bileşeni olup, sistemin direnç oluşturmeyen elemanlarına karşılık gelmektedir (İnal 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Doktora tez çalışması kapsamında yürütülen faaliyetler 3 temel aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere hem 3 farklı atık biyokütleden kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon yoluyla aktif karbon numuneleri elde edilmiş hem de iki farklı iletken polimer-metal oksit kompoziti sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen aktif karbon numuneleri ve kompozitler farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu aşamada özellikle aktif karbon numuneleri için elde edilen farklı analiz sonuçları birlikte değerlendirilmiş ve bir sonraki aşamada basit bir deneysel tasarım ile yapılması gereken elektrokimyasal test sayısının optimize edilmesi sağlanmıştır. Son olarak sentezlenen elektrot malzemeleri kullanılarak hazırlanan simetrik ve asimetrik süperkapasitör tasarımlarının elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm işlem basamakları Şekil 3.1’de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 3.1 Doktora tez çalışmasının farklı aşamalarını gösteren akış diyagramı

3.1 Atık Biyokütlelere Uygulanan Ön İşlemler ve Aktif Karbon Üretimi

Tez çalışması kapsamında geliştirilmesi planlanan asimetrik süperkapasitörlerde negatif elektrot (anot) malzemesi olarak aktif karbon, pozitif elektrot malzemesi olarak da literatürde sıklıkla tercih edilen bir metal oksit olan Mangan dioksit (MnO_2) ile polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) iletken polimerlerinin ikili kompozitlerinin kullanılmıştır.

Aktif karbon üretiminde özellikle tek başına ticari hiçbir katma değeri olmayan ve literatürdeki asimetrik süperkapasitör çalışmalarına aktif karbon girdi malzemesi olarak çok fazla konu olmamış 3 ayrı atık biyokütle tercih edilmiştir. Şekil 3.2’de gösterilen bu atık biyokütlelerdeki olası kirliliklerin giderilmesi için numuneler öğütülmeden önce etil alkol (Tekkim Teksoll® %96) ve saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.2 Tez çalışması kapsamında kullanılan atık biyokütle çeşitleri

Çalışmanın ilerleyen aşamalarında artan numune sayısı ile birlikte analiz sonuçlarının karışmaması ve daha kolay takip edilebilmesi amacıyla her bir biyokütleye kısa kodlar verilmiştir. Bu kapsamda Kuru çam iğnesi (PN), atık çay kuruğu (ÇK) ve yer fıstığı kabuğu (YF) olarak kodlanmıştır. Tüketim sonrasında atık haline gelen çay kuruğu ve yer fıstığı kabuğu Ankara’da bulunan ticari bir işletmeden farklı bir ürün karışmayacak şekilde tek seferde büyük miktarda alınarak temin edilmiştir. Kuru çam iğneleri de yine Ankara’da bulunan bir çam ormanından Mayıs ayında tek seferde toplanmış ve hep aynı ürün üzerinde çalışılmıştır. Yıkama sonrasında kirlilikleri giderilen numuneler 70 °C’de

24 saat süreyle etüvde (Termal marka) kurutulmuş ve havalandırıldıktan sonra bir gündelik kullanım için üretilmiş ticari bir markanın bıçaklı öğütücüsü yardımıyla 30 dk süreyle öğütülmüştür. Elde edilen tüm öğütülmüş numuneler titreşimli bir elek sallayıcı (Retsch Type 3D) yardımıyla 150 µm gözenek açıklığına sahip elekten (ASTM E-11 standartlarında) geçecek şekilde elenmiş ve karıştırılarak homojenize edilmiştir. Ön karbonizasyon işlemine hazır hale getirilen biyokütle numuneleri ve eleme işleminde kullanılan titreşimli elek sallayıcı Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Homojenize edilmiş biyokütleler için kullanılan titreşimli elek sallayıcı

Homojen parçacık büyüklüğüne sahip tüm biyokütle numuneleri aktivasyon öncesinde ilk olarak 60 dk süreyle 450 °C’de ön karbonizasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Her defasında yeterli miktarda biyokütle numunesi boş ve piroliz öncesi dolu tartımları alınan kuvars cam küvetlere konularak yüksek sıcaklıklara dayanıklı kuvars cam reaktörün içerisine alınmış ve küvetin ısıtıcı fırının tam ortasına gelmesi sağlanmıştır. Ön karbonizasyon işlemi için sıcaklık programlı borusal bir ısıtıcı fırın (Protherm PTF

12/38/150 model) kullanılmış ve her deney öncesi ulaşılmak istenilen sıcaklık değeri, ısıtma hızı gibi parametreler fırının kontrol ünitesinden ayarlanmıştır. Bu kapsamda 450 °C’de gerçekleştirilen ön karbonizasyon işlemlerinde 10 °C/dk ısıtma hızı seçilmiştir. Çeker ocak içerisinde sürekli inert gaz akışı altında gerçekleştirilen bu işlemde taşıyıcı gaz olarak Azot (N_2) kullanılmış ve sistemden 150 mL/dk akış hızında sürekli azot gazı geçirilmiştir. Kuvars cam reaktörün çıkışına yüksek sıcaklıklarda basınçlı olarak gelen piroliz buharının katran (tar) olarak yoğunlaşması amacıyla soğutucu cam spiral düzeneği (buz dolu dewar kabı içerisinde) konulmuştur. Kurulan düzeneğin bitiminde bir gaz toplama torbası da (tedlar bag) emniyet amacıyla hazır bekletilmiştir. Şekil 3.4’de ön karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri için kurulan piroliz düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Ön karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri için kurulan piroliz düzeneği

Karbonizasyon işlemi, karbon temelli malzemelerin oksijensiz ortamda ısı olarak bozundurulması (piroliz) işlemidir. Tez kapsamında gerçekleştirilen ön-karbonizasyon işleminin amaçlarından biride atık biyokütlelerin yapılarında bulunan uçucu maddelerin yapıyı terk etmesini sağlamak ve numunelerin karbon içeriklerini bir sonraki aşama olan

aktivasyon işlemi öncesinde arttırmaktır. Ayrıca ön karbonizasyon işlemi ile birlikte numunelerin yapısında gözenek oluşumunun başlaması ve yapıda bulunan azot, kükürt ve oksijen gibi heteroatomların uçucu bileşenlerle birlikte yapıyı belirli bir oranda terk etmesi beklenmektedir (Yağlıkçı 2021). Ön karbonizasyon işlemi sonrasında da dolu kuvars küvetin tartımı alınıp piroliz işleminin verimi hesaplanmıştır.

Ön karbonizasyon işleminin ardından elde edilen karbon malzemelerde yeni gözenek oluşumunun arttırılması ve kapalı olan gözeneklerin açılması amacıyla ikinci aşamada kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada literatürdeki örneklerine benzer bir kimyasal aktivasyon yöntemi tercih edilmiş ve aktivasyon kimyasalı olarak Supelco marka Potasyum Hidroksit (KOH) pelletleri kullanılmıştır (Zhu vd. 2017). Üç farklı biyokütleden ön karbonizasyon yoluyla elde edilen karbon numuneler topaklanma olmaması ve aktivasyon kimyasalı ile homojen biçimde karışabilmeleri için porselen havanda kısa bir süre ufalanmıştır. Ardından ağırlıkça KOH/karbon malzeme oranı $W_{KOH}:W_{\text{karbon malzeme}}=2:1$ olacak şekilde KOH ile homojen biçimde karıştırılarak kuvars cam küvete aktarılmış ve küvetin piroliz öncesi dolu tartımı alınmıştır. İlk aşamada olduğu gibi numuneler yine kuvars cam reaktör içerisinde bu kez 700-800-900 °C sıcaklıklarda 60 dk süreyle kimyasal aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Çeker ocak içerisinde sürekli inert gaz akışı altında gerçekleştirilen aktivasyon işleminde de taşıyıcı gaz olarak azot (N_2) kullanılmış ve bu sefer sistemden 50 mL/dk akış hızında sürekli azot gazı geçirilmiştir. Bu aşamada ön karbonizasyon işleminde tercih edilen ısıtma hızına göre daha yavaş bir ısıtma hızı (5 °C/dk) seçilmiştir.

Aktivasyon işleminde ağırlıkça KOH/karbon malzeme oranı olarak farklı oranlar da denenmiş ancak KOH miktarının arttığı $W_{KOH}:W_{\text{karbon malzeme}}=3:1$ ve $W_{KOH}:W_{\text{karbon malzeme}}=4:1$ oranlarında malzemenin yüklendiği küvetlerde özellikle 800 °C ve 900 °C deneylerinde kuvars cam reaktörün tıkanıp ve bu durumun azot gazı geçişini engellediği gözlenmiştir. Bu durumun sürekli gaz akışı altındaki bir sistemde ani basınç artışıyla birlikte patlama riski içermesi göz önüne alınarak hem güvenlik gerekçesiyle hem de deney düzeneğini tehlikeye atmamak adına tüm aktivasyon deneylerinde $W_{KOH}:W_{\text{karbon malzeme}}=2:1$ oranı benimsenmiştir.

İşlem sonrası kendi kendine soğumaya bırakılan reaktör hemen açılmamış işlemin üzerinden en az 6 saat geçtikten ve reaktörün çeperi tamamen soğuduktan sonra açılmıştır. Reaktör içerisinden çıkarılan küvetin tüm deneylerde işlem sonrası dolu tartımı alınarak aktivasyon işleminin verimi de hesaplanmıştır. Elde edilen nihai aktif karbon numuneleri sırayla biyokütle numunesinin kısa kodu ve maruz bırakıldığı aktivasyon sıcaklığına göre isim alarak etiketlenmiştir. Kimyasal aktivasyona maruz kalan numuneler için daha ayırt edici olması amacıyla bu etiketlendirmenin sonuna gelecek şekilde aktivasyon kimyasalı olan potasyum hidroksitin (KOH) kısaltması da eklenmiştir. Bu kapsamda üretilen tüm ara numuneler (3 adet) ve aktif karbon numuneleri (9 adet) çalışmanın devamındaki bölümlerde aşağıdaki tabloda yer alan bu etiketlendirme mantığına göre birbirleriyle karşılaştırılacaktır.

Çizelge 3.1 Ön Karbonizasyon ve Aktivasyon sonrası elde edilen numunelerin isimleri

Biyokütle Kodu-Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklığı		
Çam İğnesi (PN)	Yer Fıstığı Kabuğu (YF)	Atık Çay Kuruğu (ÇK)
PN-450 (Ön Karbonizasyon)	YF-450 (Ön Karbonizasyon)	ÇK-450 (Ön Karbonizasyon)
PN-700-KOH	YF-700-KOH	ÇK-700-KOH
PN-800-KOH	YF-800-KOH	ÇK-800-KOH
PN-900-KOH	YF-900-KOH	ÇK-900-KOH

Aktivasyon kimyasalı olarak kullanılan KOH'un aşırı korozyif karakteri nedeniyle hem kuvars cam küvet hem de kuvars cam reaktör tekrarlayan yüksek sıcaklık deneylerinin ardından zamanla aşınmaktadır. Bu durum küvet malzemesinin (silisyum) çok azda olsa aktif karbon numunelerine karışmasına sebep olabilir. Literatürde benzer bir problemin porselen krezeller için de yaşandığı bildirilmiştir (Yağlıkçı 2021). Farklı malzemelerden yapılmış küvetler ile denemeler yapılarak bu soruna çözüm aranmış ancak bu denemelerde kullanılan seramik gibi farklı tipteki küvetlerde 800-900 °C deneylerinde Şekil 3.5'de gösterildiği gibi yapısal olarak deforme olmuştur. Bu nedenle emsallerine göre daha kararlı kalan kuvars küvetlerle aktivasyon işlemlerine devam edilmiştir.



Şekil 3.5 Yüksek sıcaklık aktivasyon deneylerinde yapısal bozulma olan seramik küvet

Aktivasyon işlemi sonucu elde edilen aktif karbonların yapısında kalan artık KOH'un yapıdan uzaklaştırılması için numuneler önce bol saf su ile yıkanmış ardından bir tezgah üstü pH ölçer (Milwaukee MI 151) yardımıyla pH: 7 değerine gelinceye kadar 0,1M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi (Sigma-Aldrich %37) ile nötralize edilmiştir. Son olarak saf etil alkol (Chem-Lab %100-Belçika) ile yıkanan katı numuneler vakum altında süzülerek 24 saat süre ile 110 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Bu aşamada özellikle aktif karbonların sahip olabileceği bol gözenekli yapının bozulmaması ve gözeneklerin çökmemesine dikkat edilmiştir. Bu amaçla yıkama işlemi öncesinde katı numunelere herhangi bir ezme/öğütme işlemi uygulanmamış, numunelerin yıkama işlemine hazır hale gelmeleri için sadece havanda nazikçe ufalanmaları sağlanmıştır.

Literatürdeki birçok kaynakta da belirtildiği gibi kimyasal aktivasyon için kullanılan KOH'un seçilen farklı aktivasyon sıcaklıklarında farklı yüzey morfolojilerine sahip aktif karbon oluşumuna doğrudan katkı sağladığı bilinmektedir (Wu vd. 2020, Wang ve Kaskel 2012). Aynı aktivasyon kimyasalının kullanıldığı bu tez çalışmasında da farklı biyokütle numuneleri için farklı aktivasyon sıcaklıklarının, asimetrik bir süperkapasitörde anot malzemesi olarak kullanılacak aktif karbonların yüzey morfolojisini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Aşağıda yer alan kimyasal tepkimeler KOH'un karbon malzeme ile

gözenekli bir yapı oluşturmak üzere nasıl tepkimeye girdiğini aşama aşama göstermektedir. Ayrıca ara ürün olarak oluşan potasyum karbonat (K_2CO_3), potasyum oksit (K_2O) ve karbon dioksit (CO_2) gibi bileşiklerin karbon yapıda daha fazla gözenek oluşumuna katkı sağladığı bilinmektedir. 1 numaralı tepkime eşik sıcaklığı $570\text{ }^{\circ}C$ üzerine çıktığı anda kendiliğinden oluşmaktadır. Bununla birlikte 2, 4 ve 5 numaralı tepkimeler aktivasyon sıcaklığı yalnızca $700\text{ }^{\circ}C$ üzerine çıktığında başlamaktadır (Wu vd. 2020).



3.2 Hazırlanan Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyonu

Ön karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon aşamalarından sonra üretilen aktif karbon numunelerinin sahip olduğu özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla farklı karakterizasyon tekniklerinden faydalanılmıştır. Tez çalışmasının temelini oluşturan aktif karbon üretiminde; aktivasyon sıcaklığı, biyokütlenin türü ve yapısı, ön karbonizasyon işleminin etkisi gibi farklı parametrelerin aktif karbonun özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılabilmesi için elde edilen numunelerin tamamına laboratuvar olanakları ve doktora tez çalışmasına ayrılan bütçe dahilinde kalacak şekilde aynı analizler yapılmıştır. Tüm numunelere (hem ön karbonizasyon hem de aktif karbon numunelerine) verim hesabı, kül ve nem tayini, element analizi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi, BET yüzey alanı ve toplam gözenek analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve raman spektroskopisi gibi farklı analizler uygulanmıştır. Kül ve nem tayini dışındaki tüm analizler, araştırma laboratuvarımızda ilgili cihaz altyapıları bulunmadığından Orta Doğu Teknik

Üniversitesi, Ege Üniversitesi ve Ankara Üniversitesindeki farklı araştırma merkezlerinde yaptırılmıştır.

3.2.1 Verim hesabı

Fiziksel, kimyasal ve yapısal karakterizasyon tekniklerinin kullanımından önce kuru atık biyokütlelerden ön karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleriyle ne kadar aktif karbon elde edilebildiğinin tespit edilebilmesi için verim hesapları gerçekleştirilmiştir. Verim hesabı için aşağıda gösterilen Eşitlik 3.1 kullanılmıştır.

$$Verim (\% w) = \frac{\text{Üretilen kuru aktif karbon miktarı (g)}}{\text{Başlangıç maddesi olan kuru atık biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu hesaplamalar yapılmadan önce atık biyokütle numunelerindeki nemin giderilmesi amacıyla her bir numune 90 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca tutulmuş, ardından desikatörde soğutulan numunelerin tartımları alınmıştır.

3.2.2 Kül tayini, nem ve uçucu madde içeriği belirleme

Uçucu madde, katı yakıtların bünyesinde bulunan enerji içeriği olarak tanımlanabilir. Genellikle uçucu madde miktarı, kül ve nem analizleri ile birlikte gerçekleştirilir. Biyokütlenin, kimyasal veya biyokimyasal dönüşümü sonucu geride katı bir ürün kalmaktadır. Eğer işlem yanma işlemi ise bu katı ürün mineral maddelerden oluşan kül adını almaktadır. Kül içeriği nakliye ve işletim maliyetlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Uçucu bileşenlerin yanı sıra biyokütle yapısında nem ve kül bulunmaktadır. Nem biyokütlenin yapısında iki türlü bulunabilir. Gerçek nem (intrinsic), ortam ve hava etkisi olmadan biyokütlenin yapısında bulunan, harici nem (extrinsic) hasat sırasındaki koşullar nedeni ile biyokütle yüzeyinde tutunan nem olarak tanımlanır. Kül ise biyokütle yapısında bulunan inorganikmetal oksit karışımlarıdır. Biyokütlelerin (atık çay kurusu, çam iğnesi, yer fıstığı) nem, kül ve uçucu bileşik içeriği aşağıda verilen yöntemle uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yöntemle göre; atık çay kurusu,

Çam iğnesi ve Yer fıstığı numunelerinin her birinden 1 gram tartılarak krozelere yerleştirilmiştir. Krozeler önce nem oranlarının belirlenmesi amacıyla 105 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Süre sonunda krozeler bir desikatöre alınarak soğutulmuş ve tartım alınmıştır. Aşağıda verilen denklem sayesinde % nem miktarı bulunmuştur:

$$\% \text{ Nem Miktarı} = \frac{\text{Numune Kütlesi} - \text{Kurutulmuş Numune Kütlesi}}{\text{Kurutulmuş Numune kütlesi}} \times 100 \quad (3.2)$$

Nem analizinin ardından numuneler 925 °C sıcaklıktaki Protherm marka sıcaklık kontrollü kül fırınına (Protherm PLF120/10) yerleştirilmiştir. Hedef sıcaklığa ulaşıldığında 7 dakika boyunca fırında tutulan numunler, süre sonunda kül fırınından çıkarılmış ve oda sıcaklığına geldiklerinde tartım alınarak uçucu bileşiklerin miktarı belirlenmiştir (Mishra ve Mohanty 2018). Ardından numuneler tekrar 950 °C sıcaklıktaki fırına yerleştirilerek 6 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulmuş ve kroze içerisinde kalan miktar tartılıp kül miktarı olarak not edilmiştir. Elde edilen % nem, % uçuculuk, % kül analiz sonuçları bir sonraki bölümde tabloda verilmiştir. Kül içeriğinin biyokütlenin ısı değeri ile doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiştir böylece kül içeriği ne kadar düşükse ısı değeri o kadar yüksektir (Mishra & Mohanty 2018). Element analizi tabiatı gereği numuneyi termal bir işleme maruz bırakarak işlem sırasında açığa çıkan çeşitli gazların (CO₂, H₂O, NO_x, SO_x vb.) miktarları yardımıyla maddenin elementel içeriği hakkında bilgi sağlayan bir analizdir.

3.2.3 Elemental analiz

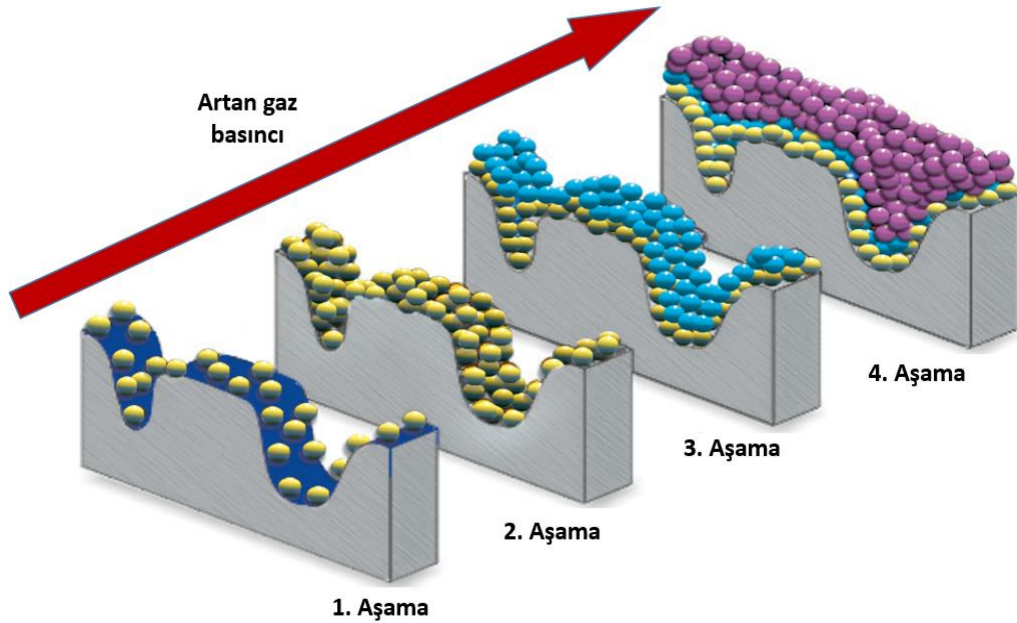
Ön karbonizasyon numuneleri ile aktif karbon örneklerinin elemental içeriklerinin aydınlatılabilmesi için yapılan elemental analizler, LECO CHNS-932 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm örnekler 24 saat süreyle 110 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Bu analiz yöntemi ile numuneler içerisindeki C, H, N ve S içerikleri tespit edilebilmektedir.

3.2.4 Yüzey alanı ve toplam gözenek analizleri

Üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının ve gözenek durumlarının tespit edilmesi süperkapasitör çalışmalarında kritik bir öneme sahiptir. Uzun bir süre boyunca araştırmacılar, EDLC süperkapasitörlerin kapasitans değerlerini arttırmak için elektrotlarda kullanılan aktif malzemelerin yüzey alanlarını arttırmanın en iyi yaklaşım olduğunu düşünmüş ve bu amaca hizmet eden araştırmalar yapmıştır. Ancak yüzey alanının süperkapasitör performansı üzerinde tek başına etkili olmadığı, bunun yanında gözenek dağılımı ve gözenek boyutunun da kritik öneme sahip olduğu zaman içerisinde anlaşılmıştır. İlk olarak aktif malzeme gözenek boyutunun, elektrolit içerisinde çözünen iyonların boyutundan daha küçük olması halinde bu durumun kapasitans değerini düşürdüğünü savunan görüş yaygınlaşmıştır. Buna karşın 2006 yılında yayınlanan bir bilimsel makale ile bu görüş çürütülmüştür (Chmiola vd. 2006). Bu çalışmada karbür türevi karbon malzemelerden ortalama gözenek boyutu 0,6-2,25 nm aralığında olan gözenekli bir malzeme elde edilmiş ve malzemenin organik elektrolitler ile elektrokimyasal performansı incelendiğinde çözünmüş elektrolit iyonlarının boyutundan daha küçük gözeneklerin varlığında kapasitansın düşmediği gözlenmiştir. Bu çalışmanın ardından aktif madde gözenek boyutunun çözünmüş iyonların boyutuna yaklaşmasının kapasitans değerini önemli ölçüde arttırdığı fark edilmiştir (Shao vd. 2018). Tüm bunlara ek olarak gözeneklerin yüzey özellikleri (iyonofilik veya iyonofobik gözeneklerin varlığı) gibi farklı parametrelerin de yük depolama mekanizmaları üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Kondrat vd. 2014).

Tez çalışması kapsamında çok noktalı BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri, Quantachrome Autosorb-1C/MS serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analiz kapsamında adsorbat olarak yüksek saflıkta azot gazı (%99.999) kullanılmıştır. Yüzey alanının belirlenmesinde Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metodu, gözenek boyut dağılımı, çapı ve gözenek hacminin belirlenmesinde Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ve mikro gözeneklerin dış yüzey alanı ile hacimlerinin belirlenmesinde “de Boer t-Plot” metodu kullanılmıştır.

Analizin tüm aşamaları Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Analizden önce numunelerin yüzeyinde ve gözeneklerinde bulunabilecek nem ve gazların uzaklaştırılması amacıyla vakum altında 120 °C’de 5 saat boyunca “gaz uzaklaştırma (degaz)” işlemi yapılmış ve bu işlemin ardından analize başlanmıştır. İlk aşamada numune üzerindeki izole bölgeler düşük basınç altında gaz moleküllerini (genellikle azot gazı) adsorbe etmeye başlamaktadır. İkinci aşamada gaz basıncı arttıkça adsorbe edilmiş moleküllerin sayısı artar ve bir molekül kalınlığındaki tek tabaka oluşturur. Üçüncü aşamada daha fazla artan gaz basıncı çok katmanlı kaplamanın başlamasına ve ilk olarak numunedeki küçük gözeneklerin dolmasına sebep olur. Bu aşamada yüzey alanını hesaplamak için Brunauer, Emmet ve Teller (BET) denklemi kullanılmaktadır. Son olarak dördüncü aşamada gaz basıncının daha da artmasıyla birlikte numunenin tamamen kaplanması ve tüm gözeneklerin dolması sağlanır. Bu aşamada Barrett-Joyner-Halenda (BJH) hesaplaması gözenek çapının, hacminin ve boyut dağılımının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Anonymous y.y). 0,5-2 nm arası mikrogözenek, 2-50 nm arası boyuta sahip olan gözenekler mezogözenek olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 3.6 Gaz adsorpsiyon teorisine göre yüzey alanı ve gözenek analizinin aşamaları

3.2.5 Termogravimetrik analiz (TGA)

Bir malzemenin sıcaklığı arttırıldığında, malzemede oluşan kütle kaybıyla ilgili bilgiler, malzemenin bileşimini belirlemede önemlidir. Tez çalışması kapsamında seçilen 3 farklı biyokütle türünün 450 °C'deki ön karbonizasyon deneylerine başlamadan önce termal bozulma sıcaklıklarının tayin edilebilmesi ve zamana bağlı olarak kaybettikleri kütlenin belirlenebilmesi için termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır. Bu analizler, Shimadzu TA-60WS serisi termogravimetrik analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ön karbonizasyon deneylerinde biyokütlelerin termal olarak bozunduğu sıcaklık aralığının daha doğru belirlenebilmesini sağlamış ve deneyler sonucunda verim hesapları değerlendirilirken dikkate alınmıştır.

3.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Biyokütlelerin sahip oldukları kendilerine özgü morfolojiler ve hiyerarşik gözenek yapılarının elektrokimyasal performanslarını doğrudan etkilediği bilinmektedir (Bi vd. 2019). Farklı atık biyokütleler kullanılarak aktif karbon üretiminin yapıldığı bu tez çalışmasında da kuru çam iğnesi, yer fıstığı kabuğu ve atık çay kurusunun doğal yapılarını kullanarak, her bir biyokütle için en iyi performansı sağlayan süperkapasitör malzemesinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Hem ön karbonizasyon işleminden elde edilen karbon içerikli ara ürünlerin hem de kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda üretilen aktif karbonların morfolojik özelliklerinin, yüzey kompozisyonlarının ve gözenek yapılarının anlaşılabilmesi için tüm numunelerin taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy-SEM) altındaki görüntüleri analiz edilmiştir. Bu kapsamda görüntülemeler ZEISS EVO 40 serisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasına ayrılan bütçe dahilinde yüzeyde bulunan atomların saptanması amacıyla çok az sayıdaki numuneye Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizi de yapılması planlanmış ancak yapılan ilk analizlerde yüzeyin çok küçük birkaç bölgesi dikkate alınarak ortalama atom içeriği hesaplandığından çok tutarlı sonuçlar alınamamıştır. Numunelere detaylı olarak XPS analizleri yapılacağı için EDS analizleri tüm numunelere uygulanmamıştır.

3.2.7 X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-Işını fotoelektron spektroskopisi malzemelerin yüzeyleri hakkında bilgi elde etmek ve yüzeylerinde bulunabilecek fonksiyonel grupları tanımlayabilmek amacıyla kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Özellikle karbon malzemenin yüzeyinde bulunan azot (N) ve oksijen (O) gibi heteroatomların karbon malzemenin elektrokimyasal performansını doğrudan etkileyen ıslanırılık (wettability) ve malzeme kararlılığı (stability) gibi özelliklerini geliştirdiği ve bu sayede yük depolama için ek aktif bölgelerin oluşturulmasına katkı yaparak elektrokatalitik aktiviteyi arttırdığı bilinmektedir (Zhu vd. 2017, Leng vd. 2017). Buna karşın elektrot malzemesi olarak kullanılacak karbon malzemenin yüzeyinde bulunan bazı hidrofilik gruplarda elektrotların eşdeğer seri direnç (ESR) değerini arttırarak güç yoğunluklarının azalmasına ve süperkapasitörün kendi kendine deşarj olmasına neden olabilmektedir (İnal 2016). Dolayısıyla sentezlenen aktif karbon yüzeylerinin karakterize edilmesi, bu aktif karbonların kullanılacağı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını yorumlayabilmek adına oldukça önemlidir.

Tez çalışması kapsamında üretilen aktif karbon numunelerinin yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel grupların ve heteroatomların tespiti için de tüm numunelerin XPS analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda 3 adet numunenin XPS analizlerine ilk etapta ODTÜ Merkezi Laboratuvarında (MERLAB) bulunan PHI 5000 VersaProbe serisi cihaz ile başlanmış ancak doktora tez çalışması devam ederken bu cihazda meydana gelen önemli bir arıza nedeniyle bu cihazın kullanımına devam edilememiştir. Numunelerin analiz sonuçlarının tek bir cihaz referans alınarak karşılaştırılmasının daha doğru bir yaklaşım olduğu düşünülerek numunelerin tümü daha sonra Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (MATAL) bünyesinde bulunan Thermo Scientific K-Alpha serisi cihaz ile analiz edilmiştir. Bu cihaz Al K α Monokromatik (1486.68 eV) X-ışını kaynağına ve 128 kanallı detektörü bulunan 180° yarımküresel analizöre sahiptir. Cihazın uygulama parametreleri X-ray nokta boyutu 250 μ m, örnekleme alanı 60 x 60 mm ve tarama sayısı 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Analizlerde 50 eV'da Al K α ışıması kullanılarak C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, Ca_{2p} ve Si_{2p} için sırayla 279-298, 525-545, 392-410, 340-360, 95-110 eV gibi farklı aralıklar incelenmiştir. XPS

analizleri öncesinde yapılan elemental analizlerin sonuçlarında hiçbir numunede kükürt (S) içeriği çıkmaması nedeniyle taramalarda kükürt elementi dikkate alınmamıştır.

3.2.8 Raman spektroskopisi

Analizi yapılacak numunenin tek renkli bir ışık kullanılarak aydınlatılması ve ışığın numune ile etkileşimi sonucu numunenin molekülleri arasındaki bağların ışığı esnek olmayan bir şekilde saçması esasına dayanan bir analiz tekniğidir. Literatürde “Raman saçılımı” olarak geçen bu duruma, moleküller arasındaki bağların titreşimi sırasında değişen bağ kutuplaşması neden olmaktadır. Kızılötesi aktifliği olmayan moleküller bu tarz bir kutuplaşma değişimi gösterirlerse Raman-aktif özellik sergiledikleri kabul edilmektedir. Bu nedenle iki farklı spektroskopik yöntem olan FTIR ve RAMAN analizlerinin birbirlerini tamamladıkları söylenebilir. Tez çalışması kapsamında üretilen aktif karbon numunelerinin artan aktivasyon sıcaklığı ile birlikte değişen grafitleşme derecelerini belirleyebilmek amacıyla tüm numunelere Raman analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda numuneler 532 nm’de tek lazer ile Renishaw inVia serisi Dispersif Raman Spektrometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3 Metal Oksit - İletken Polimer Kompozitlerinin Sentezlenmesi

Tez çalışması kapsamında hazırlanan asimetric süperkapasitörlerde pozitif elektrot (katot) aktif malzemesi olarak kullanılmak üzere iki farklı metal oksit-iletken polimer kompozitinin sentezlenmesi planlanmıştır. Bu kapsamda bağımsız araştırma grupları tarafından son yıllarda denenmiş birçok potansiyel seçenek arasından literatürde farklı süperkapasitör uygulamalarında tek başına veya kompozit halinde (ikili veya üçlü) kullanımında yeterli düzeyde elektrokimyasal performans sunduğu belirtilen Mangan dioksit (MnO_2), Polianilin (PANI) ve Polipirol (PPy) gibi bileşenler tercih edilmiştir (Gaikar vd. 2022, Zhao vd. 2022). Mangan dioksit yüksek özgül kapasitansı (teorik olarak 1370 F.g^{-1}), düşük maliyetli üretimi, doğal olarak bol bulunması ve çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle enerji depolama alanında sıkça kullanılmaktadır. Buna karşın zayıf elektriksel iletkenliği, nano topaklanmaya müsait yapısı ve asidik elektrolitler

içerisinde ayrışması gibi dezavantajları nedeniyle enerji depolama alanındaki güncel ihtiyaçları artık karşılayamamaktadır (Song vd. 2022).

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde düşük pH değerlerinde elektrot malzemesinin yapısal bütünlüğüne zarar verecek şekilde Mangan dioksit'in Mn^{+2} iyonlarına ayrışmaması beklenmektedir. Ayrıca MnO_2 'nin elektriksel iletkenliğinin artırılmasının elektrokimyasal performansına ciddi bir katkı sağlayacağı da bilinmektedir. Bu nedenle hem metal oksitin asidik elektrolit içerisinde korunabilmesi hem de elektriksel iletkenliğinin artırılması yoluyla elektrokimyasal performansının iyileştirilebilmesi için PANI ve PPy ile kaplanmasının faydalı olacağı ve bu şekilde hazırlanacak ikili kompozitlerin iyi birer katot aktif malzemesi olacağı öngörülmüştür. Hem MnO_2 'nin hem de farklı kompozitlerinin sentezi konusunda literatürde hidrotermal, solvotermal, sol-jel, elektrobiriktirme (electrodeposition), birlikte çökeltme (co-precipitation), kendiliğinden düzenlenme (self-assembly) gibi yöntemlere dayalı birbirinden farklı çok sayıda reçete bulunmaktadır. Her bir yöntem farklı yüzey morfolojisi ve farklı parçacık yapısına sahip MnO_2 kompozitlerinin oluşu ile sonuçlanmakta ve bu sentez yöntemlerinin birbirlerine göre çeşitli avantajları/dezavantajları bulunmaktadır. Çizelge 3.2'de bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2 Mangan dioksit (MnO_2) temelli nanokompozitlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (Song vd. 2022)

Sentez Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Hidrotermal Yöntem	İdeal parçacık boyut dağılımı, yüksek saflık, düşük topaklanma, düşük enerji tüketimi	Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında parçacıkların oluşum mekanizmalarına dair yeterli bilgi eksikliği
Solvotermal Yöntem	Organik solvent kullanma imkanı, düşük topaklanma, düşük enerji tüketimi, kontrol edilebilir parçacık şekli	Düşük verim ve düşük saflığa sahip son ürün
Elektrobiriktirme (electrodeposition)	Düşük sentez maliyetleri, sentez öncesi hazırlık sürelerinin kısalığı, uygulamanın kolaylığı	Parçacık morfolojisini kontrol etmede yaşanan zorluklar

Çizelge 3.2 Mangan dioksit (MnO₂) temelli nanokompozitlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (Song vd. 2022) (devam)

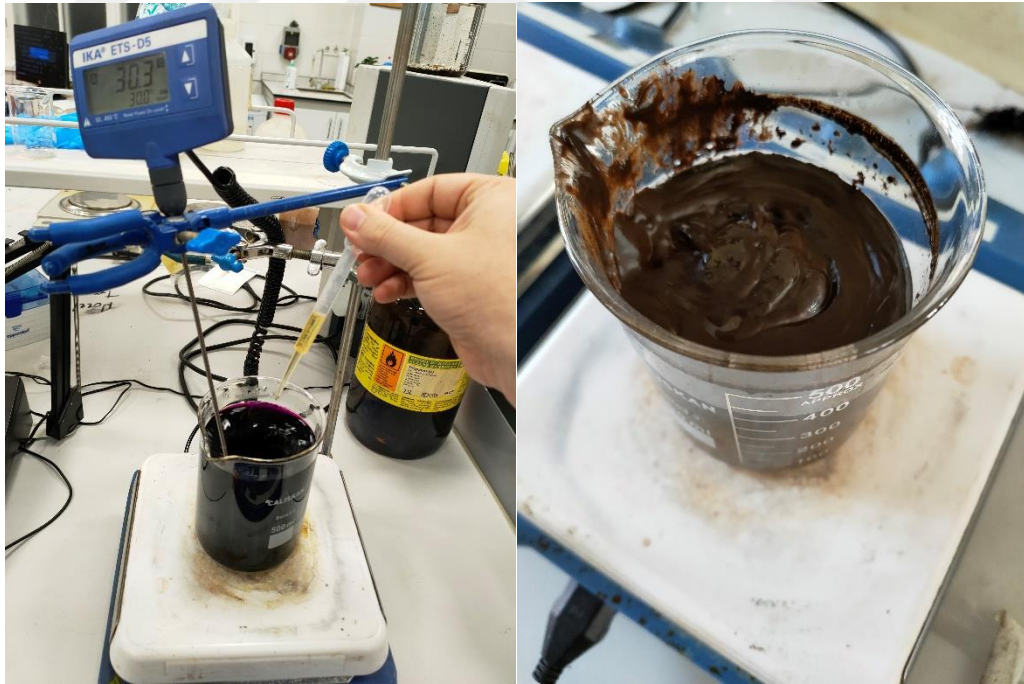
Sentez Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Birlikte çökeltme (co-precipitation)	Basit işlem basamaklarına sahip olması, düşük maliyetli, kontrol edilebilir hazırlama koşulları, kısa hazırlık dönemi	Topaklanmaya müsait ve düzensiz son ürün bileşimleri
Sol-jel Yöntemi	Tek tip parçacık boyutu ve şeklinin elde edilebilmesi, düşük sentez sıcaklıkları	Pahalı hammaddeler ve uzun hazırlama döngüsü
Kendiliğinden düzenlenme (self-assembly)	Düşük sentez maliyetleri	Zayıf bağlanma, son ürünün homojen olmayan bileşimi

Tez çalışması sırasında katot malzemesi olarak kullanılacak nano kompozitlerin sentezlenmesi farklı sentez süreçlerinin bir arada kullanıldığı 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Mangan dioksit (MnO₂) nanoparçacıkları düşük sıcaklıklarda, kolay ve uygun maliyetli olarak sentezlenmiş ardından sentezlenen bu nanoparçacıklar in-situ polimerizasyon yöntemleri kullanılarak PANI ve PPy ile kaplanmıştır.

3.3.1 Mangan dioksit (MnO₂) sentezi

Mangan dioksit (MnO₂) sentezi için literatürde bulunan birbirinden farklı birçok seçenek arasından oda sıcaklığında kolay sentez şartlarında tek tip parçacık boyutu ve şeklinin elde edilebilmesi nedeniyle mikroemülsiyon yöntemi tercih edilmiştir (Chen ve He 2008, Zhu ve He 2012, Sun vd. 2015). İlk olarak Supelco marka 1 g Potasyum permanganat (KMnO₄) tartılarak 450 ml saf su içerisinde tamamen çözünecek şekilde manyetik karıştırıcı bir ısıtıcı (IKA CMAG HS7) üzerinde yaklaşık 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından karıştırma hızı biraz daha artırılarak, karıştırma ile eşzamanlı olacak şekilde Sigma-Aldrich marka 10 ml Oleik asit (C₁₈H₃₄O₂) bir pipet yardımıyla damla damla bu çözelti içerisine eklenmiştir. Bu karışım 30 °C’de 24 saat boyunca aynı hızda karıştırılarak koyu kahverengi renkte ve viskozitesi yüksek yoğun bir karışım elde edilmiştir. İlk denemelerde işlem sırasında karışımın yüksek viskozitesi nedeniyle

manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin içerisinde yer alan manyetik balığın durduğu ve karıştırma işleminin yarım kaldığı fark edilmiştir. Bunun üzerine daha büyük bir beher seçilerek ve daha yüksek karıştırma hızları tercih edilerek bu durumun önüne geçilmiştir. Sentez sürecinin ilk aşaması ve sürecin sonunda oluşan bu yoğun karışım Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Elde edilen kahverengi karışım santrifüj cihazında (Hettich Universal 320) 15 dk boyunca 16.000 rpm/dk dönüş hızında santrifüj işlemine tabi tutularak santrifüj tüplerinde toplanmış ve katı malzeme bünyesinde olabilecek kalıntı kimyasalların giderimi amacıyla toluen (Sigma-Aldrich Chromasolv®) ve saf etil alkol (Chem-Lab %100-Belçika) ile defalarca yıkanmıştır. Hem numunelerin karakterizasyonu için yapılacak analizlerde kullanılacak parçacıklarda hem de elektrokimyasal testlerde elektrot malzemesi olarak kullanılacak parçacıklarda olası bir topaklanmanın engellenebilmesi amacıyla sentezlenen tüm numuneler toluen ile yıkama işlemi sırasında ultrasonik banyo içerisinde 30 dk süresince dağıtılmıştır. Elde edilen MnO_2 nanoparçacıkları son olarak etüvde 75 °C’de 12 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur.



Şekil 3.7 MnO_2 sentez sürecinin ilk aşaması ve sürecin sonunda oluşan karışım

3.3.2 Polianilin-mangan dioksit (PANI-MnO₂) nanokompozitinin sentezlenmesi

PANI-MnO₂ nanokompozitlerinin, Mezgebe ve arkadaşları tarafından 2019 yılında uygulanmış bir yöntem olan anilin monomerinin çözelti ortamında in-situ polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi planlanmıştır (Mezgebe vd. 2019). Bu yöntemde oksitleyici ajan olarak amonyum peroksidisülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ve katalizör olarak da Hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak bir önceki aşamada sentezlenen MnO₂ nanoparçacıklarından 0,33 g tartılmış ve bu nanoparçacıkların 100 ml 1,5 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi (Sigma-Aldrich %37) içerisinde 30 dk süreyle dağıtılması sağlanmıştır (Elmasonic S100H marka ultrasonik banyo içerisinde). Ardından uygun dağılımı sağlanmış bu süspansiyon içerisine 0,5 g Anilin (ANI) monomeri (Sigma-Aldrich % 99) uygun bir mikropipet (Eppendorf Research Plus) yardımıyla damla damla eklenmiş ve ultrasonikasyon işlemine 30 dk daha devam edilmiştir. Bu sırada kahverengi olan süspansiyon rengi siyaha dönmüştür. Tüm süreç boyunca buzdolabında kapalı şişede saklanan anilin monomeri, hava ile uzun süreli temasında çok hızlı bir şekilde bozunabildiği için numune alım işlemi her defasında tek seferde ve hızlı bir biçimde yapılmıştır. Son olarak ayrı bir beher içerisindeki 20 ml 1,5 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi (Sigma-Aldrich %37) içerisinde çözünmüş 0,325 g amonyum peroksidisülfat (Sigma-Aldrich % 98), ultrasonik banyodan manyetik karıştırıcı (IKA CMAG HS7) üzerine alınan karışıma yavaş ve damla damla eklenmiştir. Gerçekleşen polimerizasyon tepkimesinin tamamlanması amacıyla oda sıcaklığında karıştırma işlemine 24 saat boyunca devam edilmiştir. Oksidasyon ajanının eklendiği son aşamada karışımın renginin siyahtan koyu yeşile döndüğü gözlenmiştir. Elde edilen katı malzeme bir süzgeç kağıdı yardımıyla toplanmış, sırayla saf su ve saf etil alkol (Chem-Lab %100-Belçika) ile yıkama sıvısının rengi berrak bir hal alana kadar yıkanmıştır. Son olarak yıkanmış katı malzeme bir vakumlu fırın (Nüve Ev 018) içerisinde 60 °C’de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

3.3.3 Polipirol-mangan dioksit (PPy-MnO₂) nanokompozitinin sentezlenmesi

Hafif asidik ortamda Fe⁺³ gibi bir yükseltgenin varlığında pirol monomerinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile nanoyapılı polipirol (PPy) elde edilebilir. Nanoyapılı PPy'ün sahip olduğu yüksek bağlanma direnci nedeniyle kaplanmak istenen ilgili substrat yüzeyine (genellikle akım toplayıcılar) bağlanması genellikle oldukça zordur (Karaca 2019). PPy-MnO₂ nanokompozitlerinin sentezlenmesinde Li ve arkadaşları tarafından 2010 yılında uygulanmış bir yöntem olan pirol monomerinin in situ kimyasal oksidasyon polimerizasyonu tercih edilmiştir (Li vd. 2010). Bu kapsamda ilk olarak 0,486 g Demir (III) Klorür anhidrat (susuz FeCl₃) (Sigma-Aldrich), uygun bir beher içerisinde 30 ml saf su ile hazırlanmış 5 mM Metil Oranj (Merck) çözeltisi içerisine eklenerek manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı (IKA CMAG HS7) üzerinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından bu karışıma daha önce sentezlenen Mangan dioksit nanoparçacıklarından 0,174 g tartılarak eklenmiş ve 30 dk'lık karıştırmanın ardından 15 dk boyunca da ultrasonik banyoda MnO₂'nin dağılması sağlanmıştır. Bu işlemin ardından buz banyosuna alınan bu son karışıma 0,21 ml (0,201 g) pirol (Sigma-Aldrich) monomeri uygun bir mikropipet (Eppendorf Research Plus) yardımıyla çok yavaş bir biçimde damla damla eklenmiştir. Bu aşamada karışımın renginin turuncudan siyaha döndüğü gözlenmiştir. Tüm süreç boyunca buzdolabında kapalı şişede saklanan pirol monomeri, hava ile uzun süreli temasında çok hızlı bir şekilde bozunabildiği için numune alım işlemi her defasında tek seferde ve hızlı bir biçimde yapılmıştır. Son olarak polimerleşme tepkimesinin tamamlanması amacıyla karışımın içerisinde olduğu beher -5 ile 0 °C sıcaklık aralığında sabit bir biçimde kalacak şekilde (karıştırma yapılmadan) 24 saat boyunca buzdolabında tutulmuştur. Polimerleşme tepkimesi sonucunda ortaya çıkan çökelti bir süzgeç kağıdı yardımıyla toplanmış, saf su ve saf etil alkol (Chem-Lab %100-Belçika) ile yıkama sıvısının rengi berrak bir hal alana kadar yıkanmıştır. Yıkanmış katı malzeme, bir vakumlu fırın (Nüve Ev 018) içerisinde 60 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve son ürün elde edilmiştir.

3.4 Hazırlanan Metal Oksit-İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen metal oksit nanoparçacıklar ile bu nanoparçacıkların PANI ve PPy ile kaplanmış ikili kompozitlerinin sahip olduğu morfolojiyi, kristal yapısında meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek ve karakterize edebilmek amacıyla 3 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular birbirleri ile karşılaştırılmış ve bir sonraki bölümde elektrokimyasal testler sırasında alınan sonuçlarla birlikte değerlendirilmiştir.

3.4.1 X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD) analizi

Mangan dioksit (MnO_2) nanoparçacıklarının XRD analizleri 1D dedektör ile sabit tarama hızı kullanılarak Rigaku Miniflex marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin XRD analizleri ise daha sonraki bir süreçte INEL Equinox 1000 model X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazında 30mA ve 30Kv'da kobalt (Co) anot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Co anotta elde edilen veriler daha sonra Bakır (Cu) anota göre dönüştürülmüştür. Yarık genişliği 0,3 mm ve tarama hızı 1°/dk olarak belirlenmiştir.

3.4.2 Yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu (CTEM) analizi

CTEM, özel bir lens grubu ve emilim kontrast mekanizması kullanılarak düşük kontrastlı numunelerden maksimum kontrast elde etmek için tasarlanmıştır. CTEM'in 20 kV ila 120 kV arasında hızlı bir hızlanan voltaj geçişi ile çalışması, biyolojik ve polimerik numunelerde elektron ışını hasarını azaltmak için ideal bir özelliktir. Tez çalışması kapsamında Mangan dioksit numunelerin iletken polimerler ile kaplandığını daha net gözleyebilmek amacıyla FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin CTEM Mikroskop serisi yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. CTEM'in çözünürlüğü 0,34 nm'dir.

3.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi

Aktif karbon yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla örnekler ATR-FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi uygulanmıştır. Örneklerin FTIR spektrumları DTGS detektöre sahip Perkin Elmer Spectrum Two marka cihazıyla gerçekleştirilmiştir. 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmıştır. Elmas kristal-ATR modülü sayesinde katı ve sıvı örneklerde hızlı bir şekilde analiz yapılabilmektedir.

3.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında üretilen aktif karbonların elektrokimyasal performanslarını daha iyi karşılaştırabilmek amacıyla ilk olarak her iki elektrotta da (anot ve katot) aynı aktif karbon numunesinin bulunduğu simetrik süperkapasitörler hazırlanmıştır. Bu aşamada tüm simetrik süperkapasitörlere yapılan CV, GCD ve EIS analizleri sonucunda, her bir biyokütle türünden en iyi performansı (yüksek kapasitans, yüksek enerji ve güç yoğunluğu) sergileyen bir aktif karbon numunesi seçilerek bir sonraki aşamada hazırlanacak asimetrik süperkapasitör tasarımlarında anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca asimetrik süperkapasitörlerde kullanılacak katot malzemesi için sentezlenen PANI-MnO₂ ve PPy-MnO₂ kompozitleri ayrı ayrı kullanılmıştır.

Süperkapasitörler için birbirinden farklı çok sayıda elektrot hazırlama/kaplama yöntemi bulunmaktadır ve literatürdeki farklı süperkapasitör çalışmalarında bu yöntemler kullanılmıştır. Bu noktada elde edilen elektrot aktif malzemesine ek olarak araştırmacıların kullanmayı tercih ettikleri akım toplayıcı, ayırıcı, elektrolit ve yalıtım malzemesi gibi farklı süperkapasitör bileşenleri de süperkapasitör elektrotlarının hazırlanması/kaplanması sürecini doğrudan etkilemektedir. Tüm bu bileşenlerin birbiri ile olan uyumu arttıkça; eşdeğer seri direnç (ESR) başta olmak üzere, spesifik kapasitans (Cs) ve çalışma voltajı (V) gibi enerji ve güç yoğunluğunu etkileyen kritik parametrelerin de ideal değerlere yaklaşması sağlanmaktadır. Elektrot kaplama sürecinin detaylarına girmeden önce süperkapasitörün temel bileşenlerinden kısaca bahsedilmesi daha anlamlı olacaktır.

Akım Toplayıcılar: Akım kaynağından (genellikle bir potansiyostat) elektrotta akım geçişi olmasını sağlayarak akım taşıma aracı olarak işlev gören iletken malzemeleri ifade etmektedir. Araştırmacılar uzun yıllardır alüminyum, çelik ve demir levha gibi düz bir yüzeye sahip akım toplayıcı türlerini tercih ederken, son yıllarda nikel örgü ve nikel köpük gibi kafes yapıya sahip farklı akım toplayıcılarda süperkapasitör çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Örgü ve köpük tarzı akım toplayıcılarda aktif malzeme doğrudan bu iletken malzemeler üzerinde biriktirilmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan süperkapasitörlerde özel olarak temin edilmiş 0.4 mm kalınlığa sahip A304 kalite paslanmaz çelik plakalar akım toplayıcı olarak kullanılmıştır. Bu plakaların bir yüzü kendiliğinden tıraşlanmış metal dokuya sahip olduğundan ayrıca herhangi bir yüzey pürüzlendirme (etching) işlemine ihtiyaç duyulmamıştır. Elektrokimyasal performans testlerinde kullanılmadan önce büyük boyutlara sahip plakaların istenilen boyutlara getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla akım toplayıcılar daha büyük ebatlardaki plakalardan (20 cm × 20 cm) metal makası (Stanley FatMax 14-562) yardımıyla boyutları 2 cm × 2 cm olacak şekilde ufak parçalara ayrılmıştır. Şekil 3.8’de gösterildiği gibi 4 cm² yüzey alanına sahip kare şeklindeki bu parçaların analiz cihazının uçlarına bağlanabilmesini sağlamak amacıyla ek çıkıntı uçlar bırakılmıştır. Bu aşamada metal makası ile kesme işleminin metal plaka yüzeyinde oluşabilecek burulma ve eğilmelere neden olmaması için büyük bir hassasiyetle yapılması gerekmektedir. Oluşabilecek bu burulmalar özellikle iki elektrotlu hücre kurulumunda anot ve katotun birbiri ile temasını azaltarak eşdeğer seri direncin artmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla elektrotlar arasında en iyi temasın sağlanması oldukça önemlidir (Muzaffar vd. 2019). Kesme işlemi sonrasında birbirine temas etmediği fark edilen akım toplayıcılar deneylerde kullanılmamıştır. Akım toplayıcıların üzerine aktif malzemelerin kaplanmasıyla hemen önce metal yüzey üzerinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi için ultrasonik temizleme işlemi yapılmıştır. Aseton ile doldurulmuş bir behere alınan kesilmiş paslanmaz çelik plakalar 15 dk süreyle ultrasonik banyoda (Elmasonic S100H) tutulmuş ve bu süre sonunda saf su ile yıkandıktan sonra 90 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Ayırıcı: İki elektrot arasında yalıtkan ama iyon geçirgen bir bariyer olarak görev yapmaktadır. Özellikle ticari uygulamalara en yakın hücre kurulumu olan iki elektrotlu hücrelerde anot ve katotun birbirinden ayrılması ve iyon geçişinin sağlanması açısından

kritik bir öneme sahiptir. Genel olarak hücre performansında olumsuzluklar yaratmaması ve kısa devre gibi istenmeyen durumlara sebep olmaması için düşük kalitedeki ayırıcılar özellikle tercih edilmemektedir. Bu nedenle kullanılan ayırıcılar genellikle iyon geçirgenliği yüksek (minimum iyonik dirence sahip) ve elektrolit ile ıslanabilirliği iyi olan malzemelerden seçilmektedir. Literatürde cam, kağıt, seramik vb. malzemelerden yapılmış farklı ayırıcılar kullanılırken, genellikle bu alanda yapılan çalışmaların büyük bir kısmında farklı tipte süzgeç kağıtlarının daha çok kullanıldığı gözlenmiştir. Düşük maliyetli, gözenekli ve yeterli esneklik özelliğine sahip polimer bazlı ayırıcılar da süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla polipropilen, polipropilen-karbonat, poliviniliden diflorür, polietilen ve poliamid gibi polimer bazlı ayırıcılar sıklıkla tercih edilmektedir. Bu polimerler arasında özellikle polipropilen, ıslanma kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında hidrofilik oldukları bilinen iki farklı ayırıcı kullanılmıştır. Bunlardan ilki laboratuvar imkanları dahilinde elimizde yeterli miktarda bulunan, iyi bir esnekliği ve dayanımı olan, 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat (Sartorius AG/Almanya) filtre kağıdıdır. Bu filtre kağıdının literatürde çok az sayıda da olsa süperkapasitör bileşeni olarak kullanımına rastlanmıştır (Kamila vd. 2020). Tez çalışmasının son aşaması olan asimetric süperkapasitörlerin test edilmesi sırasında farklı ayırıcıların hücre performansına olan etkisinin araştırılabilmesi amacıyla iki elektrotlu asimetric hücre kurulumlarında en iyi performansı sergileyen numune için cam-mikrofiber (glass microfibre) disklerde orijinal bir ayırıcı olarak kullanılmıştır. Ancak bu ayırıcıdan (Sartorius MGC Grade 1,2 µm gözenek büyüklüğüne sahip) elimizde sınırlı sayıda olduğu için sadece en iyi performansı veren asimetric süperkapasitör tasarımı için ikinci bir uygulama olarak yapılması planlanmıştır. Literatürde ayırıcı olarak cam-fiber ürünlerini kullanan az sayıda farklı çalışmaya rastlanmıştır (Chen vd. 2011, Qie vd. 2013). Tez çalışması kapsamında kullanılan derişik sülfirik asit (H₂SO₄) gibi oldukça aşındırıcı bir elektrolite karşı gösterdikleri dayanımı test etmek adına kullanılan her iki ayırıcıda elektrolit çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca bırakılmış ve herhangi bir parçalanma ya da deformasyona uğramadıkları gözlenmiştir. Bununla birlikte cam-mikrofiber ayırıcı ile yapılan elektrokimyasal testlerde beklenenin çok altında bir performans ile karşılaştığı için bu ayırıcının kullanımından vazgeçilmiştir.

Yalıtım malzemesi: Sızdırmazlığın sağlanması amacıyla kullanılan yalıtım malzemeleri; hava, su ve kimyasallar gibi dış kirleticilere karşı bir blokaj görevi görür. Bu kirleticiler zamanla elektrolit dejenerasyonuna ve elektrotlarda yüzey oksidasyonuna yol açmaktadır. İstenmeyen bu durum süperkapasitör düzeneğinde ciddi performans kayıplarına ve hatta süperkapasitörün tamamen kullanılamamasına sebep olan kendi deşarj (self-discharge) olayının gerçekleşmesine neden olabilmektedir. Bu durumun bir başka sebebi de uygun olmayan yalıtım malzemelerinin kullanımından kaynaklanan ve kısa devre (short-circuit) gibi istenmeyen durumlarla karşılaşılmasına neden olan şönt (Shunt current) akımıdır (Muzaffar vd. 2019). Tez çalışması kapsamında yalıtım malzemesi olarak bir polioefin ve parafin karışımı olan ve asidik/bazik çözeltilere en az 48 saat boyunca dayanımı olan “Parafilm M” marka sızdırmazlık filmleri kullanılmıştır. Hazırlanan aktif madde kaplı akım toplayıcı elektrotlar arasına elektrolit ile ıslatılmış ayırıcı eklendikten sonra etrafları bu yalıtım malzemesi ile sıkıca sarılmıştır.

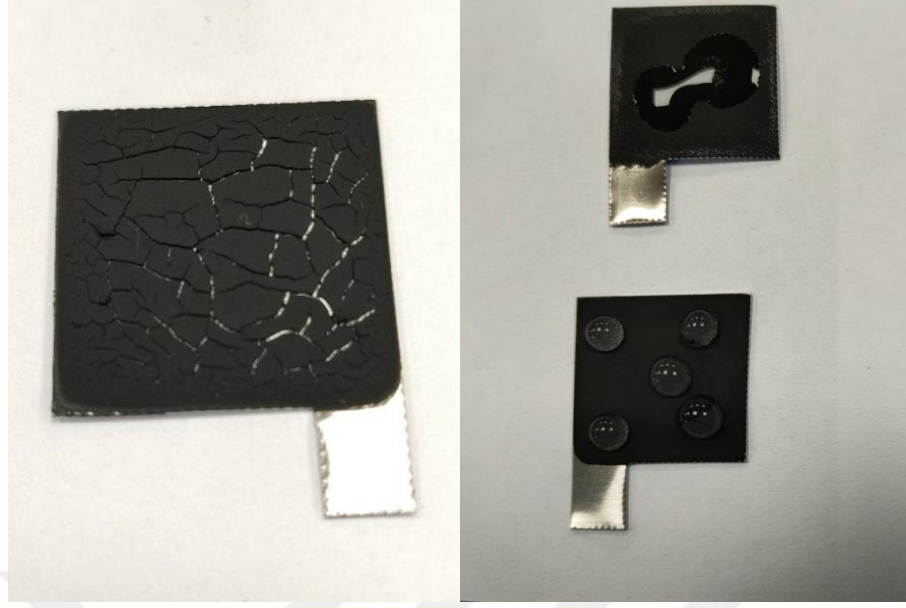
Elektrolit: Süperkapasitör performansını etkileyen en önemli bileşenlerin başında elektrolitler gelmektedir. Öyle ki seçilen elektrot aktif malzemesi ile uyumlu bir elektrolit tercih edilmezse iç direncin artması, iyonların malzemenin gözeneklerine ve yüzey alanına yeterince ulaşamaması ve süperkapasitörün kararsız hale gelmesi gibi sebeplerle ciddi performans düşüşleri yaşanabilmektedir. Genellikle süperkapasitörlerde; sulu elektrolit, organik elektrolit, iyonik elektrolit, katı hal/yarı katı hal elektrolit ve redoks-aktif elektrolit olmak üzere beş tip elektrolit kullanılmaktadır (Pershaanaa vd. 2022). Tüm bunlar arasında sulu elektrolitler düşük iyonik dirence sahip olmaları, ucuz olmaları, kullanımlarının kolaylığı ve bol miktarda bulunabilmeleri nedeniyle en sık kullanılan elektrolit tipini oluşturmaktadır. Tüm bu avantajları araştırmacıların sulu elektrolitler ile hazırlanmış süperkapasitörleri basit bir şekilde üretmelerini kolaylaştırmaktadır. Bununla birlikte, sulu elektrolitlerin en büyük dezavantajı, çalışma voltaj aralıklarının (en fazla 1,0 V) sınırlı olmasıdır. Voltajda sınırın üzerinde bir artış elektrolit bünyesindeki suyun ayrışmasına neden olarak elektrotlarda gaz oluşumuna neden olmaktadır (pozitif elektrotta oksijen ve negatif elektrotta hidrojen oluşumu). Sonuç olarak bu gaz oluşumu hücreyi parçalayabilir. Bu tip elektrolitlerin bir diğer dezavantajı da ana bileşen olan suyun süperkapasitörün çalışma sıcaklık aralığını sınırlamasıdır. Tipik olarak, sulu elektrolitler; asidik elektrolit, alkali elektrolit ve nötr elektrolitler olmak üzere üç gruba

ayrılmaktadır. Asidik elektrolit, yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle diğer sulu elektrolitlere göre en yaygın olarak kullanılan elektrolitlerden biridir ve bu kapsamda Sülfürik asit (H_2SO_4) başı çekmektedir. Kullanılan ikinci en yaygın sulu elektrolit türü alkali elektrolitlerdir ve bu türdeki en popüler alkali elektrolit KOH'dir. Onu kullanım sıklığına göre sırayla Sodyum hidroksit (NaOH) ve Lityum hidroksit (LiOH) takip etmektedir. Eğer kullanılan alkali elektrolitler aşırı konsantre ise, elektrotun yüzey korozyonunu indükler ve yüksek sıcaklıklarda üretilen O_2 , katotta bulunan malzemenin bozulmasını tetikleyebilir ve süperkapasitörün döngüsel kararlılığını azaltabilmektedir. Buna karşın, nötr elektrolitler herhangi bir gaz oluşumunu tetiklemeden daha geniş bir potansiyel penceresinde çalışabilir ve daha az korozyona neden olduğundan daha iyi döngüsel stabiliteye sahiptir. Ancak nötr elektrolitlerinde düşük iyonik iletkenlikleri önemli bir handikaptır (Pershaanaa vd 2022).

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin tamamında elektrolit olarak kolay temin edilebilir 1M Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi (Fluka %97) hazırlanarak kullanılmıştır. Bu tercihin H_2SO_4 'ün kolay temin edilebilir olmasının dışında farklı başka sebepleri de vardır. Hazırlanan çok sayıdaki aktif karbonun simetrik iki elektrot testlerinde kendi aralarında karşılaştırılırken aktivasyon sıcaklığının ve biyokütle türünün performans üzerine olan etkisini daha net anlayabilmek için belirli parametrelerin değiştirilmemesi gerekmektedir. Bu kapsamda her bir aktif karbon numunesi için akım toplayıcı, ayırıcı ve elektrolit türü tüm testlerde standart olarak seçilmiş ve kullanılmıştır. Ayrıca daha sonraki aşamada nanokompozitlerle birlikte elektrot çiftini oluşturdukları asimetrik süperkapasitörlerde ise PANI ve PPy kaplamalarının MnO_2 nanoparçacıklarının asidik elektrolit içersinde dağılımını engellediği bilindiğinden asidik sulu elektrolitin kullanımının daha uygun olacağı düşünülmüştür (Sun vd. 2015). Tüm bunlara ek olarak çoğu alkali elektrolitin iki elektrotlu sistemlerde kolaylıkla sızıntıya (leakage) müsait olması da, riske girmemek adına tez çalışması kapsamında asidik sulu elektrolitlerin özellikle tercih edilmesinde etkili olmuştur (Qiu vd. 2018).

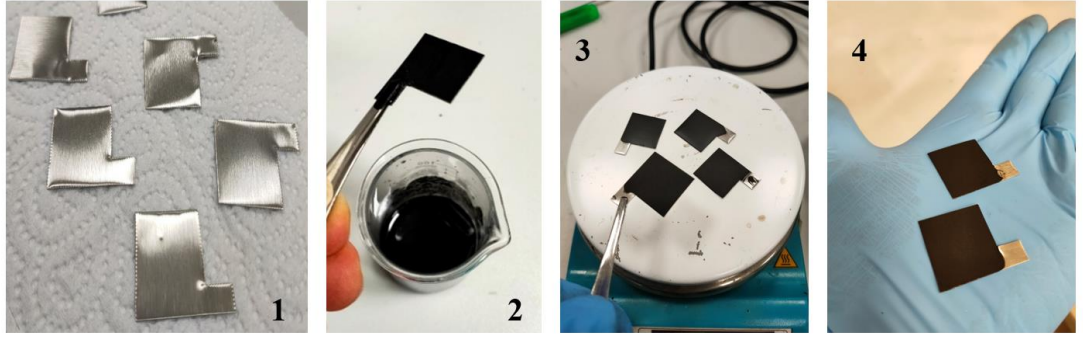
Tez çalışması kapsamında üretilen süperkapasitörlerin elektrotları, daha önceki yıllarda süperkapasitör elektrotları hazırlama amacıyla denenmiş literatürdeki etkili yöntemlerden biri olan “daldırma yöntemi” kullanılarak hazırlanmıştır (İnal 2016). Bu kapsamda ilk

olarak aktif karbon (anot) veya nanokompozit numunesi (katot) olması fark etmeksizin seçilen elektrot aktif maddesinin bir iletkenlik arttırıcı olan karbon siyahı (Nanografi C-ENERGY SUPER C45 Conductive) ve bağlayıcı madde olan Polivinilidin Florür (Pvdf-Sigma Aldrich) ile uygun viskoziteye sahip bir karışımı hazırlanır. Bulamaç (slurry) halindeki bu karışımın içeriği; ağırlıkça %80 aktif malzeme-%15 karbon siyahı-%5 bağlayıcı (Pvdf) olacak şekilde ayarlanır. Hazırlanan karışımda, akım toplayıcı paslanmaz çelik plaka üzerine kaplanabilecek uygun kıvamın verilebilmesi için çözücü olarak 1-Metil-2-Pirrolidon kullanılmıştır. Uygun miktarda tartımı alınan bağlayıcı, 5 ml çözücü içerisinde 2 saat süreyle 60 °C sıcaklıkla manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bağlayıcının çözücü içerisinde homojen dağılımı kritik öneme sahip olduğundan, karışım yüzeye uygulanmadan hemen önce ultrasonik banyoda yarım saat süreyle disperse edilmektedir. Bu aşamada uygun karışım reçetelerinin oluşturulması tez çalışmasının en zorlu bölümlerinden birini oluşturmuş ve çok sayıda başarısız deneme sonucunda akım toplayıcı yüzeyine kaplanabilir uygun viskozitedeki bulamaç elde edilebilmiştir. Özellikle asimetrik süperkapasitörde katot malzemesi olarak kullanılacak iletken polimer-metal oksit nanokompozitlerinin paslanmaz çelik yüzeyine mekanik dayanımı olacak şekilde kaplanmasında çok sayıda sorun yaşanmış ancak elektrot hazırlama prosesinde yapılan değişikliklerle bu sorun çözülmüştür. Bağlayıcı miktarının %5'i aştığı ve kurutma sıcaklığının 60°C'yi geçtiği durumlarda Şekil 3.8'in sol kısmında yer alan görseldeki gibi belirgin çatlaklar meydana gelmektedir. Bu çatlaklar elektrotları kullanılamaz hale getirdiğinden istenmeyen ve çözülmesi gereken bir durum olarak tez çalışması boyunca karşılaşılan önemli bir sorun haline gelmiştir. Ayrıca bağlayıcının fazla olduğu durumlarda elektrotların ıslanabilirliğide azalmaktadır. Bu durum yine Şekil 3.8'de sağda yer alan görselde gösterilmiştir. Bu görselde altta yer alan elektrotta bağlayıcı miktarının arttırıldığı elektrot sülfürik asit elektroliti ile iyi dercede ıslatılamazken üstteki elektrot %5 bağlayıcı ile daha hidrofilik bir yüzeye sahip olduğundan kolayca ıslanabilmektedir.



Şekil 3.8 Bağlayıcı miktarının elektrot kaplamalarına ve malzemenin ıslanabilirliğine etkisini gösteren elektrot kaplama denemeleri

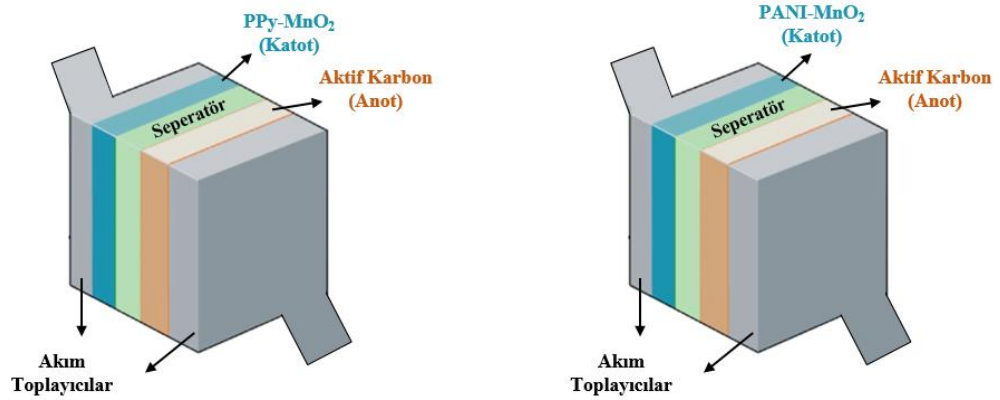
Daha önceden hazırlanmış A304 kalite paslanmaz çelik plakaların aktif malzeme kaplanmadan önceki boş tartımları hassas terazi ile alınıp kaydedilmiştir. Alınan tartımlar daha sonraki süreçte özgül kapasitans (C_s) değerlerinin hesaplanmasında kullanılacaktır. Kaplama aşamasına geçildiğinde hazırlanan bu üçlü karışımın yer aldığı behere bir pens yardımı ile paslanmaz çelik akım toplayıcılar daldırılır. Akım toplayıcıların üstüne alınan bir miktar bulamacın homojen bir şekilde yüzeyde dağılımı sağlanır. Elektrot üzerinde kalan bulamaç fazlası behere akıtılarak plaka üzerinde kalan malzemenin kurutulması amacıyla 60 °C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerinde plakalar çözücü uçuncaya kadar bekletilir. Meydana gelen renk değişiminden çözücünün uçurulduğu anlaşılabılır. Ardından elektrotların herhangi bir neme maruz kalmaması ve tamamen kuruması için kurutma işlemine bir vakumlu fırın (Nüve Ev 018) içerisinde 60 °C’de 24 saat boyunca devam edilir. Şekil 3.9’da elektrotların hazırlık aşamalarının tamamı, izlenen sırayla gösterilmektedir.



Şekil 3.9 Elektrot hazırlama sürecinin aşamaları

Kurutulan ve elektrokimyasal testlere hazır halde olan elektrotlar süperkapasitör olarak hazırlanmadan önce dolu tartımları alınmak üzere yine hassas terazi de tartılır. Bu son tartımlar ile kaplama öncesi alınan boş elektrot tartımları arasındaki fark elektrolit üzerindeki aktif malzeme miktarını (m) vermektedir. Tez çalışması kapsamında tüm elektrokimyasal testler simetrik ve asimetrik olarak iki elektrotlu hücre kurulumunda yapıldığından her iki elektrotunda ayrı ayrı tartımları alınıp toplanarak toplam malzeme miktarı dikkate alınacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır.

Elektrotlar süperkapasitör haline getirilmeden önce bir miktar elektrolit çözeltisi damlatılarak şartlandırılır. Benzer şekilde ayırıcı da yaklaşık 2 saat süreyle elektrolit çözeltisinde bekletilmektedir. Şartlandırma tamamlandıktan sonra elektrotlar arasına ıslatılmış ayırıcı konularak hücre kapatılır ve yalıtım malzemesi ile sıkıca sarılır. Sızdırmazlık durumu kontrol edildikten sonra elektrotların birbirine temasını arttırmak amacıyla sıkıştırıcı bir mandal ile süperkapasitörler tutturulur. Elektrokimyasal testlerde her zaman yeni hazırlanmış süperkapasitörler kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan 6 adet asimetrik süperkapasitörde bu sıralama izlenerek hazırlanmıştır. Şekil 3.10'da asimetrik olarak hazırlanan Her bir elektrot elektrotların temsili gösterimlerine yer verilmiştir.



Şekil 3.10 Hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerin bileşenleri

3.6 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Hazırlanan simetrik ve asimetrik süperkapasitörler bekletilmeden elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Hazırlanan süperkapasitörlerin kapasitif davranışları sırasıyla EIS, CV ve GCD testleri ile gerçekleştirilmiş ve özellikle bu sıralamanın izlenmesine dikkat edilmiştir. Bunun sebebi özellikle EIS analizlerinde süperkapasitörün hiçbir akıma maruz bırakılmadan sağladığı Nyquist eğrisi ile akım uygulandıktan sonra sağladığı Nyquist eğrisinin farklılık göstermesidir. Bu nedenle hücrenin empedansını ölçebilmek amacıyla EIS ölçümleri ile karakterizasyona başlanmış, ardından dönüşümlü voltametri (CV) ile belirli tarama hızlarında yük depolama mekanizmasına dair genel bir bilgi elde edilmiştir. Son olarak belirli akım yoğunluklarında (A/g) ve potansiyel (V) aralıklarında galvanostatik şarj-deşarj testleri ile yük depolama mekanizmasının tersinirliği hakkında gerekli veriler elde edilerek özgül kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu hesaplarına geçilmiştir. Tüm bu testlerde Şekil 3.11’de görseli paylaşılan Ivium Technologies (Hollanda) marka CompactStat.h10800 model galvanostat/potansiyostat kullanılmıştır. Bu cihaz ± 800 mA akım aralığında ve ± 10 V maksimum voltaj aralığında çalışmaya uyumludur.

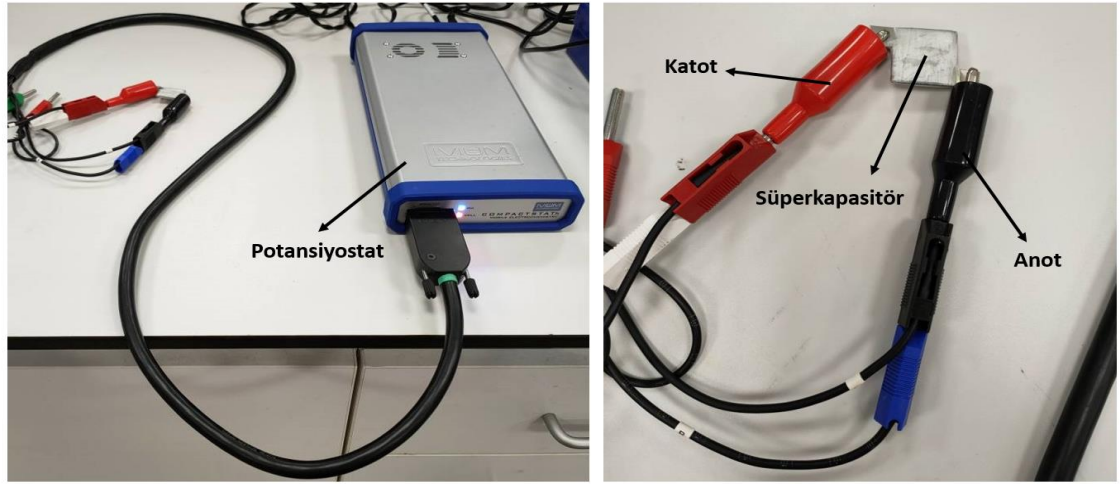


Şekil 3.11 Ivium Technologies CompactStat.h10800 galvanostat/potansiyostat

CV ölçümlerinde hem negatif hem de pozitif potansiyel aralıklarında çalışılmış ancak verilen CV eğrilerinde yalnızca 0-0,8 V pozitif potansiyel aralığında 10, 20, 50, 100, 200 mV/s olmak üzere 5 farklı tarama hızında elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

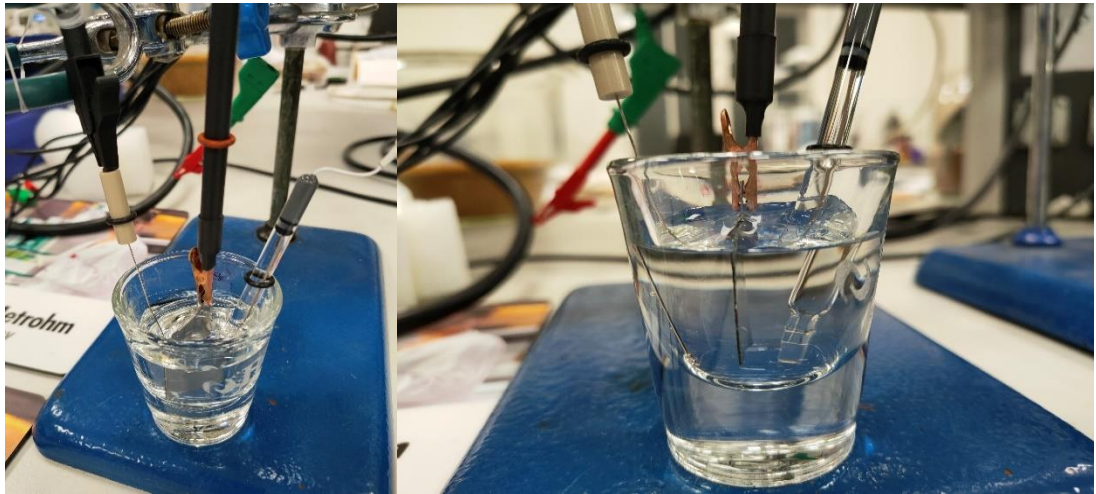
Hazırlanan süperkapasitörlerin direnç özelliklerini anlayabilmek amacıyla gerçekleştirilen EIS testleri 5 mV/s genlik (amplitude) ve 0,01-10.000 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör hücresine uygulanan AC potansiyel sonucu elde edilen veriler Nyquist eğrisi oluşturularak yorumlanmaktadır.

Gerçekleştirilen GCD testlerindeyse hücrenin belirli akım yoğunluklarında şarj-deşarj karakteristiği incelenmiş ve hazırlanan süperkapasitörün ideal davranış gösterip göstermediği değerlendirilmiştir. İdeal bir süperkapasitörde şarj vedeşarj eğrilerinin ikizkenar üçgen şeklinde simetrik olması beklenirken aksi durumda ideallikten sapma gösterdiği bilinmektedir (İnal 2016). GCD testlerinde ilk olarak 0,5 A/g, 1 A/g akım yoğunlukları tercih edilirken, iyi performans gösteren hücreler için ayrıca 2 A/g akım yoğunlukları da denenmiştir. Tüm bu testlerin gerçekleştirildiği 2 elektrotlu test düzeneği Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Süperkapasitör performans testleri için hazırlanan 2 elektrotlu test düzeneği

Simetrik süperkapasitörlerde 2 elektrotlu hücre kurulumları ile yapılan testler yeterli olurken özellikle asimetrik 2 elektrotlu hücre kurulumuna geçildiğinde her iki elektrotta yer alan yüzey aktif malzemenin farklı çalışma potansiyeli pencerelerinden dolayı 2 elektrotlu gerçek sistem denemelerine geçmeden önce her bir elektrodun 3 elektrotlu sistemde Ag/AgCl referans elektrot ve Platin karşıt elektrot kullanılarak stabil çalıştıkları potansiyel aralıkları aranmaktadır. Şekil 3.13’de bu düzende gösterilmiştir. Tez çalışması kapsamında verilen CV, GCD ve EIS eğrilerinin tamamı 2 elektrotlu simetrik ve asimetrik kurulumlara aittir.



Şekil 3.13 Süperkapasitör performans testleri için hazırlanan 3 elektrotlu test düzeneği

Kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu hesaplamaları aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır (Zhang vd. 2011):

$$C_S = 4x \frac{I x \Delta t}{m x \Delta E} \quad (3.2)$$

$$E = \frac{C_T x V^2}{7,2} \quad P = \frac{E x 3600}{t} \quad (3.3) \text{ ve } (3.4)$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde atık biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlara ve sentezlenen nanokompozitlere karakterizasyon amacıyla uygulanmış analizlerin ve elektrokimyasal testlerin sonuçları değerlendirilerek yorumlanmıştır. Tez çalışmasının bu bölümü üç ayrı aşamadan oluşmaktadır. İlk iki kısımda sentezlenen her bir aktif karbon numunesi ile PANI-MnO₂ ve PPy-MnO₂ nanokompozitlerinin karakterizasyonu yapılırken, üçüncü ve son kısımda bu malzemeler ile hazırlanmış simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal testlerinin (CV, GCD, EIS) sonuçları paylaşılmıştır.

4.1 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyonu

Çam iğnesi (PN), yer fıstığı kabuğu (YF) ve çay atığı kurusu (ÇK) atık biyokütlelerinden ön karbonizasyon işleminin ardından farklı aktivasyon sıcaklıklarında KOH ile aktive edilen aktif karbonlara uygulanan farklı karakterizasyon testlerinin sonuçları sunulmaktadır.

4.1.1 Verim hesapları

Aktivasyon işleminden elde edilen katı son ürünün tartımları dikkate alınarak hesaplanan verim değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde tüm numunelerde aktivasyon sıcaklığı arttıkça verim artmaktadır. Buna karşın elde edilen %verim değerleri oldukça düşüktür. Bu durum tez çalışması boyunca gerekli aktif karbon miktarını üretebilmek amacıyla çok sayıda piroliz aktivasyonunun yapılmasını gerektirmiştir. Özellikle PN ve YF serisi numunelerde verim oranlarının oldukça düşük olması aktivasyon kimyasalı ile ön karbonizasyon ara ürünü olan karbon malzeme arasında daha çok sayıda tepkime oluştuğunu ve yapıda kalan az miktardaki uçucu maddeyle birlikte hidrokarbonların da yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. En yüksek verim %45,54 ile ÇK-900 numunesinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 Verim hesapları

Numune Adı	Verim (%)
PN-700	15,58
PN-800	22,40
PN-900	28,99
YF-700	17,07
YF-800	19,99
YF-900	20,11
ÇK-700	21,78
ÇK-800	24,08
ÇK-900	45,54

4.1.2 Kül tayini, nem ve uçucu madde içeriği

Uygulanan metoda göre; atık çay kurusu, çam iğnesi ve yer fıstığı ham numunelerinin her biri için nem, kül ve uçuculuk değerleri aşağıdaki çizelgede yer aldığı gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 Atık biyokütlelerin nem, kül ve uçuculuk değerleri

Numune Adı	% NEM	% UÇUCULUK	% KÜL
PN-Çam İğnesi	1,53	89,94	3,70
YF-Yer Fıstığı	1,26	94,14	3,43
ÇK-Atık Çay Kurusu	1,38	92,83	3,06

4.1.3 Elemental analiz

Atık biyokütle numunelerinin (PN, YF, ÇK), ön karbonizasyon işleminden elde edilen ara numunelerin ve aktivasyon işlemlerinden çıkan aktif karbonların bileşimlerini anlayabilmek amacıyla elemental analiz yönteminden yararlanılmıştır. Çizelge 4.3’de bütün bu numunelere ait elemental analiz sonuçları verilmektedir. Aktivasyon işlemlerinde verimin düşük olması nedeniyle elektrokimyasal testlere ve karakterizasyon testlerine yetecek kadar aktif karbon numunesinin sentezlenmesinde zorluklar yaşanmış, çok sayıda aktivasyon işlemi yapılmasına rağmen tez çalışması boyunca tüm çalışmaların

eksiksiz ilerlemesi adına üretilen aktif karbonların temkinli kullanılması gerekmiştir. Yine bu sebeple kül ve nem tayini için gereken yeterli miktarda (literatürde belirtilen miktarlarda) aktif karbon numunesi analiz aşamasında sağlanamadığından yalnızca atık biyokütle numunelerine kül ve nem analizleri uygulanmış ve atık biyokütlelerin elemental analiz sonuçları kuru-külsüz temelde (kkt) verilmiştir. Ancak tüm numunelerin nem miktarını en aza indirebilmek amacıyla elemental analiz öncesi fırında kurutulmasına özen gösterilmiştir. Atık biyokütlelerin elemental analiz sonuçlarının kkt üzerinden verilmesi yapıdaki mineral durumunu kül içeriğine bağlı olarak anlayabilmek açısından önemlidir. Bununla birlikte ham malzeme olarak kullanılan atık biyokütle numunelerinin, nem ve kül içeriklerinin hangi seviyede olduğu bilinmeden elemental analiz sonuçlarının hesaplanmasının ortaya çıkartacağı olası hataların engelleyebilmek için sonuçların kkt üzerinden verilmesi de oldukça kritiktir.

Elemental analiz sonuçları incelendiğinde öne çıkan tespitler şu şekilde sıralanabilir:

- 3 atık biyokütlenin hidrojen içerikleri birbirine çok yakın olmakla birlikte oksijen ve azot içerikleri birbirinden farklılık göstermektedir.
- Ön karbonizasyon (450°C) ve onu takip eden aktivasyon işlemlerinde (700-800-900 °C), işlem sıcaklığının artması ile birlikte aktif karbon numunelerinin karbon içeriğinin de arttığı gözlenmektedir. Tüm numuneler arasında en yüksek karbon içeriğine %81,40 ile YF-900 numunesi sahiptir.
- Tüm aktif karbon numunelerinde oksijen içeriği ön karbonizasyon (450°C) işlemini takip eden 700 °C aktivasyonu ile düşük miktarda artsa bile aktivasyon sıcaklıkları artmaya devam ettikçe (800-900 °C) oksijen içeriğinin de düşmeye başladığı gözlenmektedir. Oksijen içeriği örneklerin hidrofilik/hidrofobik karakteri konusunda da bilgiler vermektedir. Buna göre yüksek sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların daha düşük sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonlara göre daha az hidrofilik olması beklenebilir. Bununla birlikte en yüksek oksijen içeriğine %31,89 ile ÇK-700 numunesi sahiptir.
- Özellikle Çay atığı kurusu (ÇK) numunelerinden elde edilen aktif karbonların azot içeriklerinin diğer iki atık biyokütleye göre daha fazla olduğu gözlenmiştir.
- Üç biyokütlenin de yapısında kükürt içeriğine rastlanmamıştır

Çizelge 4.3 Tüm numunelerin elemental analiz sonuçları

Numune Adı	C (%)	H (%)	O (%)*	N (%)	S (%)
PN - Çam İğnesi	50,83	6,60	42,21	0,36	-
YF - Yer Fıstığı	46,15	6,01	46,31	1,53	-
ÇK - Atık Çay Kurusu	50,42	6,45	40,04	3,09	-
PN-450	68,40	4,08	26,92	0,60	-
PN-700	69,70	1,41	28,36	0,53	-
PN-800	70,50	1,16	27,72	0,62	-
PN-900	73,70	0,71	25,13	0,46	-
YF-450	66,40	3,50	28,26	1,84	-
YF-700	67,70	1,80	29,43	1,07	-
YF-800	72,50	2,23	24,59	0,68	-
YF-900	81,40	0,93	16,86	0,81	-
ÇK-450	63,50	4,51	27,63	4,36	-
ÇK-700	62,70	2,27	31,89	3,14	-
ÇK-800	68,77	3,19	25,33	2,71	-
ÇK-900	75,80	1,77	19,6	2,83	-

* Elemental analiz ile belirlenemeyen oksijen içeriği diğer elemental içerikler dikkate alınarak yüzde farktan hesaplanmıştır.

4.1.4 Yüzey alanı ve toplam gözenek analizleri

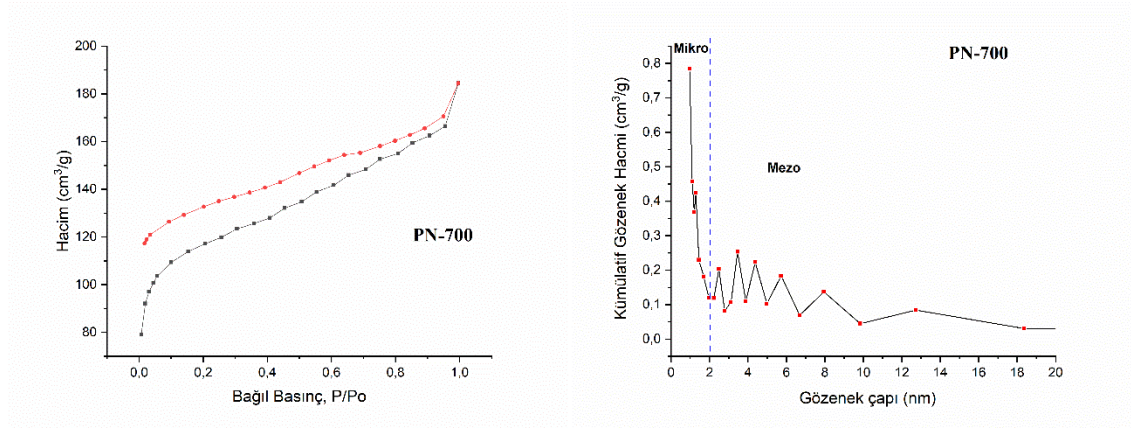
Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı ve toplam gözenek analiz sonuçları süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımları sırasında elde edilen elektrokimyasal performans ile doğrudan ilgili olduğundan detaylı analizlerle hem çok noktalı yüzey alanı verilerinin hem de gözenek boyut dağılımı verilerinin elde edilmesi ve birlikte yorumlanması amaçlanmıştır. Artan aktivasyon sıcaklığı ile birlikte PN ve YF serisinde yüzey alanı artarken, ÇK serisinde 800 °C sıcaklıktan sonra yüzey alanında ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum literatürdeki benzer çalışmalarda da bahsedildiği gibi yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında mikrogözeneklerin çökmesi sonucu mezogözeneklere katılmaları ile açıklanabilir (Lyu vd. 2019). Bu durum ÇK-900 numunesinin mezogözenek hacmi ve yüzey alanında yaşanan artışla da doğrulanmaktadır. Yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi olarak en iyi değerleri veren YF-900 numunesi, SEM analizlerinden de görüldüğü gibi sahip olduğu özel morfoloji (kafes yapı ve uzun mikro kanallar) nedeniyle geniş bir yüzey alanına sahiptir.

Neredeyse tüm numunelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin birbiri ile çakışmadığı, yüksek bağıl basınçlarda adsorpsiyon histerezi (adsorption hysteresis) ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş gözenek ağızlarından boşalması ile açıklanmaktadır. Genellikle birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğundan veya kılcal yoğunlaşmanın çok olması nedeniyle bu gibi izoterm Tip-4 adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir (Sarıkaya 2017)

Çizelge 4.4 incelendiğinde ilerleyen bölümlerde elektrokimyasal testler yorumlanırken de atıfta bulunulacak en önemli noktalardan biri de farklı numune yapılarındaki mikro gözenek hacimlerine ait yüzde değerlerdir. Yapılan çalışmalar özellikle PN ve YF serisi numunelerde mikro gözenek hacim yüzdelерinin artmasının süperkapasitif özelliği arttırdığını göstermektedir. Buna karşın ÇK serisinde ÇK-800 numunesi %94,31 mikrogözenek hacmine ve $1707 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olmasına rağmen en iyi kapasitif davranışı sergileyememiştir. Daha yoğun mezogözenekli yapıya sahip olan ÇK-900 numunesi daha iyi bir kapasitif performans sergilemiştir.

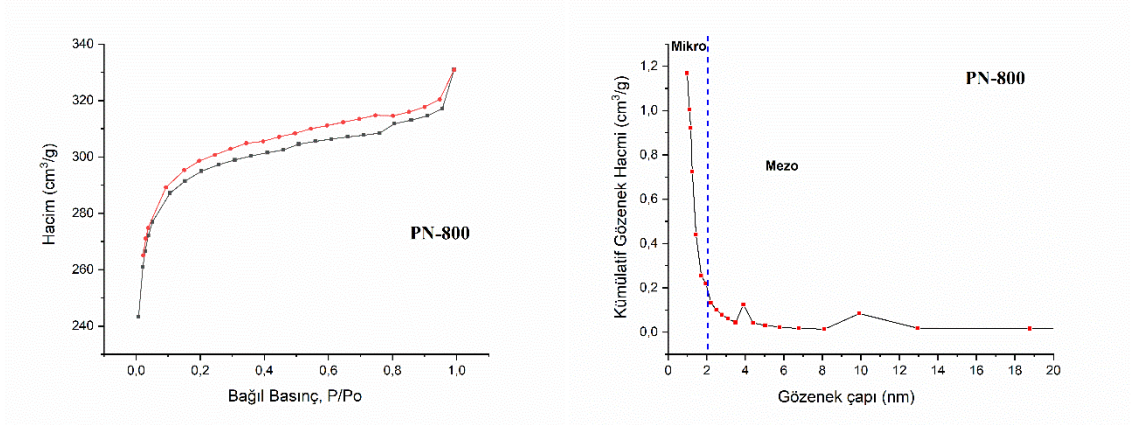
Çizelge 4.4 Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimlerine ait hesaplamalar

Numune	BET Yüzey Alanı (m^2g^{-1})	$S_{\text{mikro}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mezo}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Toplam gözenek hacmi (cm^3g^{-1})	$V_{\text{mikro}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mezo}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	% V_{mikro}	% V_{mezo}
PN-450	9,07	-	-	-	-	-	-	-
PN-700	436,2	307,10	129,10	0,18	0,12	0,05	70,58	29,42
PN-800	1163	1090	73	0,45	0,42	0,03	93,82	6,18
PN-900	1222	1098	124	0,50	0,45	0,04	91,38	8,62
YF-450	14,78	-	-	-	-	-	-	-
YF-700	1369	1254	115	0,55	0,51	0,04	92,44	7,56
YF-800	1787	1618	169	0,73	0,68	0,04	94,30	5,70
YF-900	1954	1658	296	0,80	0,72	0,08	89,60	10,40
ÇK-450	4,46	-	-	-	-	-	-	-
ÇK-700	779,9	674,30	105,60	0,31	0,27	0,04	86,74	13,26
ÇK-800	1707	1587	120	0,69	0,65	0,04	94,31	5,69
ÇK-900	960,2	797,30	162,90	0,40	0,34	0,06	85,69	14,31

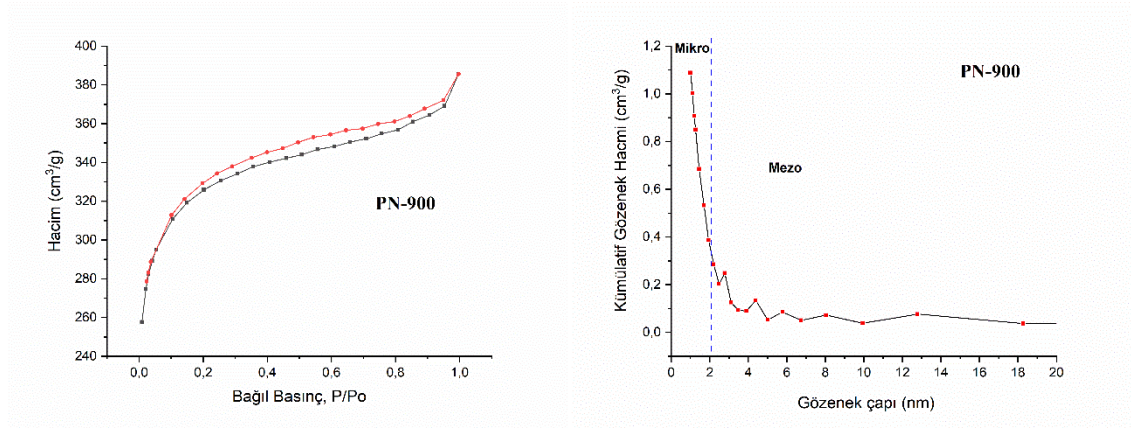


Şekil 4.1 PN-700 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

PN-700 numunesi adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde üst üste çakışmayan izotermeler yoğun mezogözenekli yapıyı işaret etmektedir. Bu durum gözenek boyut dağılımı sonuçlarından da açıkça görülmektedir.

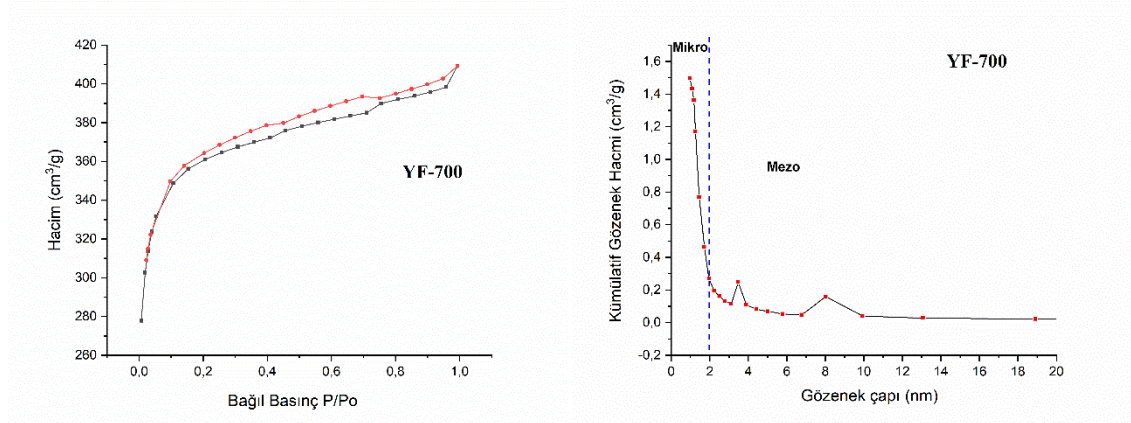


Şekil 4.2 PN-800 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

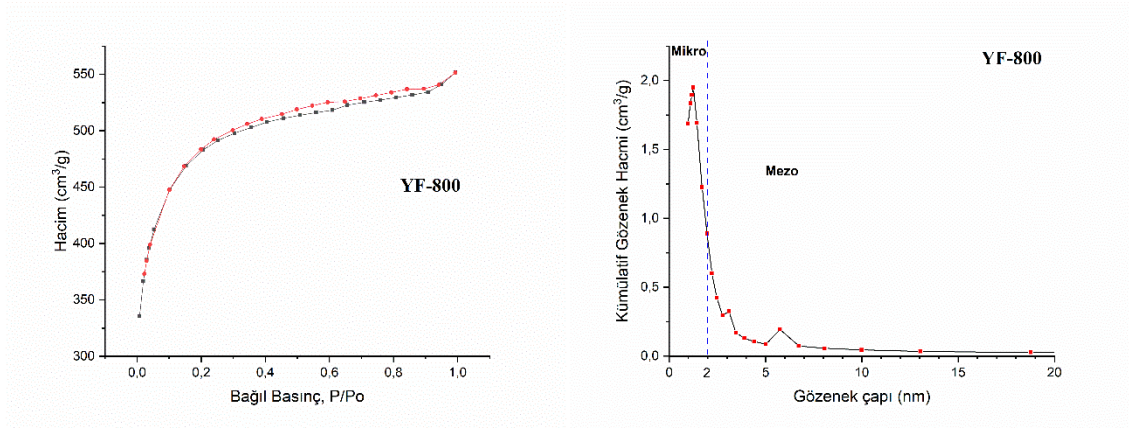


Şekil 4.3 PN-900 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

PN-800 ve PN-900 numuneleri adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde adsorpsiyon histerezisi görülmektedir ancak mezogözenekli yapı PN-700 numunesine göre azdır.

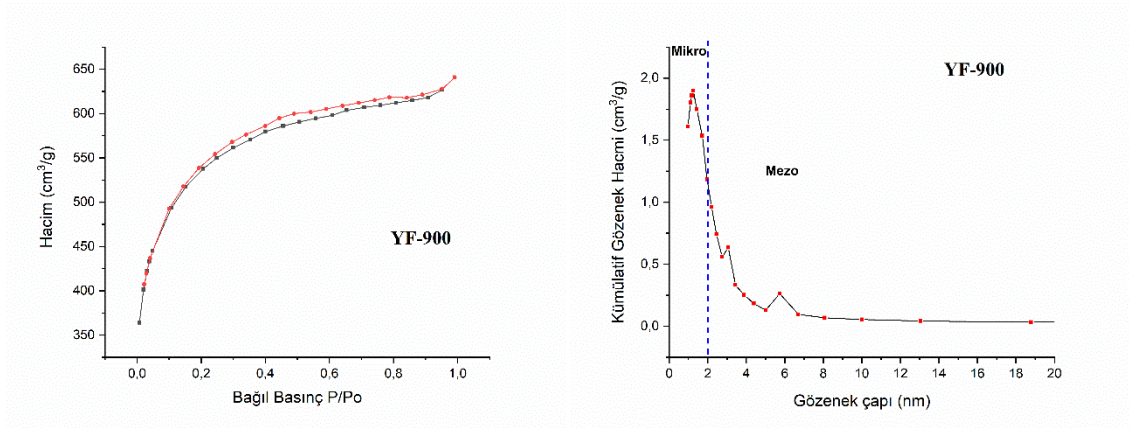


Şekil 4.4 YF-700 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

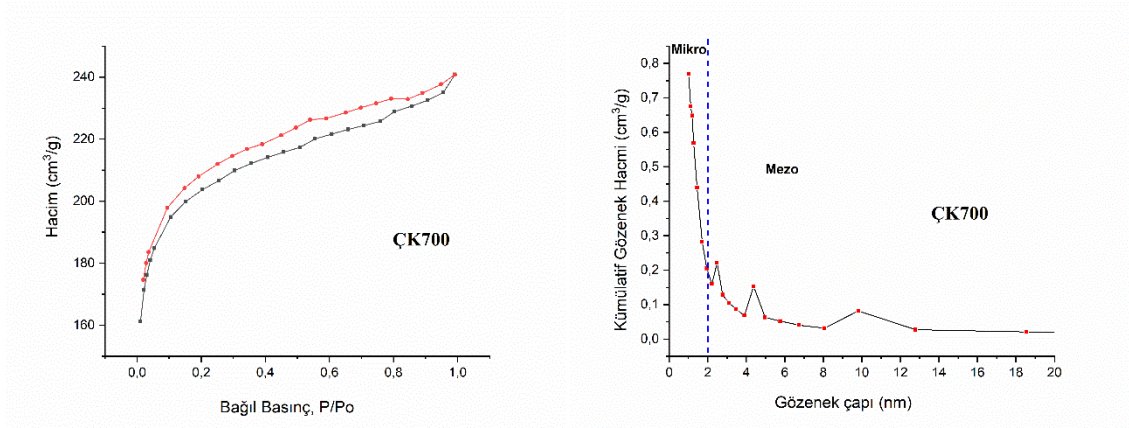


Şekil 4.5 YF-800 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

YF-800 ve YF-900 numunelerinde de adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde adsorpsiyon histerezisi görülmektedir ancak mezogözeneklerin çapları YF-700 numunesine göre daha da küçüktür.

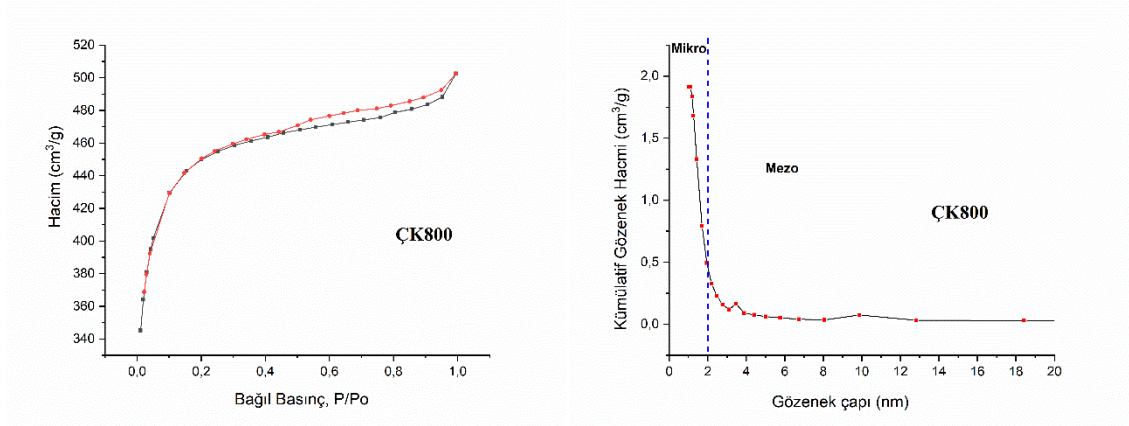


Şekil 4.6 YF-900 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

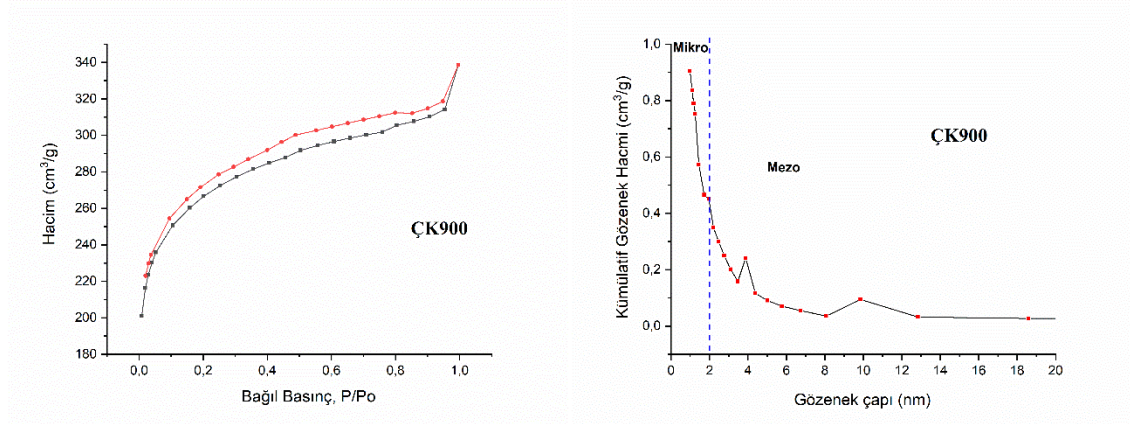


Şekil 4.7 ÇK-700 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

ÇK-700, ÇK-800 ve ÇK-900 numunelerinde de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine yine adsorpsiyon histerezi görülmektedir. Bununla birlikte ÇK-900 numunesinde mezogözenek dağılımında ÇK-800'e göre artış gözlenmektedir. Literatür ile uyumlu olan bu sonuçlar sıcaklık artışı ile birlikte çöken mikro gözenekli yapıların mezogözeneklere dönüşmesi ile açıklanmaktadır.



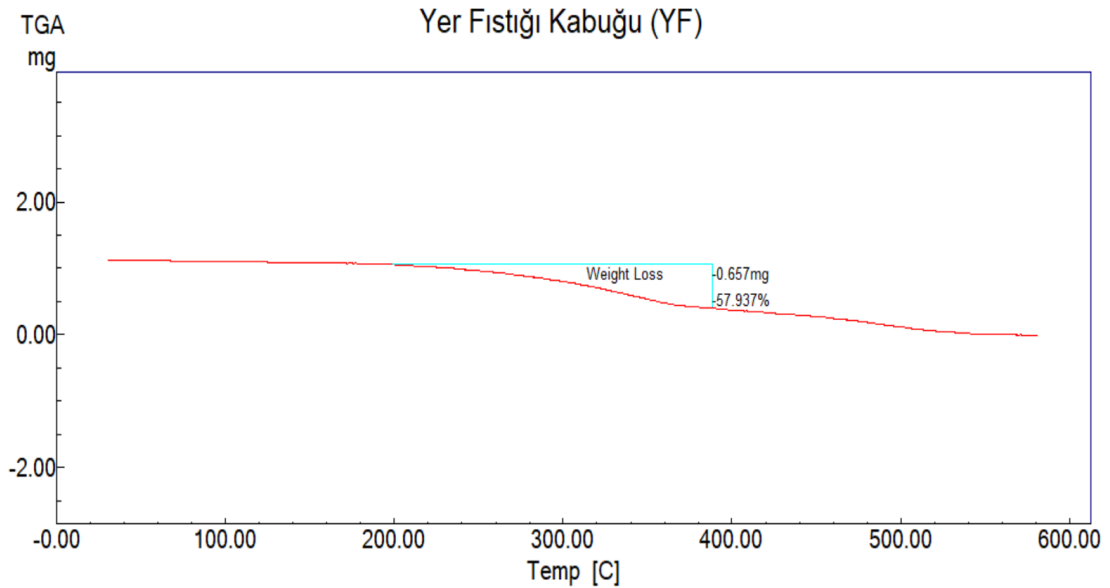
Şekil 4.8 ÇK-800 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları



Şekil 4.9 ÇK-900 numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı sonuçları

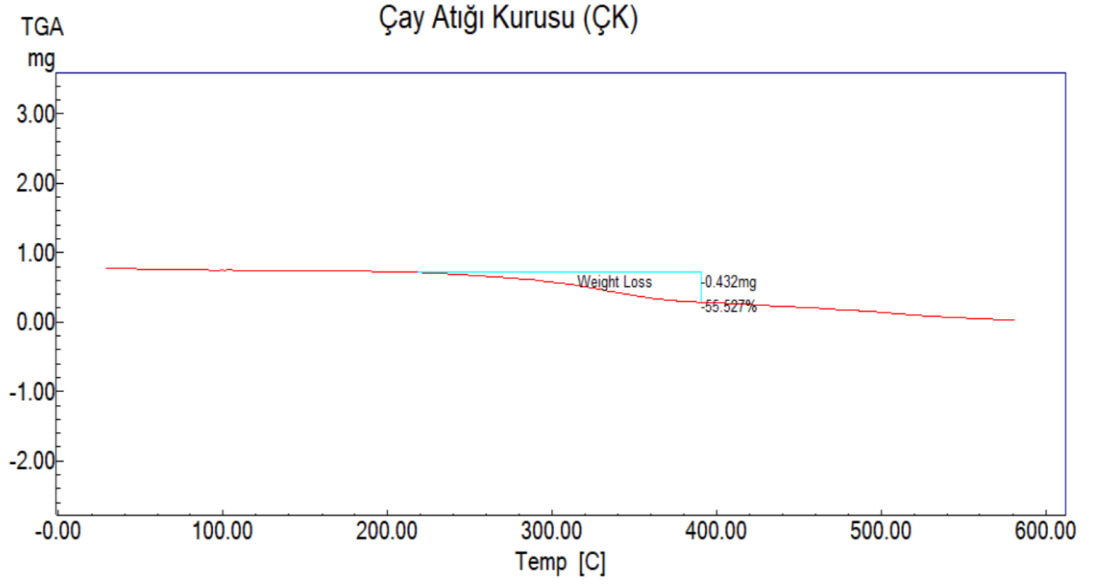
4.1.5 TGA analizi sonuçları

Aşağıda yer alan TGA analizleri incelendiğinde yer fıstığı numunesinin (YF) kütle kaybının diğer iki atık biyokütleden (kuru çam iğnesi-PN ve atık çay kurusu-ÇK) daha önce ve daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 200 °C) başladığı görülmektedir. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi Numune 385 °C civarında %57,94 kütle kaybı yaşamıştır.

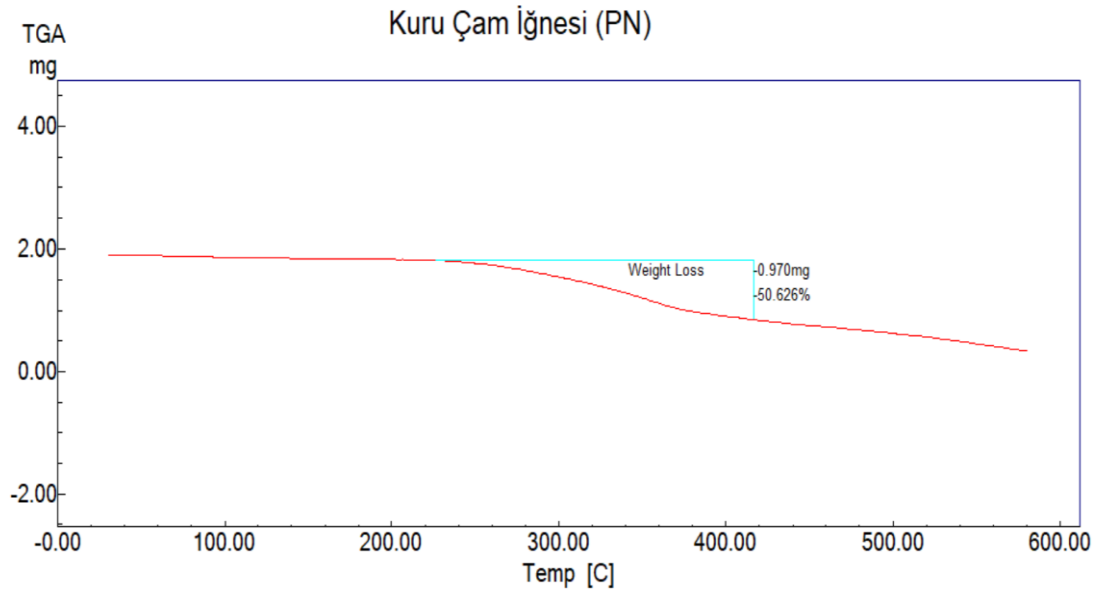


Şekil 4.10 YF numunesinin TGA grafiği

Benzer şekilde atık çay kurusu (ÇK) numunesi de 395 °C civarında %55,53 kütle kaybı yaşamıştır. En az kütle kaybı yaşayan Kuru Çam iğnesi numunesi de 420 °C civarında %50,63 kütle kaybı yaşamıştır.



Şekil 4.11 ÇK numunesinin TGA grafiği

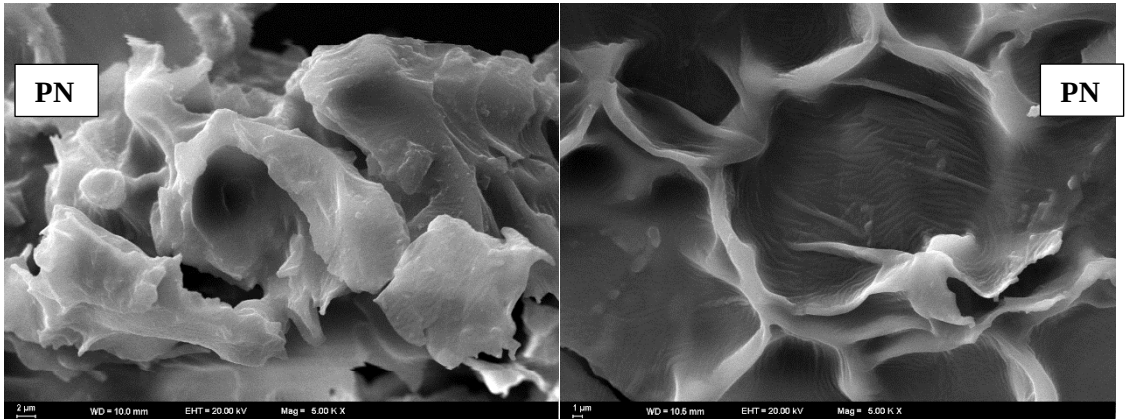


Şekil 4.12 PN numunesinin TGA grafiği

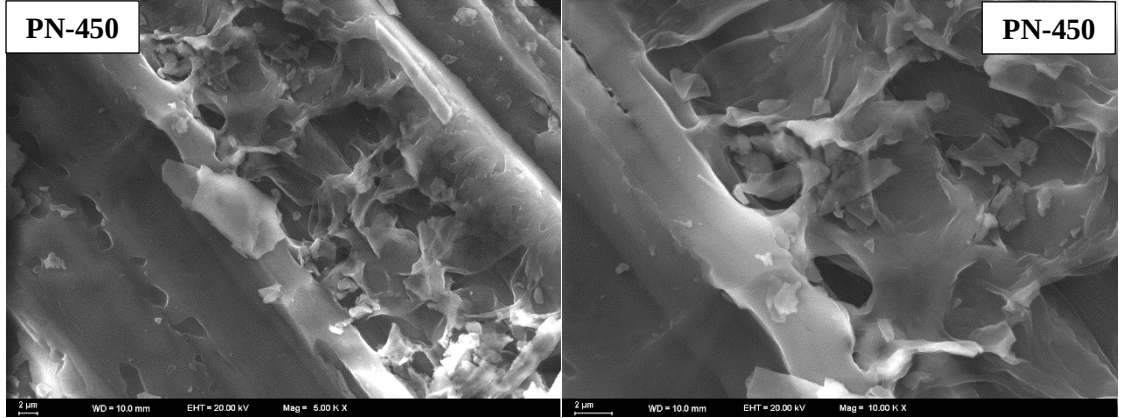
4.1.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Tez çalışması kapsamında üretilen aktif karbonların sahip olduğu yüzey alanı ve gözenek yapısının daha net bir biçimde anlaşılabilmesi amacıyla tüm numunelerin taramalı elektron mikroskobunda elde edilen görüntüleri incelenmiştir. Bu görüntüler, BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı ve TGA analizlerinde elde edilen verilerle de karşılaştırılarak atık biyokütleden aktif karbona giden yolda sıcaklığın ve biyokütle türünün yüzey morfolojisi ve gözenek yapısı üzerindeki etkisi hakkında ipuçları elde edilmiştir. Görüntüler incelenirken ilk olarak atık biyokütlelerden ön karbonizasyon (450°C) yoluyla elde edilen ara ürünün durumu değerlendirilmiş ardından farklı aktivasyon sıcaklıklarında (700-800-900 °C) gözenek oluşumunda meydana gelen değişim dikkate alınmıştır.

Bu kapsamda ilk atık biyokütle olan çam iğnesi (PN) (Şekil 4.13) ve bu numunenin ön karbonizasyon yapılmış hali olan PN-450 numunesinin (Şekil 4.14) SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Atık biyokütlenin kendine özgü yüzey morfolojisinde herhangi bir gözenekliliğe sahip olmadığı ancak ön karbonizasyon ile birlikte ısıl bozunmanın da etkisi nedeniyle yüzeyde düşük miktarda deformasyonun başladığı görülmektedir.

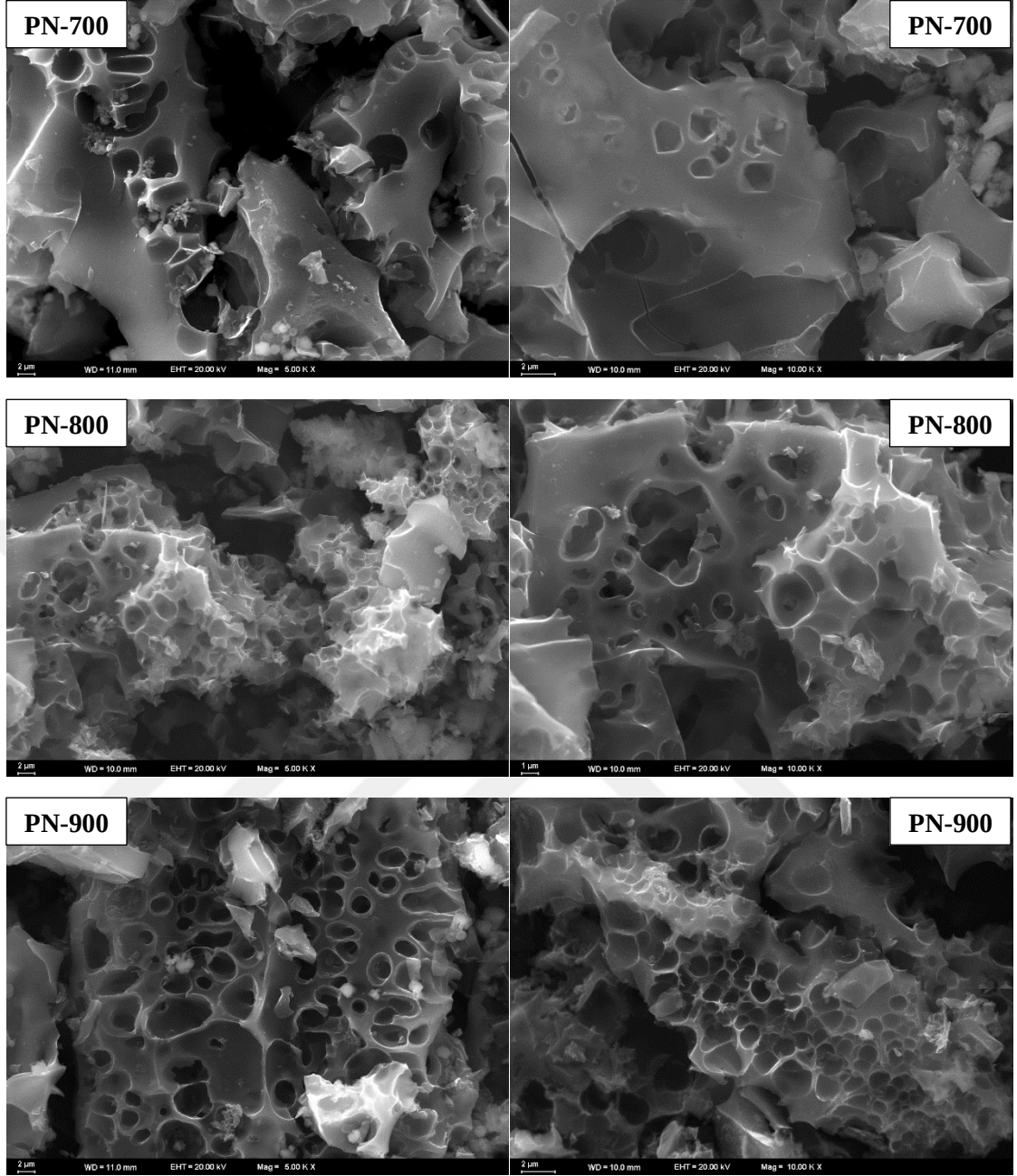


Şekil 4.13 Çam iğnesi (PN) numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.14 PN-450 numunesinin SEM görüntüsü

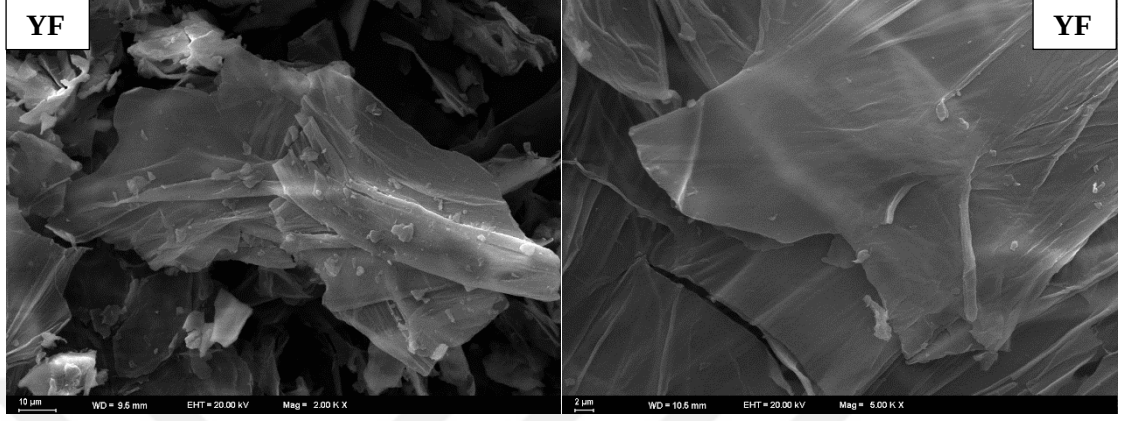
PN-450 numunesinin ardından artan sıcaklıklarda KOH ile aktivasyon işlemine tabi tutulan PN-700, PN-800 ve PN-900 numunelerinin SEM görüntüleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.15 yukarıdan aşağıya doğru incelendiğinde aktivasyon işleminde sıcaklık artışının gözenekliliği arttırdığı açıkça görülmektedir. Bu gözlemi BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi de desteklemektedir. Buna göre 800 °C ve 900 °C deneylerinde 700 °C deneyine göre mikrogözenek hacminde yaşanan artış SEM görüntülerine de yansımıştır. Bununla birlikte 800 °C'ye kadar mikrogözenek hacmindeki artış zirveye ulaşmış ancak işlem sıcaklığı 900 °C'ye çıktığı anda mikrogözenek hacmi az da olsa düşmeye başlamış ve mezogözenek hacmi artmıştır. Bu durum çok yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında mikrogözeneklerin çökerek (collapse of pores) ve mezogözeneklere katılması ile açıklanabilir (Lyu vd. 2019). Benzer durum diğer iki atık biyokütle numunesi için de geçerlidir. İlerleyen sayfalarda bahsedileceği gibi yer fıstığı kabuğu (YF) ve çay atığı kurusu (ÇK) numunelerinde de aynı şekilde 800 °C sonrasında mikrogözenek hacminde düşüş başlamaktadır. Genel olarak gözenek yapılarının şekilleri incelendiğinde literatürde de delikli peynir benzeri gözeneklere sahip karbon (cheese-like porous carbon) malzeme olarak bilinen bir aktif karbon elde edildiği görülmektedir (Zhu vd. 2018).



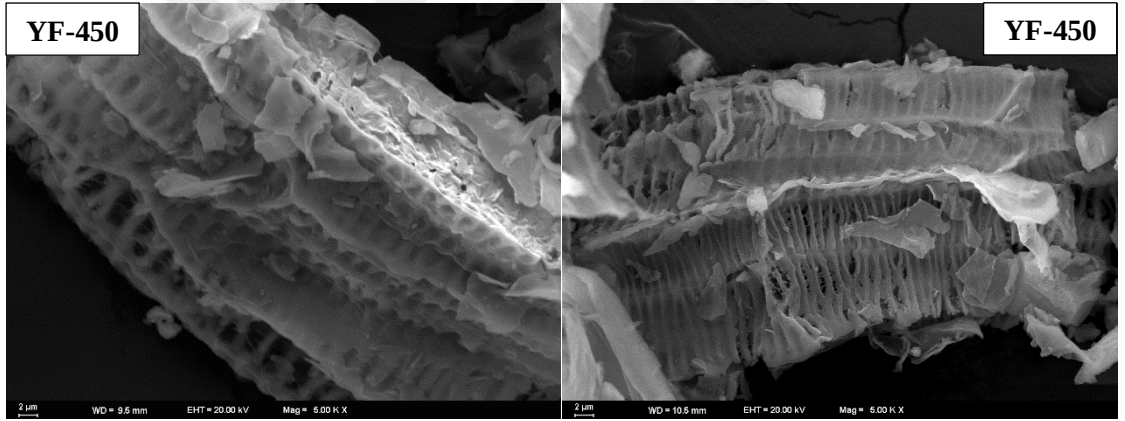
Şekil 4.15 PN-700, PN-800 ve PN-900 numunelerine ait SEM görüntüleri

İkinci sırada diğer bir atık biyokütle olan yer fıstığı kabuğu (YF) (Şekil 4.16) ve bu numunenin ön karbonizasyon yapılmış hali olan YF-450 numunesinin (Şekil 4.17) SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Bir önceki atık biyokütlerde olduğu gibi bu biyokütlenin de kendine özgü bir yüzey morfolojisi olmasına karşın yığın halde herhangi bir gözenekliliğe sahip olmadığı ancak ön karbonizasyon ile birlikte ısıl bozunmanın da etkisiyle yüzeyde

gözle fark edilir miktarda yapısal bozunma başladığı görülmektedir. Özellikle yüzeyde pullar halinde sıralı katmanların oluştuğu rahatlıkla söylenebilir (Şekil 4.17).



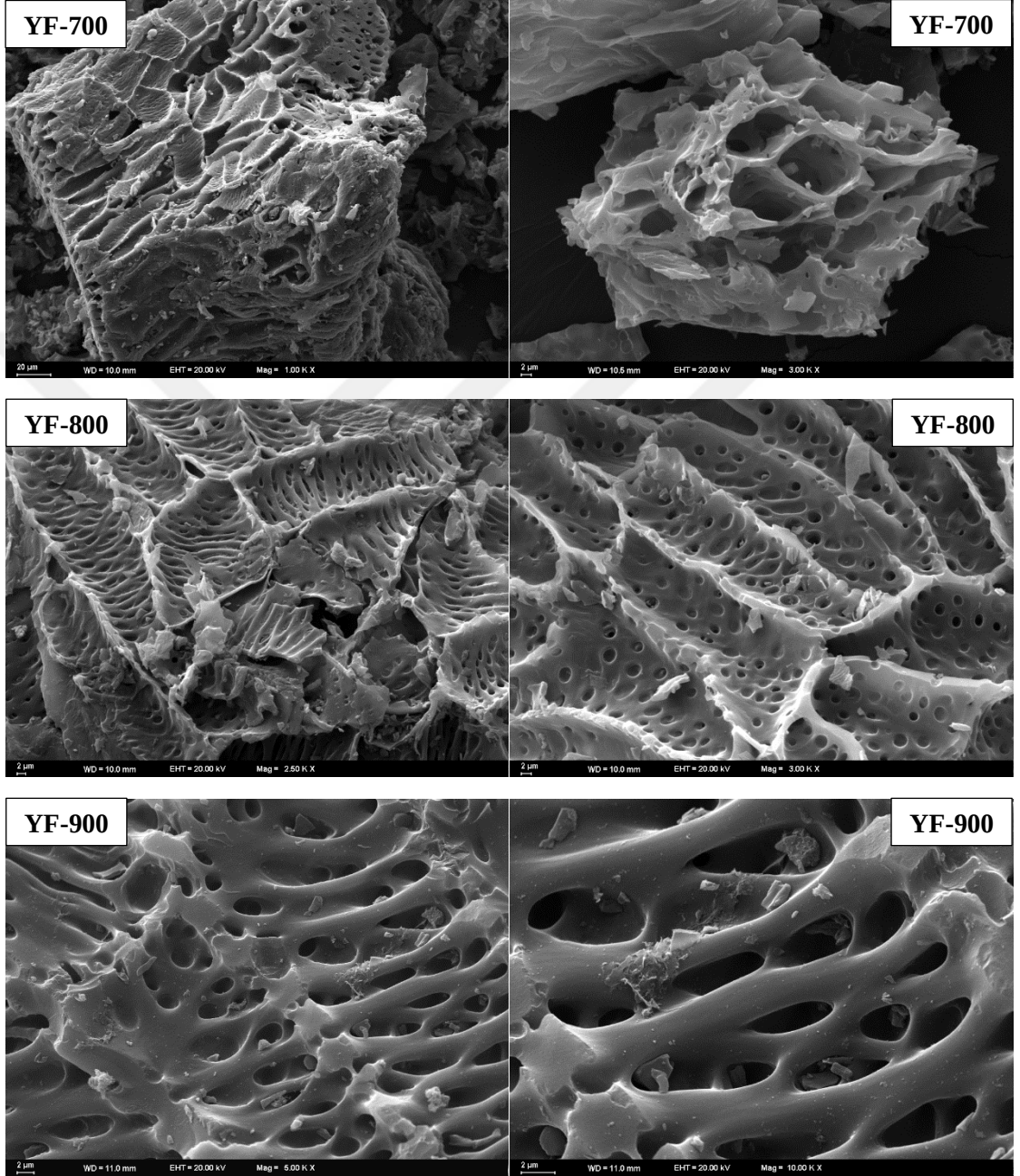
Şekil 4.16 Yer fıstığı (YF) numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.17 YF-450 numunesinin SEM görüntüsü

YF-450 numunesinin ardından artan sıcaklıklarda KOH ile aktivasyon işlemine tabi tutulan YF-700, YF-800 ve YF-900 numunelerinin SEM görüntüleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.18 yukarıdan aşağıya doğru incelendiğinde aktivasyon işleminde sıcaklık artışının gözenekliliği arttırmanın ötesinde kafes şeklinde bir matris yapının oluştuğu görülmektedir. Bu durum özellikle yüzey alanını ve mikro gözenek hacmini doğrudan etkiler. Bu gözlemi BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi de desteklemektedir. YF-900 numunesi SEM görüntülerindeki morfolojisinde katkısı sayesinde $1954 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

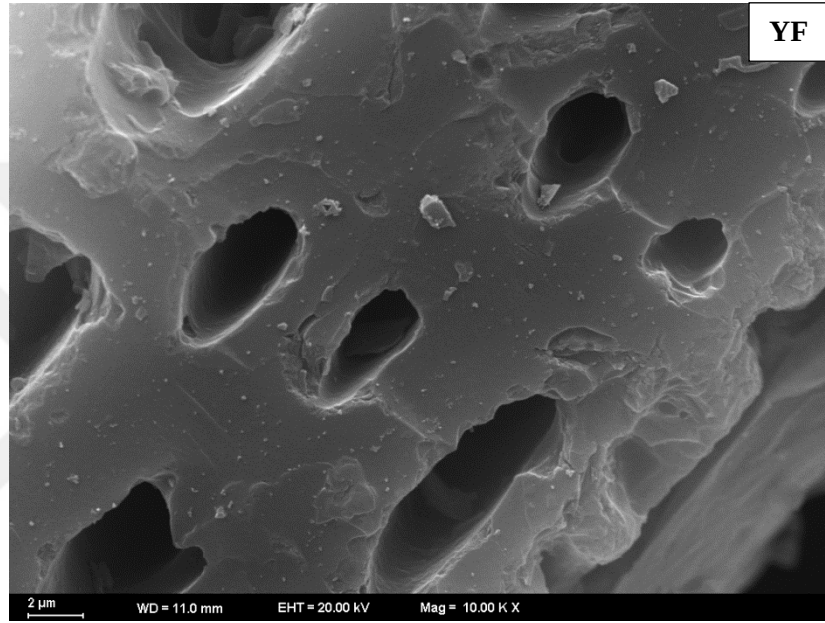
yüzey alanı ve $0,72 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ mikrogözenek hacmi ile tüm atık biyokütle numuneler arasında en yüksek değerleri sunmuştur.



Şekil 4.18 YF-700, YF-800 ve YF-900 numunelerine ait SEM görüntüleri

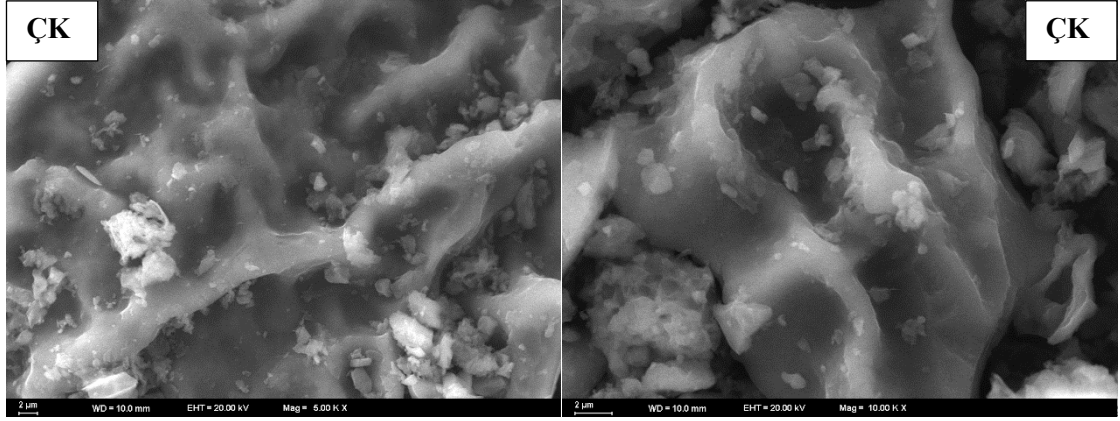
Diğer numunede olduğu gibi mikrogözenek hacminde yaşanan artış 800 °C’de zirveye ulaşmış ancak işlem sıcaklığı 900 °C’ye çıktığı anda mikrogözenek hacmi az da olsa

düşmeye başlamış ve mezogözenek hacmi artmıştır. Bu durum yine mikrogözeneklerin yüksek aktivasyon sıcaklıklarında çökmesine bağlanabilir. Yer fıstığı kabuğunun (YF) kendine özgü morfolojik özelliklerinden biri de ham biyokütlenin yüzeyinin pürüzsüz olmasına karşın belirli kesitlerinde kendiliğinden oluşmuş derin kanallar içermesidir. Geniş yüzey alanı elde edilmesinin bir sebebi de yapıda kendiliğinden bulunan bu kanallar olabilir. Şekil 4.19’da yer alan SEM görüntülerinde bu kanallar gösterilmiş.

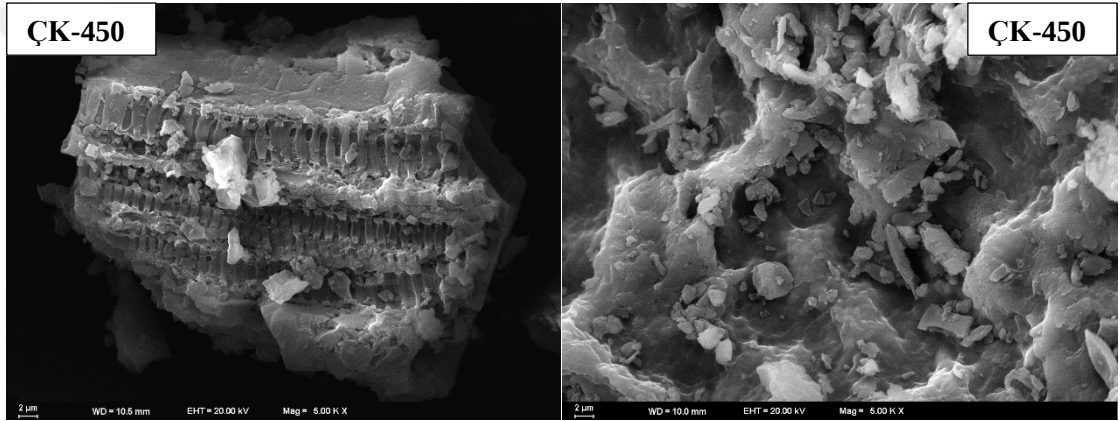


Şekil 4.19 Yer fıstığı (YF) numunesinde yer alan derin kanallara ait SEM görüntüsü

Son olarak çay atığı kurusunun (ÇK)(Şekil 4.20) ve bu numunenin ön karbonizasyon yapılmış hali olan ÇK-450 numunesinin (Şekil 4.21) SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Daha önceki atık biyokütlelerde de olduğu gibi bu biyokütlenin de kendine özgü yüzey morfolojisinde herhangi bir gözenekliliğe sahip olmadığı ancak ön karbonizasyon ile birlikte ısıl bozunmanın da etkisi nedeniyle yüzeyde çok düşük miktarda deformasyonun başladığı görülmektedir (Şekil 4.21).

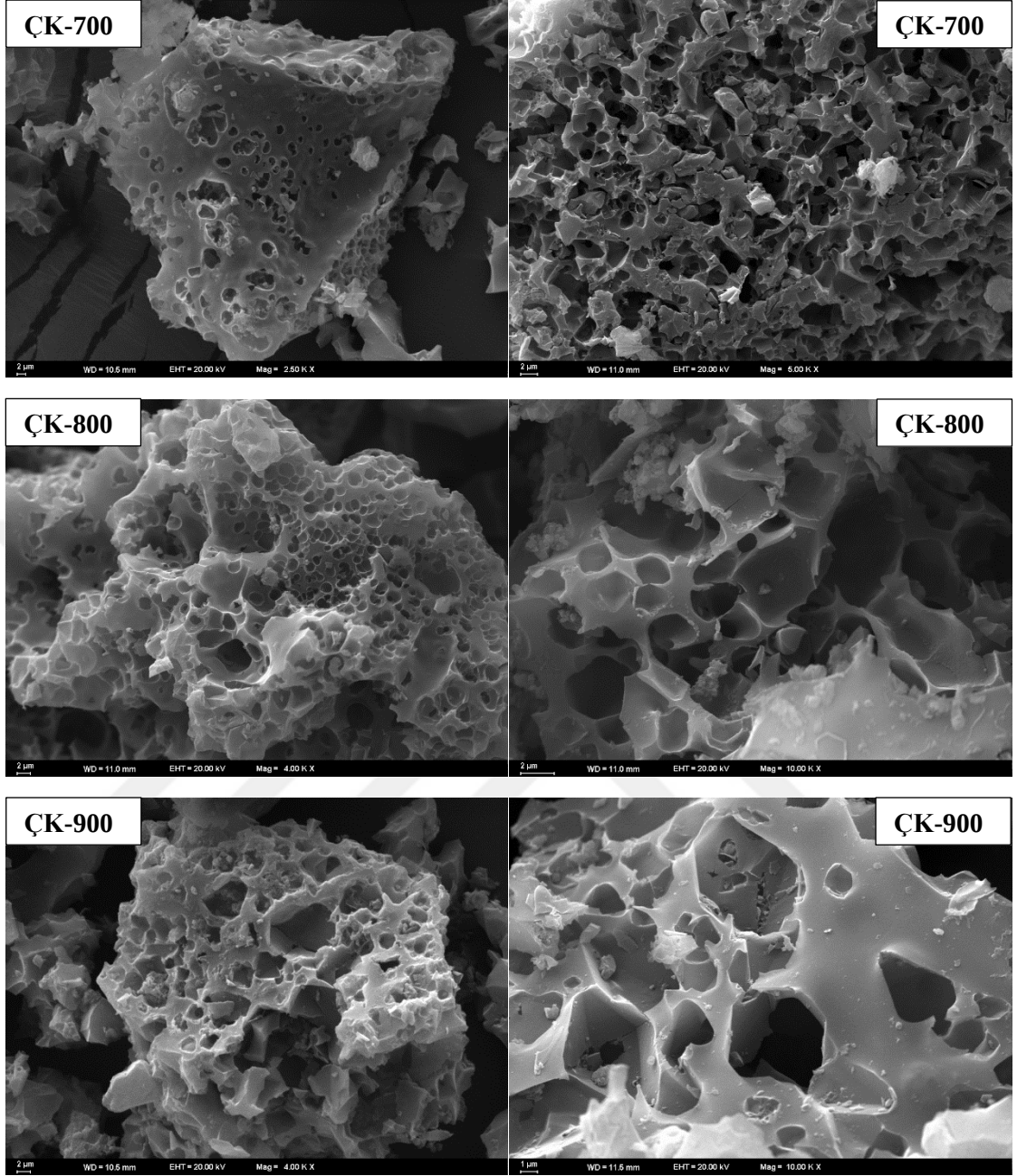


Şekil 4.20 Çay atığı kuru (ÇK) numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.21 ÇK-450 numunesinin SEM görüntüsü

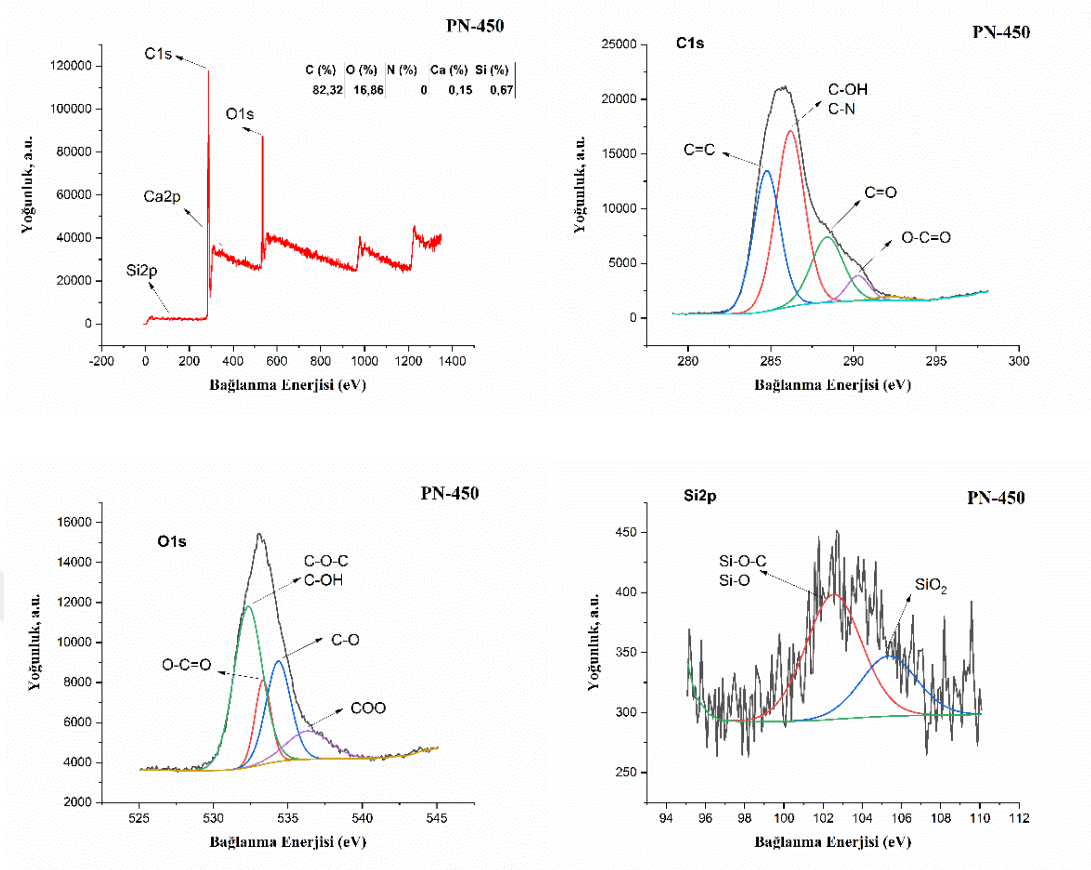
ÇK-450 numunesinin ardından artan sıcaklıklarda KOH ile aktivasyon işlemine tabi tutulan ÇK-700, ÇK-800 ve ÇK-900 numunelerinin SEM görüntüleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.22 yukarıdan aşağıya doğru incelendiğinde aktivasyon işleminde sıcaklık artışının gözenekliliği arttırdığı ve 700 °C itibariyle yüzeyde meydana gelen çukurlaşmaların 800 °C’de kendini belirgin gözeneklere bıraktığı ancak sıcaklığın daha da artması ile birlikte gözenek çaplarının artmaya başladığı görülmektedir. Bu durumu BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi de desteklemektedir. Özellikle, ÇK-800 numunesi ile hem 1707 m²g⁻¹ yüzey alanı elde edilmiş hem de % 94,31 mikrogözenek hacmi elde edilmiştir.



Şekil 4.22 ÇK-700, ÇK-800 ve ÇK-900 numunelerine ait SEM görüntüleri

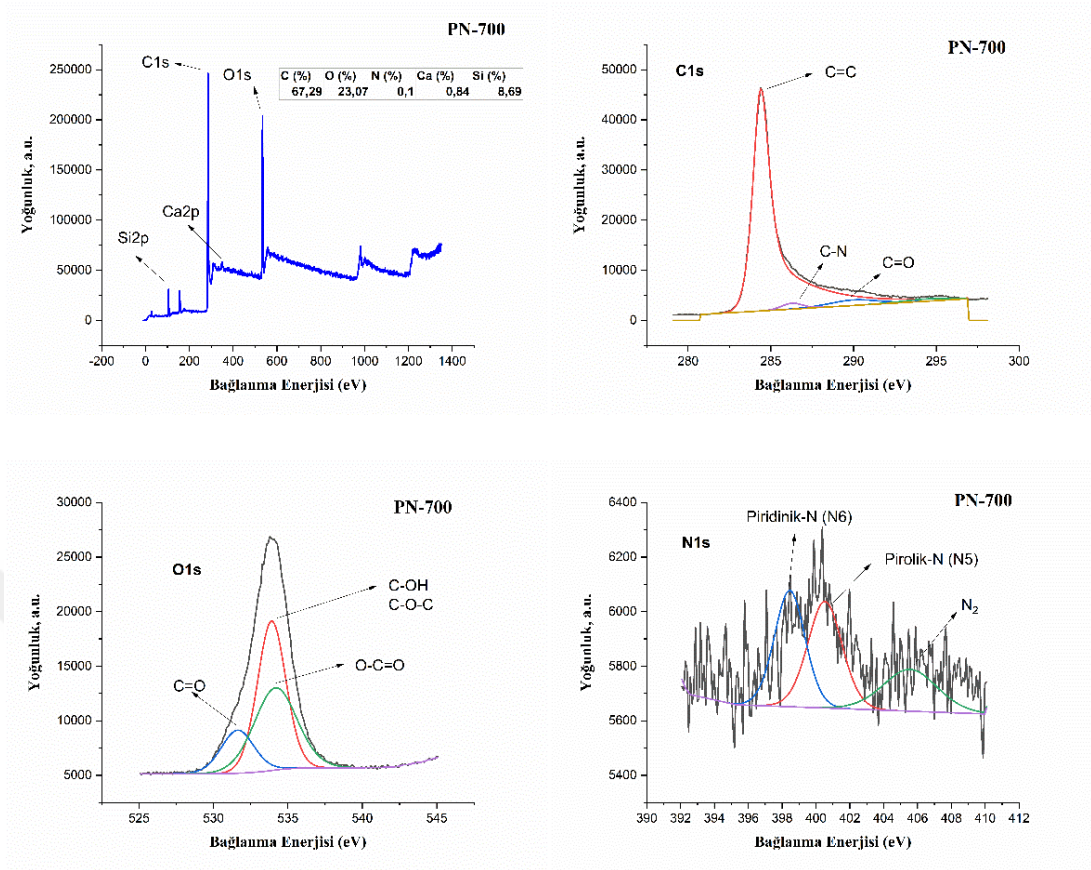
4.1.7 X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçları

Üretilen tüm aktif karbon numunelerine ve ön karbonizasyon ara ürünlerine X-Işını fotoelektron spektroskopisi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar ışığında karbon malzemelerin yüzeydeki fonksiyonlu grupların tahmin edilmesi sağlanmıştır. XPS analizleri sırasında C, O, N, Ca ve Si elemenleri için kısmi tarama da yapılmıştır. Özellikle ön karbonizasyon ve KOH aktivasyonu sırasında kullanılan kuvars küvetlerden parçacık yapısına geçebilecek Ca ve Si kirlilikleri aktif karbon gözeneklerini tıkayıp elektrokimyasal etkiyi azaltabileceği için XPS analizlerinde bu iki element özellikle aranmıştır (Yağlıkçı 2021). Analiz edilen tüm numuneler için kısmi taramalar sırasında literatürde benzer çalışmalarda gözlenmiş pikler aranmıştır (Zhu vd. 2017, Sylla vd. 2019). Bunlar karbon taraması için sırayla; 284,7 sp^2 karbon (C=C), 285,3 sp^3 karbon (C-C), 285,6 (C-N), 286,5 (C-OH veya C-N), 287,6 (C-O-C), 288,9 (C=O) piklerinden oluşmaktadır. Literatürde süperkapasitör çalışmaları için kritik öneme sahip olduğu bildirilen O ve N gruplarının miktarı ve türündeki değişim yine XPS analizinde izlenmiştir (Leng vd. 2017). Özellikle bu gruplara sahip karbon malzemelerin sulu elektrolit ile birlikte yüzeylerinde daha iyi yük birikimine izin veren hidrofilik polar bölgeler oluşturdıkları bilinmektedir. Bununla birlikte oluşan bu hidrofilik polar bölgeler malzemenin ıslanabilirliğini de arttırdığından elektrolit iyonlarının aktif yüzeye ve gözeneklere rahat bir şekilde erişimini arttırarak süperkapasitörün elektrokimyasal performansını iyileştirmektedir. Yine analiz edilen tüm numuneler için kısmi taramalar sırasında azotu ararken; 398-398,4 (Piridinik-N veya N6), 399,6 (pirolik-N veya N5), 401 (grafitik-N veya N-Q), 403,1 (Piridinik N oksit veya N4) ve 405 (N_2) pikleri aranmıştır. Bu pikler arasında özellikle Piridinik-N (N6) ve pirolik-N (N5) piklerinin yapıda bulunması hidrofilik polar bölgelerin oluşumuna destek verdiği için kritik öneme sahiptir. Benzer şekilde grafitik N (N-Q) pikinin yer alması da karbon iletkenliğini arttırdığı için kısmi taramada görülmesi istenir. Oksijen için de O1 piki 530,9 (C=O), O2 piki 531,4, O3 piki 532,7 (C-OH veya C-O-C), O4 piki 533,7 (-O-C=O) ve O5 piki 535,8 (COO) kısmi taramalarda aranmaktadır.



Şekil 4.23 PN-450 numunesinin XPS grafikleri

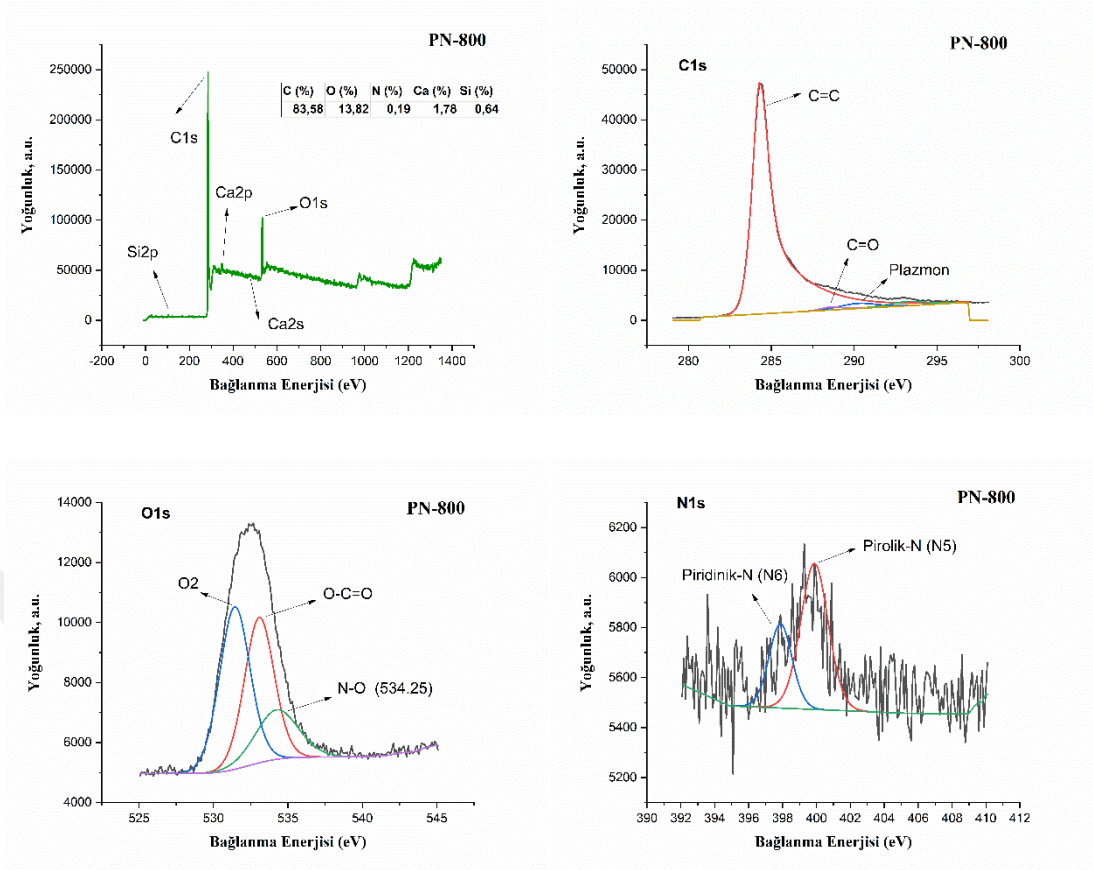
PN serisi numunelerin XPS grafiklerini içeren Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 Şekil 4.26 incelendiğinde literatürde belirtildiği gibi aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte N miktarında azalma görülmemiştir. Tam tersine az da olsa azot miktarında artış meydana gelmiştir (Leng vd. 2017). Bununla birlikte ön karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen ara karbon malzeme de herhangi bir azot içeriğine rastlanmamıştır. PN-700 ve PN-800 numunelerinde Piridinik-N (N6) ve pirolük-N (N5) pikleri görülürken, PN-900 numunesinde yüksek oranda tek başına pirolük-N (N5) piki hemen fark edilmektedir.



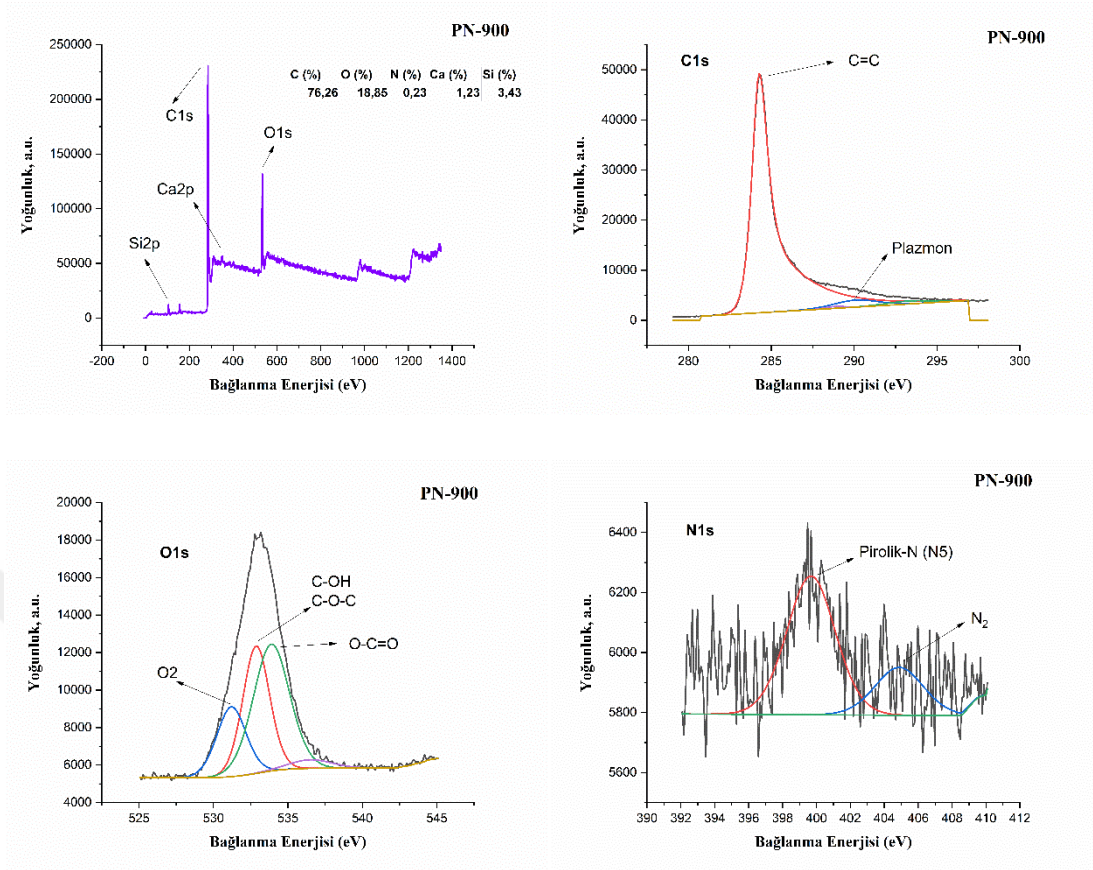
Şekil 4.24 PN-700 numunesinin XPS grafikleri

PN serisi içerisindeki en yüksek karbon değerine %83,58 karbon oranı ile PN-800 numunesi sahiptir. Bununla birlikte gözenekleri tıkanması nedeniyle yapıda görülmesi istenmeyen silisyumun en fazla PN 700 ve PN-900 numunelerinde ortaya çıktığı da görülmektedir. Elemental analiz sonuçları ile XPS analizindeki elemental dağılım karşılaştırıldığında birebir benzerlik görülmemektedir. Özellikle XPS sonuçları dikkate alındığında PN-900 numunesinde elemental analiz sonuçlarının aksine karbon miktarında düşüş gözlenmektedir. Bu durum elemental analiz sırasında tüm numunelerin kkt üzerinden hesaplanamamasına bağlanabilir.

%83,58 karbon ve %0,64 silisyum değerleri ile diğer iki numuneden farklılaşan PN-800, bu sonuca ek olarak yapısında bulundurduğu pirolik-N ve piridinik-N ile yüzey aktif bölgeler açısından da avantaja sahiptir. Bu avantaj bu grupların hidrofilik polar bölgelerin oluşumuna destek vermesinden kaynaklanmaktadır.

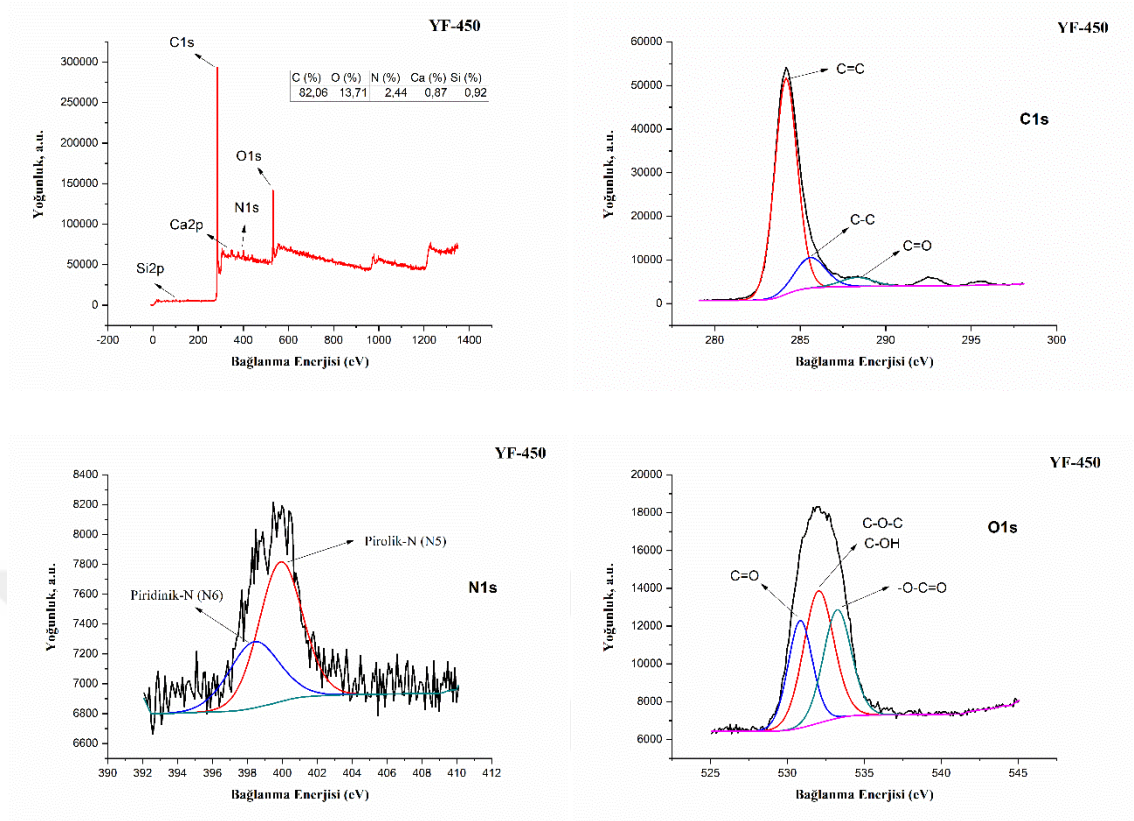


Şekil 4.25 PN-800 numunesinin XPS grafikleri



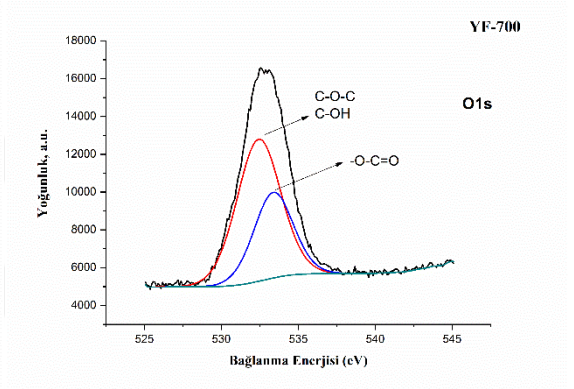
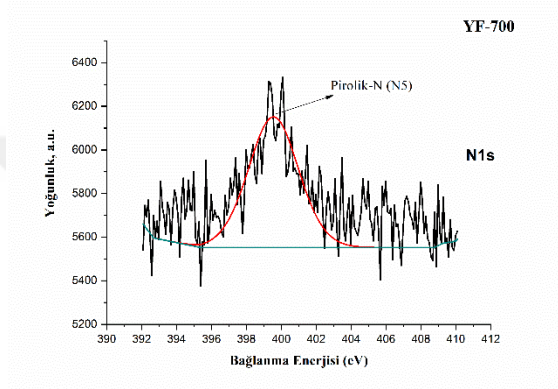
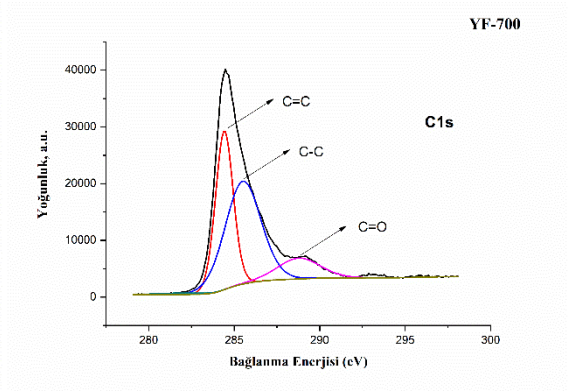
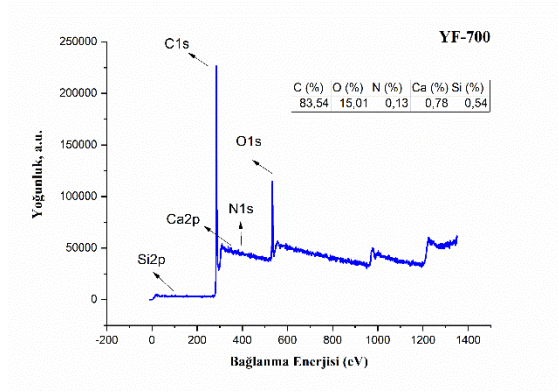
Şekil 4.26 PN-900 numunesinin XPS grafikleri

YF serisi numunelerin XPS grafiklerini içeren Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 Şekil 4.30 incelendiğinde literatürün aksine aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte N miktarında azalma gözlenmemiş tam tersine yine 800 °C sıcaklığa kadar az da olsa artış meydana gelmiş ardından 900 °C'ye çıkılmasıyla birlikte azalma görülmüştür (Leng vd. 2017). Bununla birlikte PN serisinin aksine ön karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen ara karbon malzeme de bu sefer %2,44 azot görülmektedir. YF-800 ve YF-900 numunelerinde Piridinik-N oksit (N4) ve pirolük-N (N5) pikleri görülürken, YF-700 numunesinde yüksek oranda tek başına pirolük-N (N5) piki gözlenmektedir.

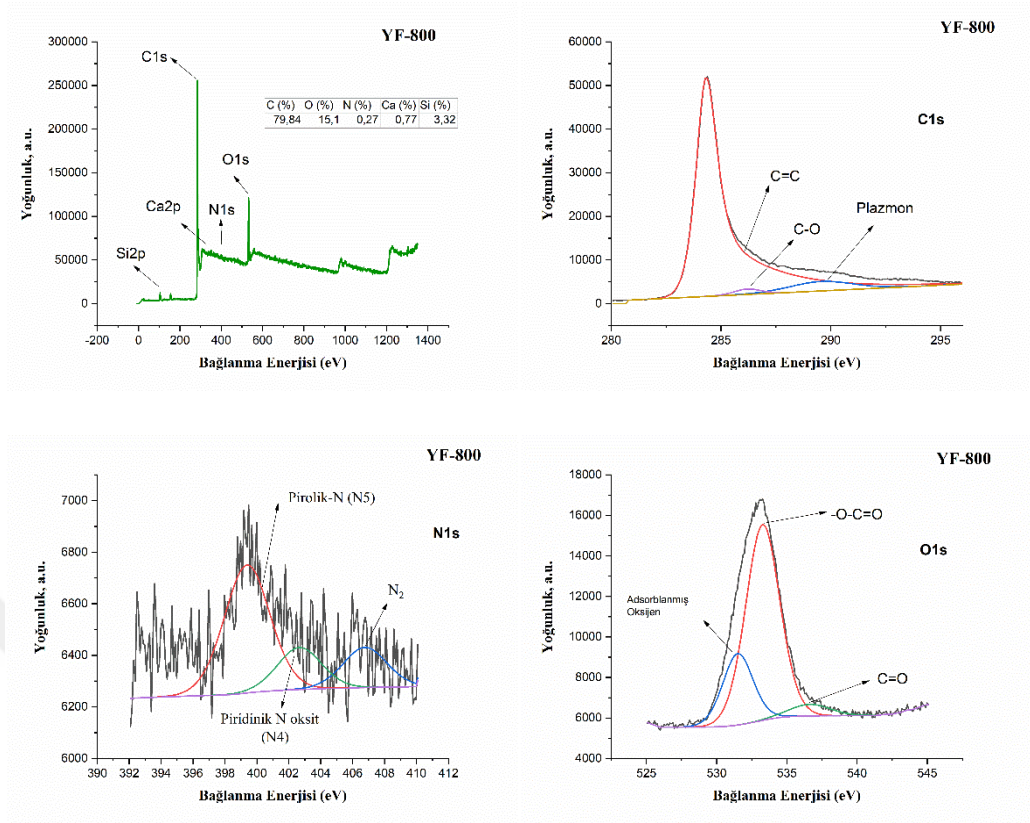


Şekil 4.27 YF-450 numunesinin XPS grafikleri

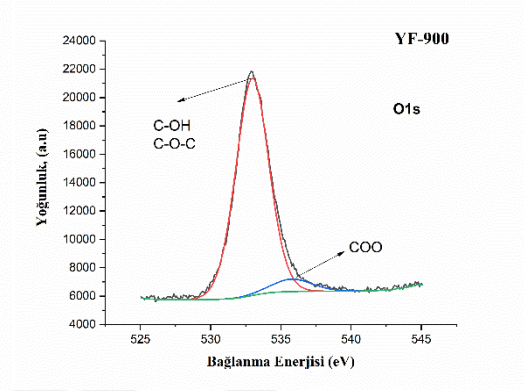
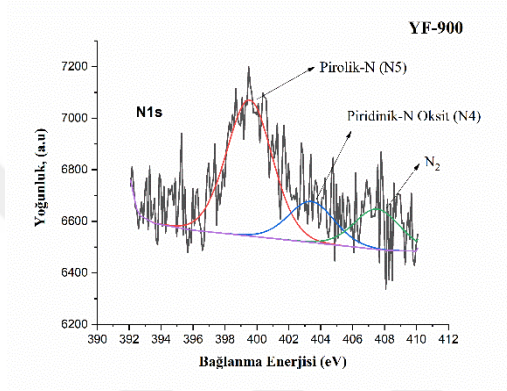
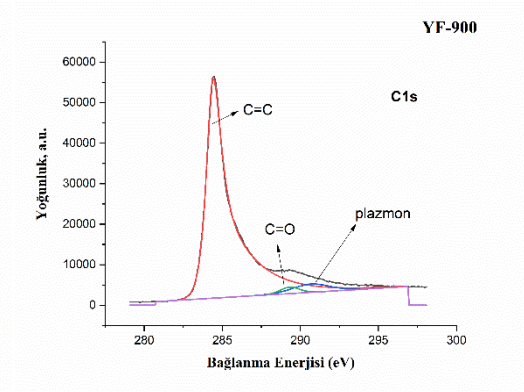
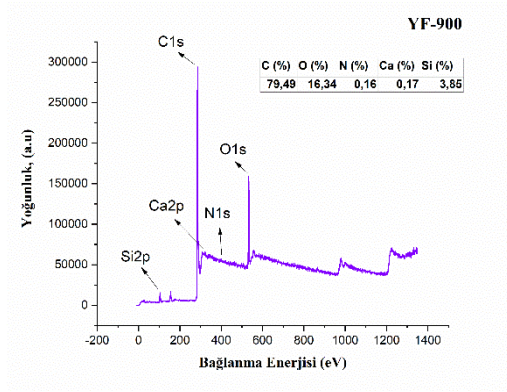
YF-800 ve YF-900 numunelerinde özellikle keskin silisyum pikleri dikkat çekmektedir. Aktivasyon işleminde kullanılan kuvars küvetin yüksek sıcaklıklarda karbon malzeme üzerinde kalıntı bırakması nedeniyle görülebilecek Si piklerinin aktivasyon sıcaklığı arttıkça arttığı görülmüştür. Bu durum malzemedeki gözenekleri tıkayarak elektrolit iyonlarının gözeneklere erişimine engel olabileceğinden ilerleyen bölümlerde de bahsedileceği gibi YF-900 numunesinin kapasitansının YF-800'den daha düşük çıkmasının da bir sebebi olabilir.



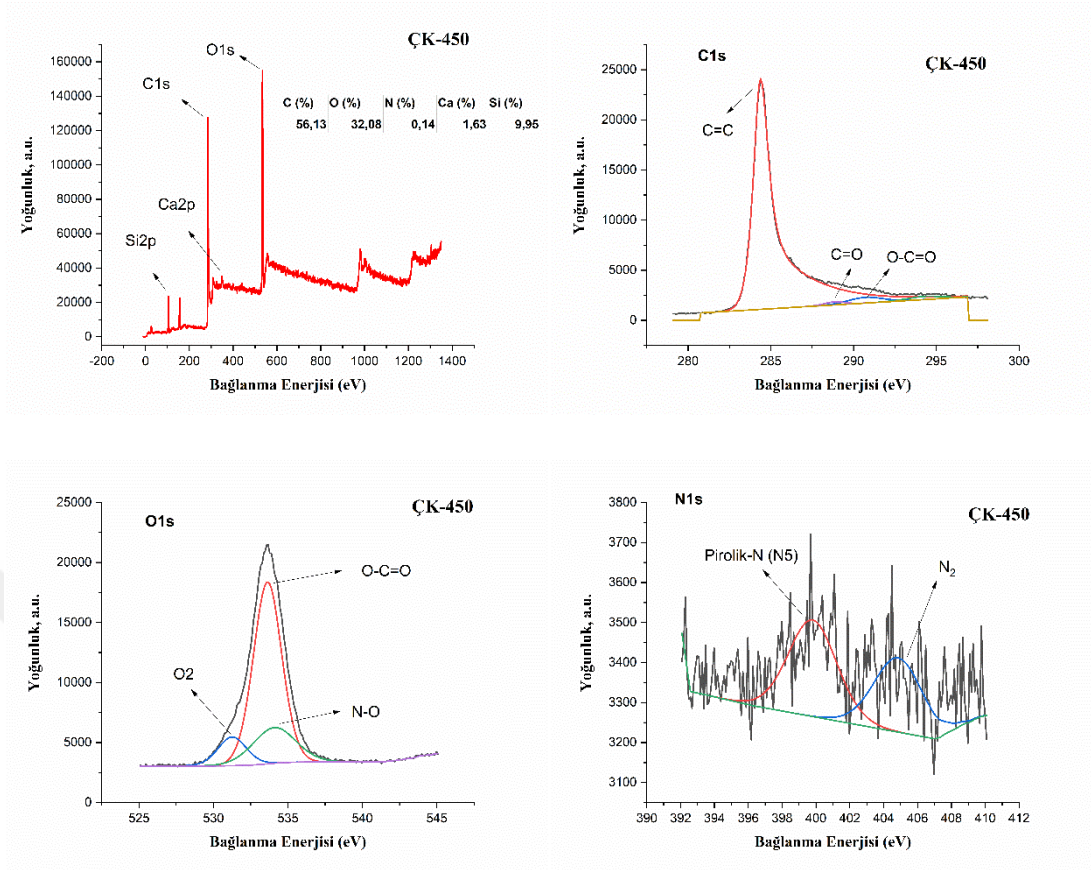
Şekil 4.28 YF-700 numunesinin XPS grafikleri



Şekil 4.29 YF-800 numunesinin XPS grafikleri

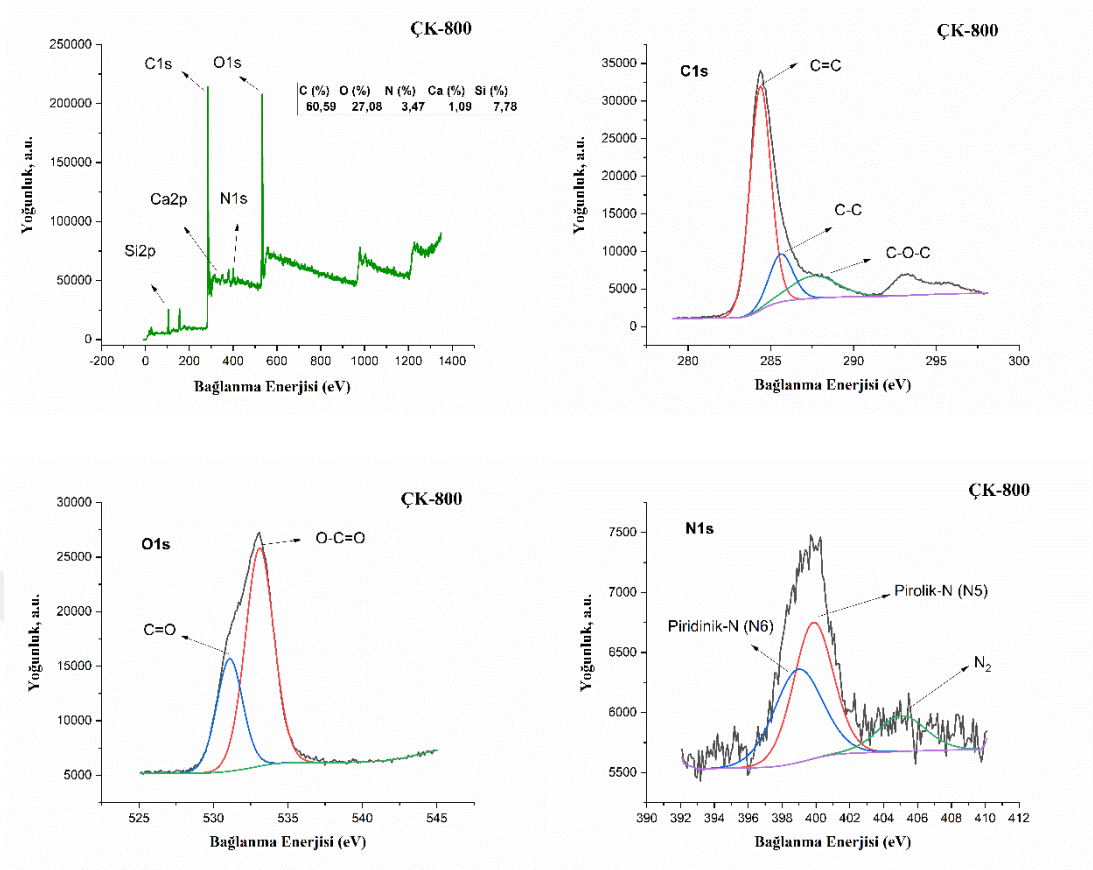


Şekil 4.30 YF-900 numunesinin XPS grafikleri

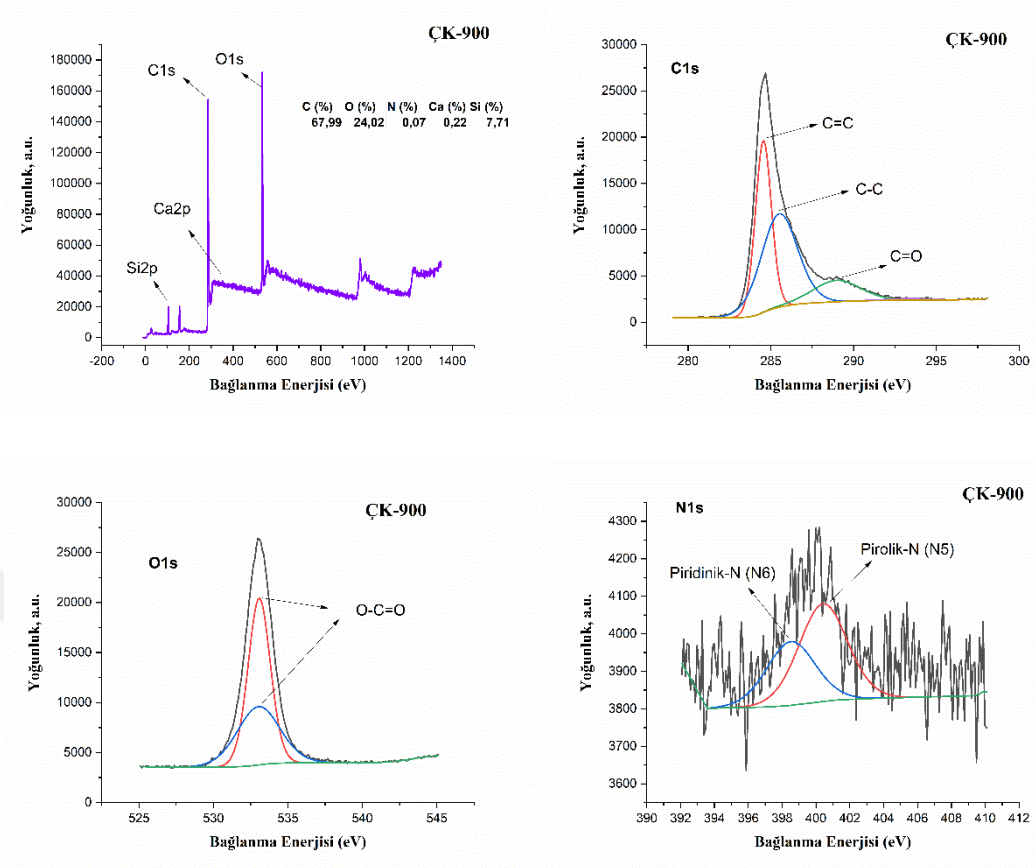


Şekil 4.31 ÇK-450 numunesinin XPS grafikleri

Son olarak ÇK serisindeki numuneler incelendiğinde ilk dikkat çeken nokta ağırlıklı olarak oksijen olmak üzere heteroatom miktarı olarak en zengin numunelerin ÇK serisi aktif karbonlar olmasıdır. Bu durum özellikle elektrokimyasal performansları karşılaştırıldığında ÇK serisi numunelerin PN ve YF serisi numunelere göre daha avantajlı olabileceğini gösterir. ÇK serisi numunelerin XPS grafiklerini içeren Şekil 4.31-34 incelendiğinde literatürün aksine aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte N miktarında azalma gözlenmemiş tam tersine yine 800 °C sıcaklığa kadar az da olsa artış meydana gelmiş ardından 900 °C'ye çıkılmasıyla birlikte azalma görülmüştür (Leng vd. 2017). Yine yüksek sıcaklıklarda keskin silisyum pikleri dikkat çekmektedir.



Şekil 4.33 ÇK-800 numunesinin XPS grafikleri

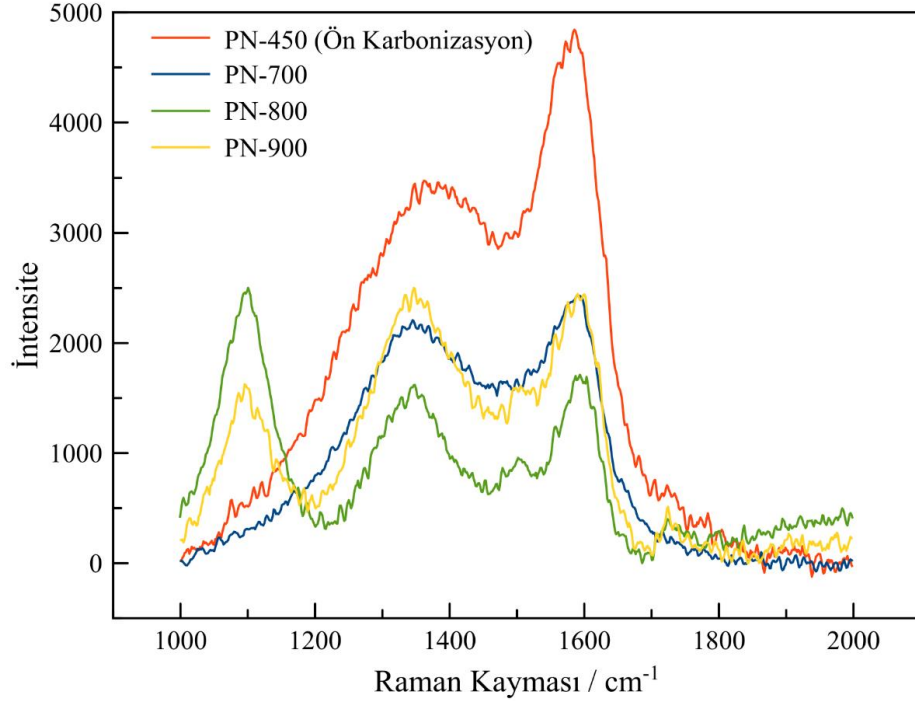


Şekil 4.34 ÇK-900 numunesinin XPS grafikleri

4.1.8 Raman spektroskopisi sonuçları

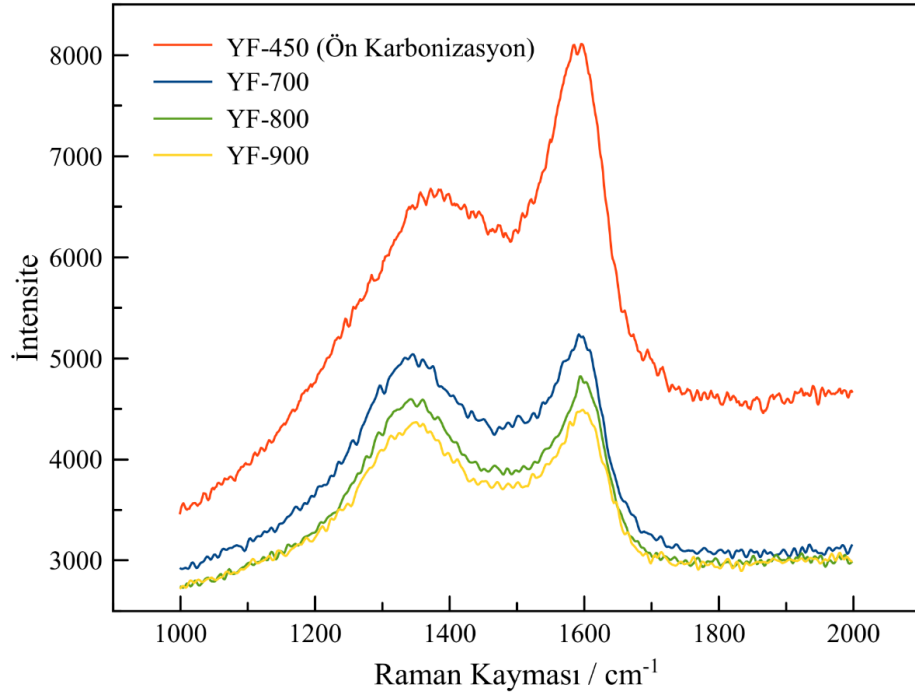
Raman spektrumlarında 1580 cm^{-1} (G bandı) ve 1320 cm^{-1} (D bandı) dalga boylarında iki belirgin bant gözlenmektedir. G bandı grafen tabakalarındaki sp^2 konfigürasyonundaki bağ titreşimlerini (C-C), D bandı ise yapıdaki amorf karbon varlığını göstermektedir. Karbon malzemenin grafitleşme derecesini hesaplayabilmek için D bandı şiddetinin G bandı şiddetine oranına bakılmaktadır. Bu orandaki artış, kimyasal aktivasyon işlemi sırasında, grafitik yapının yerini amorf karbon yapısına bırakarak yeniden düzenlendiğini ve yapıdaki oksijenli grupların uzaklaştığını ifade etmektedir (İnal 2016). Şekil 4.35’de PN serisine uygulanmış Raman analizinin spektrumları verilmiştir. Buna göre I_D/I_G oranı PN-450, PN-700, PN-800 ve PN-900 için sırasıyla 0.64, 0.88, 0.82, 0.93 olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak ön karbonizasyon işlemi sonrasında aktivasyon sıcaklıklarının artması ile amorf yapıya geçişin hızlandığı değerlendirilmektedir. Buna

karşın PN-800 numunesinin PN-700 ve PN-900 numunelerine göre daha grafitik yapıda olduğu söylenebilir.



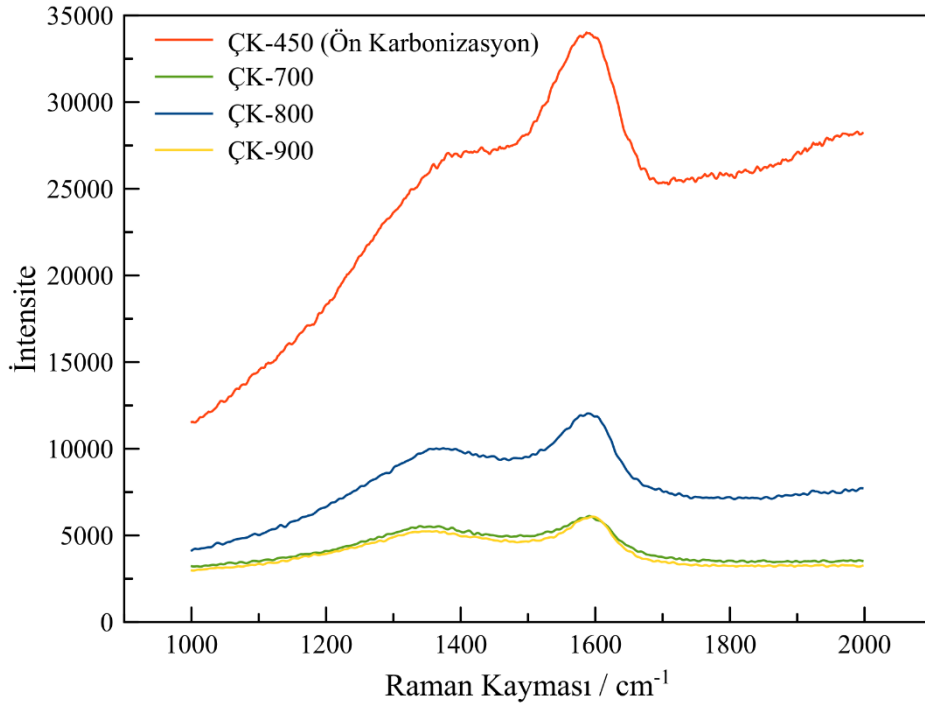
Şekil 4.35 PN Serisi aktif karbonlara ait Raman spektrumu

Şekil 4.36’da YF serisine uygulanmış Raman analizinin spektrumları verilmiştir. Buna göre I_D/I_G oranı YF-450, YF-700, YF-800 ve YF-900 için sırasıyla 0.82, 0.94, 0.91, 0.95 olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında yine ön karbonizasyon işlemi sonrasında aktivasyon sıcaklıklarının artması ile amorf yapıya geçişin hızlandığı değerlendirilmektedir. Ancak hem PN serisinde PN-800’ün hem de YF serisinde YF-800 numunesinin çok az farkla da olsa kendi serilerindeki diğer aktif karbonlara göre da grafitik yapıda olduğu gözden kaçmamaktadır.



Şekil 4.36 YF Serisi aktif karbonlara ait Raman spektrumu

Şekil 4.37’de ÇK serisine uygulanmış Raman analizinin spektrumları verilmiştir. Buna göre I_D/I_G oranı ÇK-450, ÇK-700, ÇK-800 ve ÇK-900 için sırasıyla 0.74, 0.89, 0.78, 0.86 olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında yine ön karbonizasyon işlemi sonrasında aktivasyon sıcaklıklarının artması ile amorf yapıya geçişin hızlandığı değerlendirilmektedir. Ancak önceki analizlerde olduğu gibi 800°C numunesinde oran yine düşük çıkmıştır.

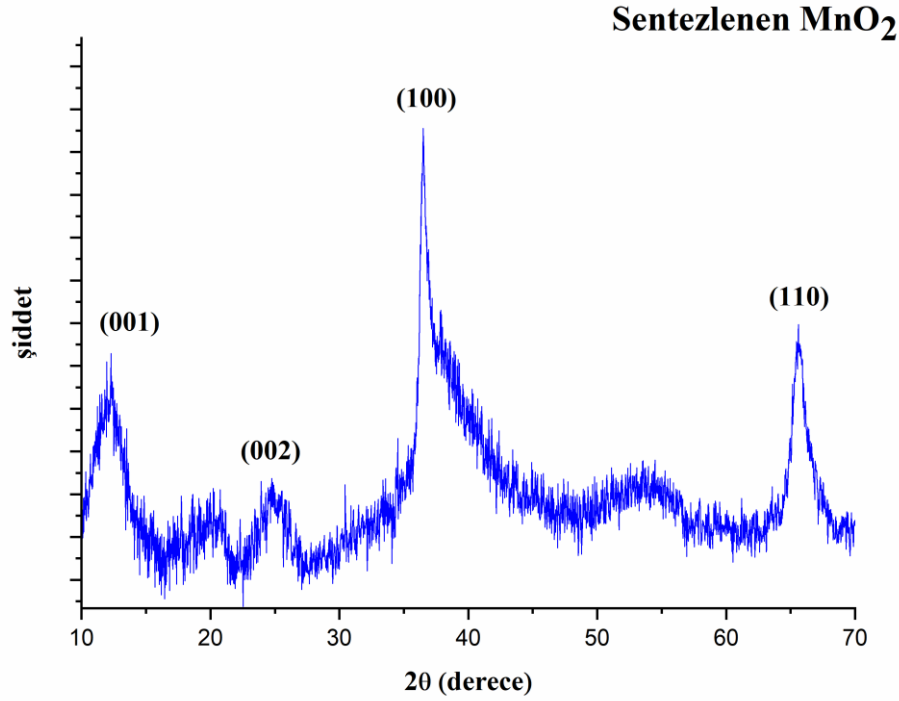


Şekil 4.37 ÇK Serisi aktif karbonlara ait Raman spektrumu

4.2 Nanokompozit Numunelerinin Karakterizasyonu

4.2.1 X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD) sonuçları

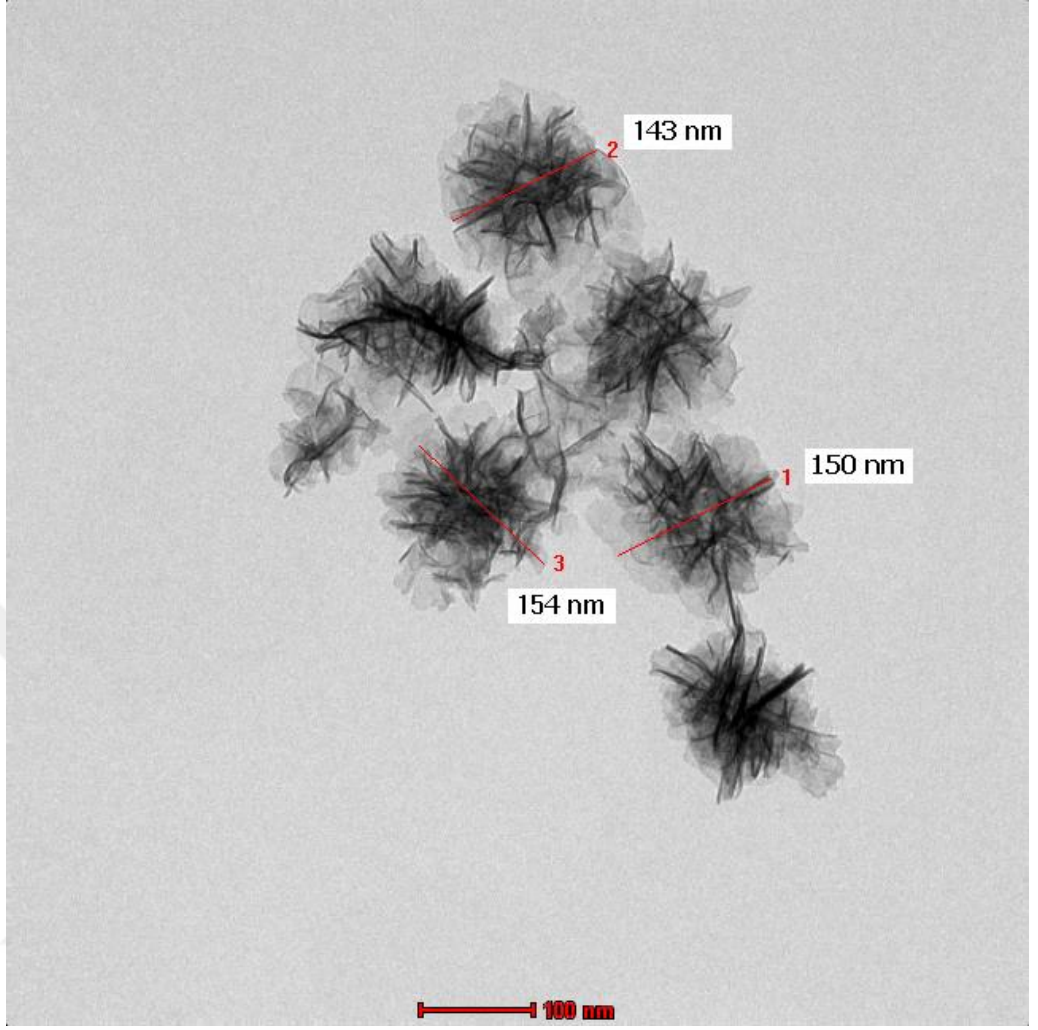
Sentezlenen MnO_2 nanoparçacıklarının Şekil 4.38’de verilen XRD grafiği incelendiğinde birnesit tipi MnO_2 ’in başarıyla sentezlendiği rahatlıkla söylenebilir. Literatürdeki farklı çalışmalarda da belirtildiği gibi $2\theta = 12.1, 24.6, 36.5$ ve 65.5 değerlerinde kaydedilen pikler sırayla (001), (002), (100) ve (110) kristal desenlerine uyduğundan yapının birnesit MnO_2 olduğu doğrulanmaktadır (Sun vd. 2015, Cremonezzi vd. 2020)



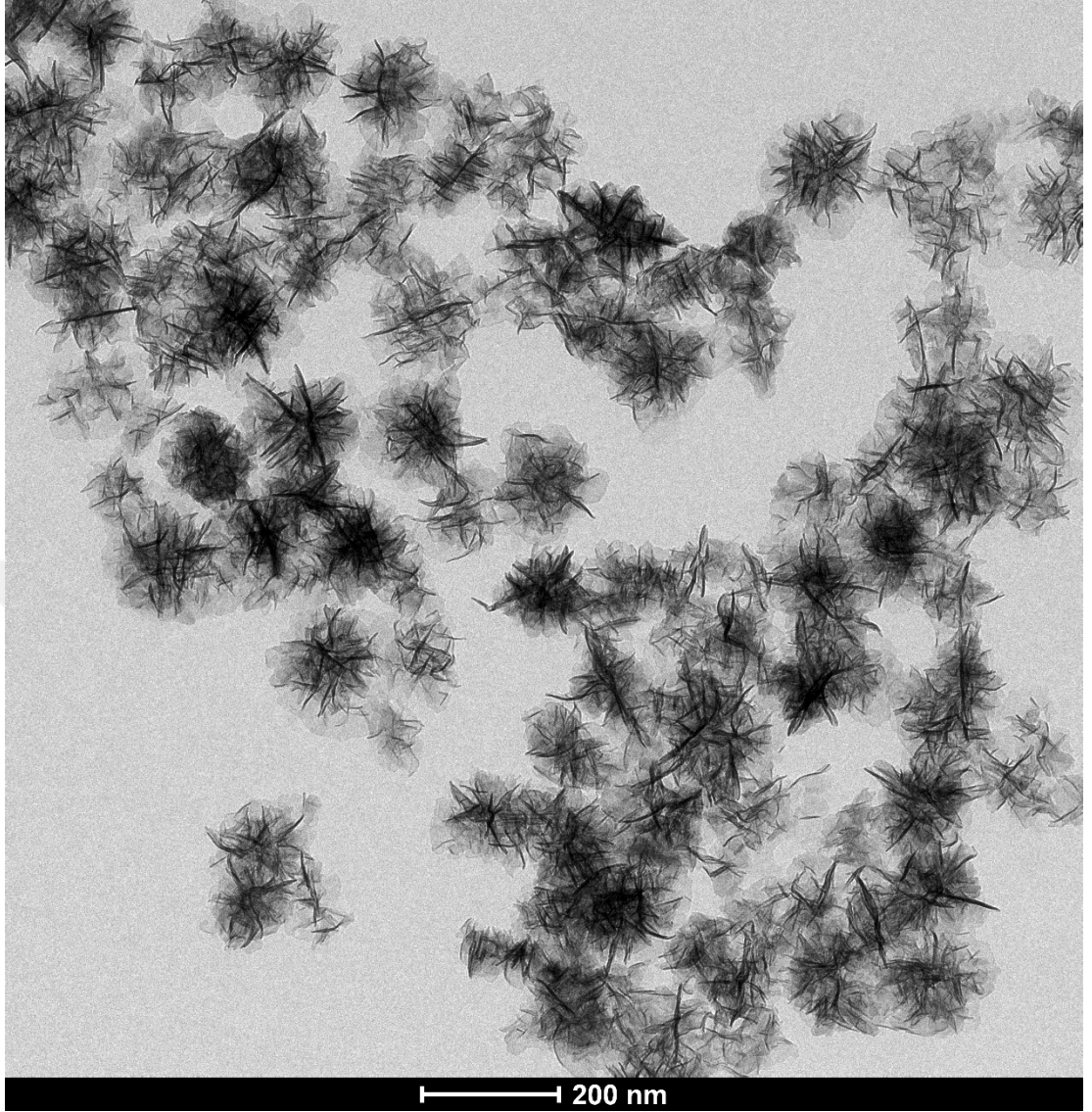
Şekil 4.38 MnO₂ nanoparçacıklarına ait XRD kırınım deseni

4.2.2 Yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu (CTEM) görüntüleri

Sentezlenen nanokompozitlerin yapısını, bileşenlerinin dağılımını ve boyutlarını görebilmek, bununla birlikte Mangan dioksit nanoparçacıklarının PANI ve PPy iletken polimerleri ile kaplanıp kaplanmadığını daha net gözlemleyebilmek amacıyla polimerik numunelerde elektron ışını hasarını azaltmak adına ideal bir yöntem olarak bilinen CTEM kullanılmıştır. İlk olarak sentezlenen MnO₂ nanoparçacıklarının Şekil 4.38’de yer alan CTEM görüntüleri incelendiğinde, literatürde nanoçiçek (nanoflower) olarak bilinen parçacık morfolojisine benzer ama diğer bir taraftan nanoküre (nanosphere) yapısını andıran nanoparçacıkların sentezlendiği rahatlıkla görülebilmektedir (Sun vd. 2015, Song vd. 2018). Parçacık boyutu ortalama 150 nm civarındadır. Görüntülerde iyi disperse olmuş parçacıklar kolayca seçilebilmektedir ve parçacık öbekleri arasında herhangi bir topaklanma bulunmamaktadır. Bunun daha net anlaşılabilmesi için nanoparçacıkların bulunduğu daha geniş bir alana ait CTEM görüntüsü Şekil 4.39’da verilmiştir.

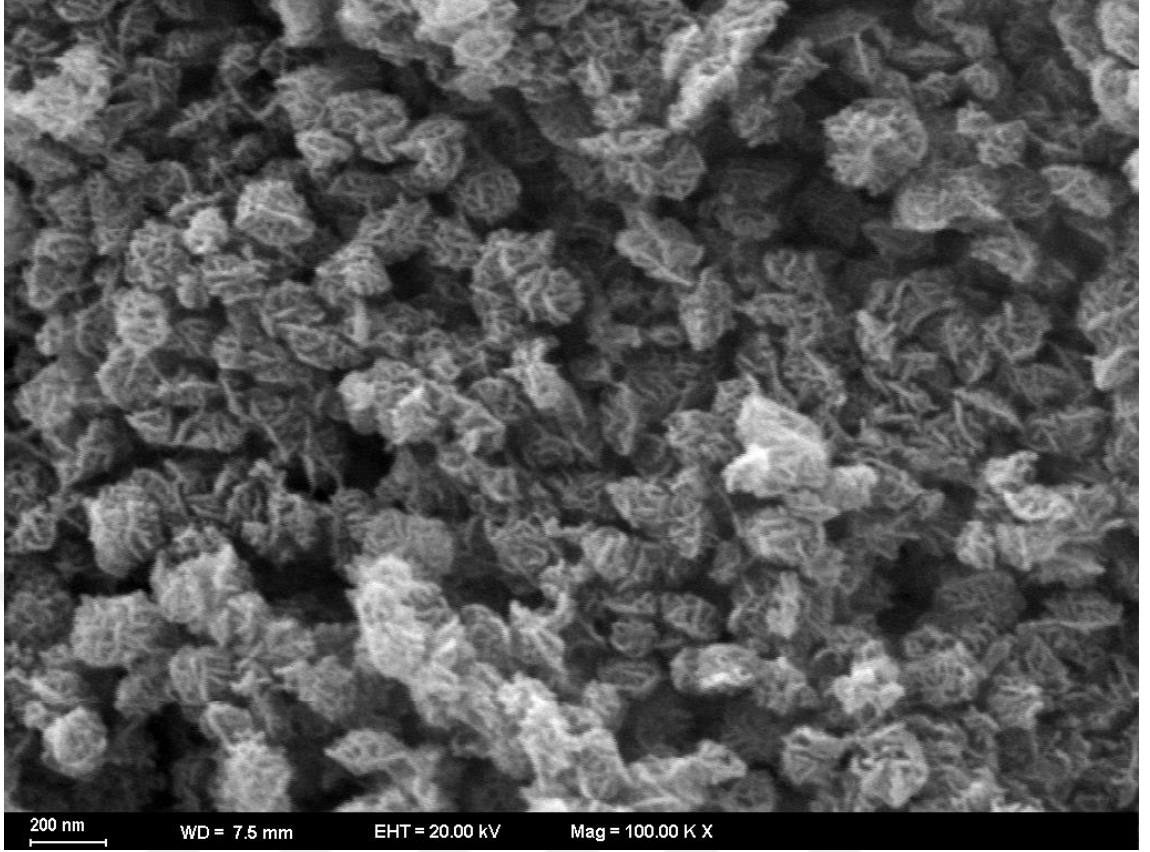


Şekil 4.38 MnO₂ nanoparçacıklarının CTEM görüntüsüne göre boyutları



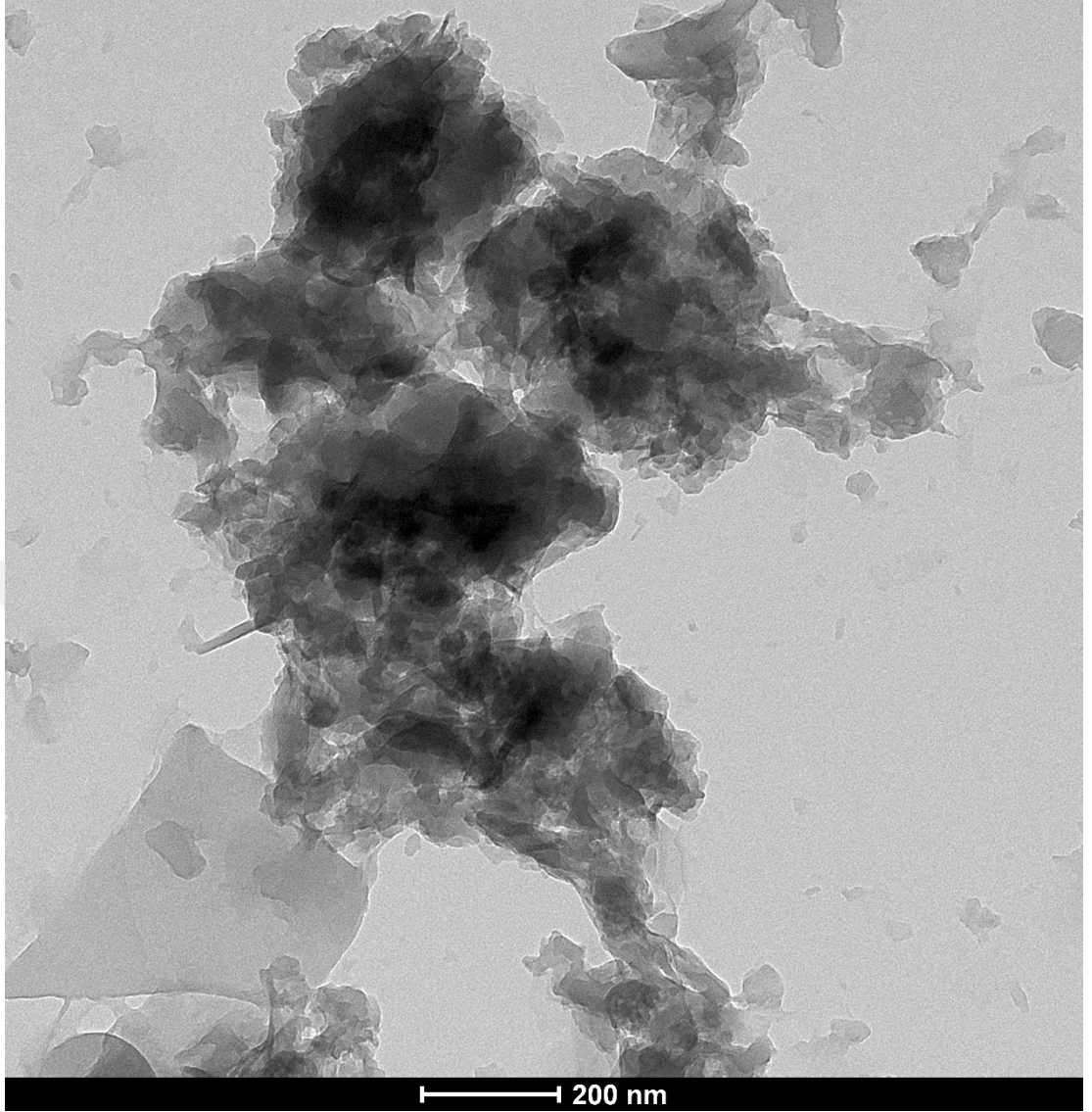
Şekil 4.39 MnO₂ nanoparçacıklarının daha geniş bir alanda CTEM görüntüsü

CTEM görüntülerine ek olarak MnO₂ nanoparçacıklarının Şekil 4.40’de sunulduğu gibi SEM görüntüleri de alınmıştır. Ancak tez çalışmasının ilk zamanlarında alınan bu SEM görüntülerinde beklenen çözünürlük elde edilemediğinden tez çalışmasının sonlarına doğru daha ideal bir görüntüleme yöntemi olarak CTEM görüntülerinin kullanılmasına karar verilmiştir. Yine de elde edilen SEM görüntüleri de nanoparçacıkların CTEM’de görünen nanoküre-nanoçiçek yapısını doğrular niteliktedir.



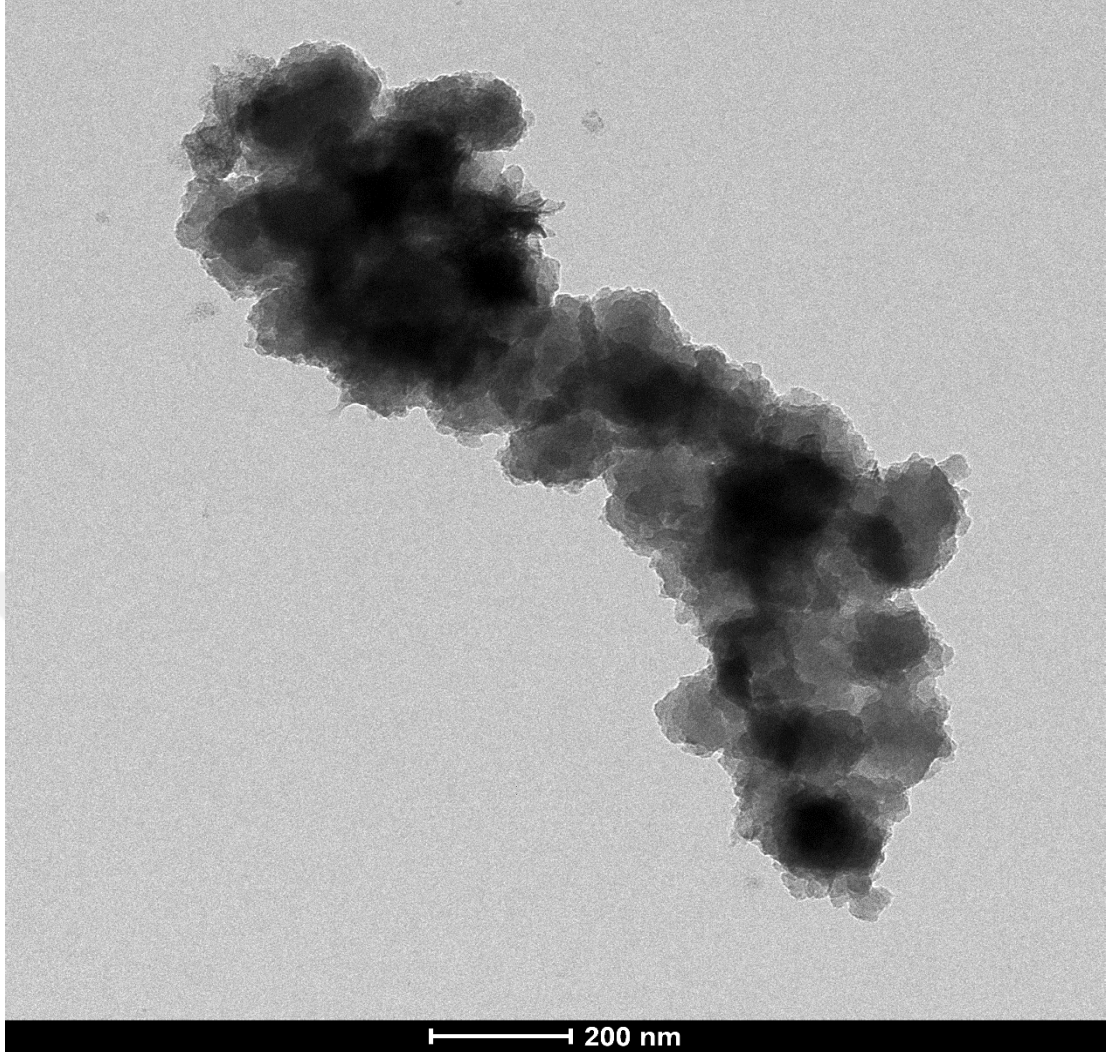
Şekil 4.40 MnO₂ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü

PANI-MnO₂ nanokompozitlerinin Şekil 4.41’de yer alan CTEM görüntüleri incelendiğinde ise MnO₂ nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde Polianilin (PANI) ile kaplandığı ve nanoparçacıkların etraflarının yoğun bir şekilde polianilin katmanı ile sarıldığı görülebilmektedir. Bununla birlikte ortamda dağılmış tepkime fazlası polianilin parçacıkları olduğu da gözlenmiştir. Elde edilen görüntüler bu nanokompozit için alınan XRD ve FTIR sonuçlarını da destekler niteliktedir. MnO₂ nanoparçacıklarını koruyucu bir kabuk şeklinde kaplamış olan PANI, asidik elektrolit varlığında MnO₂ nanoparçacıklarının ayrışmasını önleyerek hem süperkapasitör elektrot malzemesinin ömrünü uzatmakta hem de süperkapasitörün yüksek bir kapasitansa sahip olmasını sağlamaktadır (Sun vd. 2015). Sonuç olarak PANI-MnO₂ nanokompozitleri başarıyla sentezlenmiştir.



Şekil 4.41 PANI-MnO₂ nanokompozitinin CTEM görüntüsü

PPy-MnO₂ nanokompozitlerinin Şekil 4.42’de yer alan CTEM görüntüleri incelendiğinde ise yine MnO₂ nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde Polipirol (PPy) ile kaplandığı ve öbek halindeki nanoparçacıkların etraflarının yoğun bir şekilde polipirol katmanı ile sarıldığı görülebilmektedir.



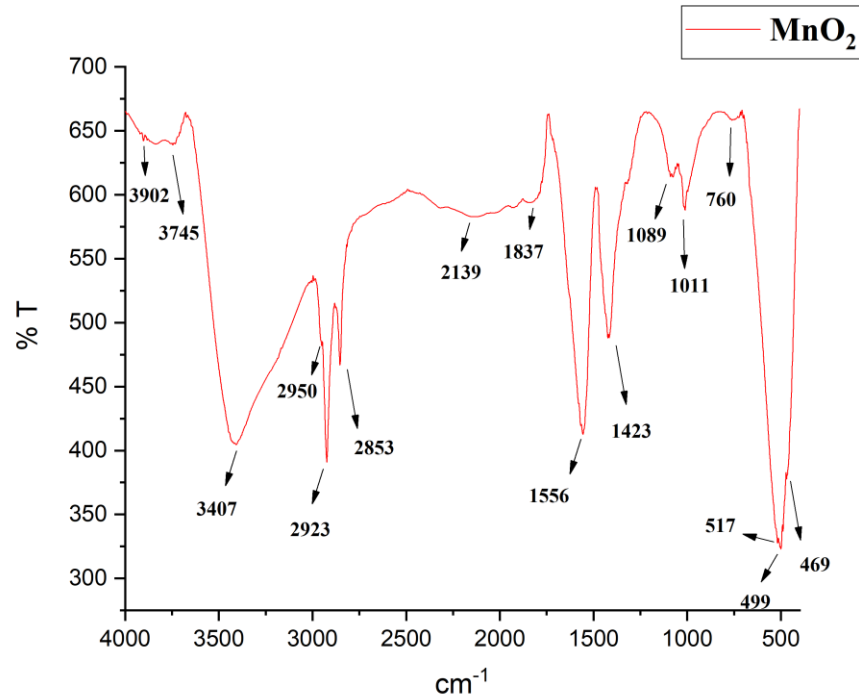
Şekil 4.42 PPy-MnO₂ nanokompozitinin CTEM görüntüsü

4.2.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi

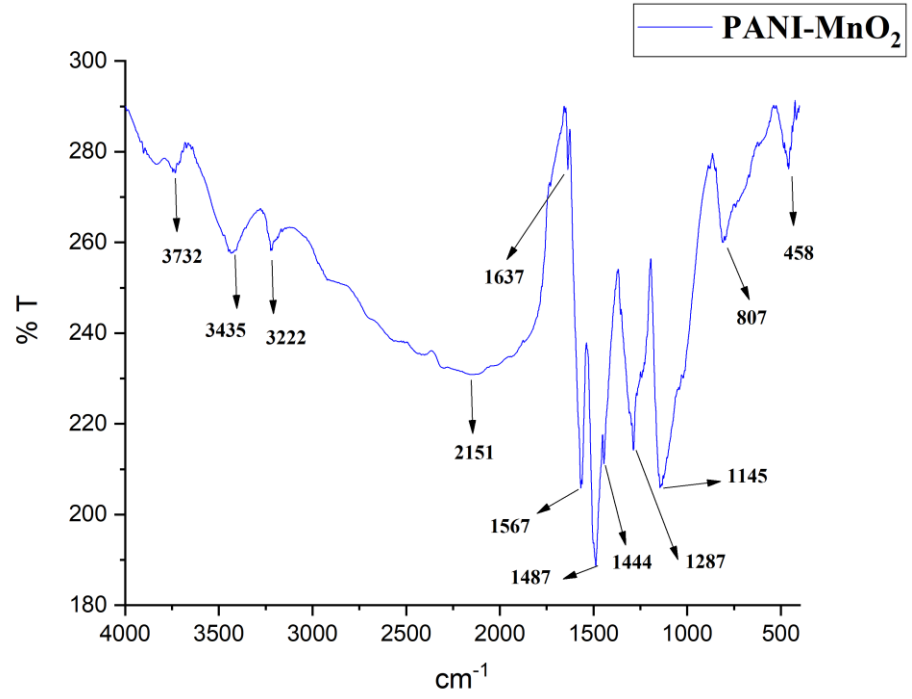
MnO₂ nanoparçacıklarının yüzeyine kaplanmış PANI ve PPy katmanları hakkında daha detaylı bilgiye sahip olabilmek amacıyla FTIR spektrumları incelenmiştir. İlk olarak Şekil 4.44’de verilen saf MnO₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü Şekil 4.43’de yer alan PANI ile kaplanmış MnO₂ nanoparçacıklarına ait spektrumla karşılaştırıldığında 3435 ve 3222 cm⁻¹’de polianiline ait olan N-H pikleri görünmektedir. 2100 cm⁻¹ civarında görünen yayvan pik ise karboksilik asit –OH gruplarına ait olabilir. Bu yayvan pikin tüm alifatik ve aromatik bölgeyi içine aldığı görülmektedir. 1487 ve 1444 cm⁻¹’de alifatik C-H’ a ait titreşim frekansları görülmektedir. 1567 cm⁻¹’de C=C aromatik bağ titreşimleri

elde edilmiştir. C-O-C bağlarına ait eterik pik 1145 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1287 cm^{-1} 'de C-N bağına ait titreşimler görünmektedir ve 1637 cm^{-1} 'de karbonile ait C=O piki görülmektedir. Genel olarak spektrum saf PANI'nin FTIR spekturumuna çok benzemektedir. PANI'ye ait 1570 , 1482 , 1299 , 1242 , 1129 ve 826 cm^{-1} 'deki benzer pikler hala gözlemlenebilir ve bu durumda kompozitlerde PANI varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca PANI-MnO₂ nanoparçacıklarının MnO₂'nin karakteristik bandı olan 517 cm^{-1} 'deki Mn-O esnek titreşim bandını artık göstermediği de spektrumlardan görülmektedir.

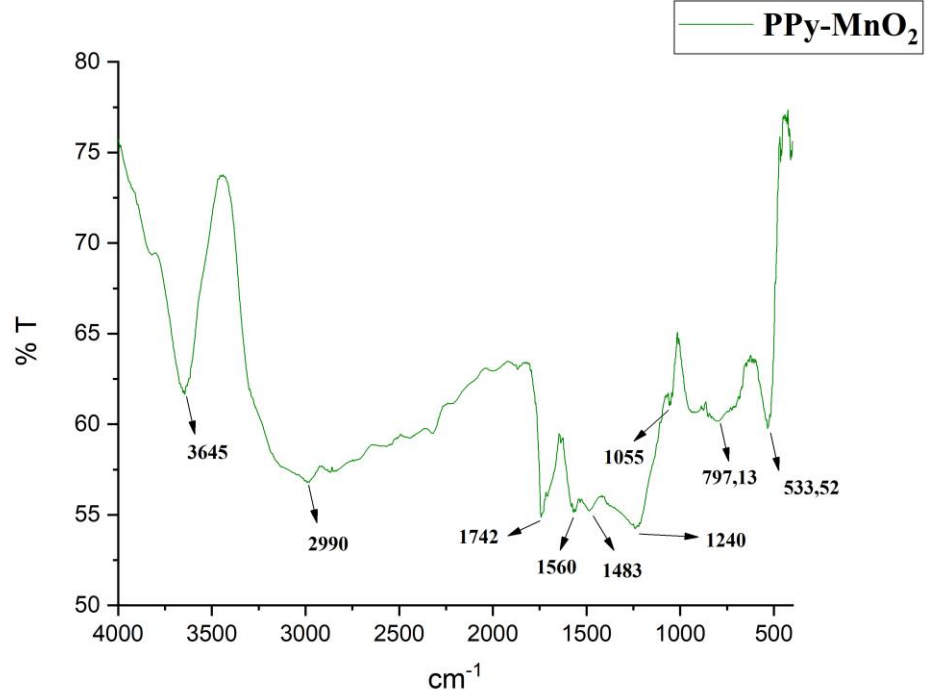
PPy-MnO₂ nanoparçacıklarına ait FTIR görüntüsü Şekil 4.45'de incelendiğinde pirol halkasına ait asimetrik ve simetrik titreşimler 1560 ve 1483 cm^{-1} 'de görülmektedir. 3645 cm^{-1} 'de pirol bileşiğine ait N-H gerilme pikleri görülmektedir. 1240 ve 1055 cm^{-1} 'de yer alan pikler C-H düzlem içi eğilme (asimetrik eğilme) ve C-N gerilme titreşimlerine atfedilebilirken, 797 cm^{-1} 'de de hidroksil grubu piklerine dayandırılabilir. Sonuçlar literatür ile yakın değerlerdedir ancak MnO₂'in yapıya dahil edilmesi literatürde PPy'e ait bazı tepe noktalarının hafifçe yüksek dalga sayılarına kaymasına neden olmuştur.



Şekil 4.43 MnO₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü



Şekil 4.44 PANI-MnO₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü



Şekil 4.45 PPy-MnO₂ nanoparçacıklarının FTIR görüntüsü

4.3 Elektrokimyasal Performans Testleri

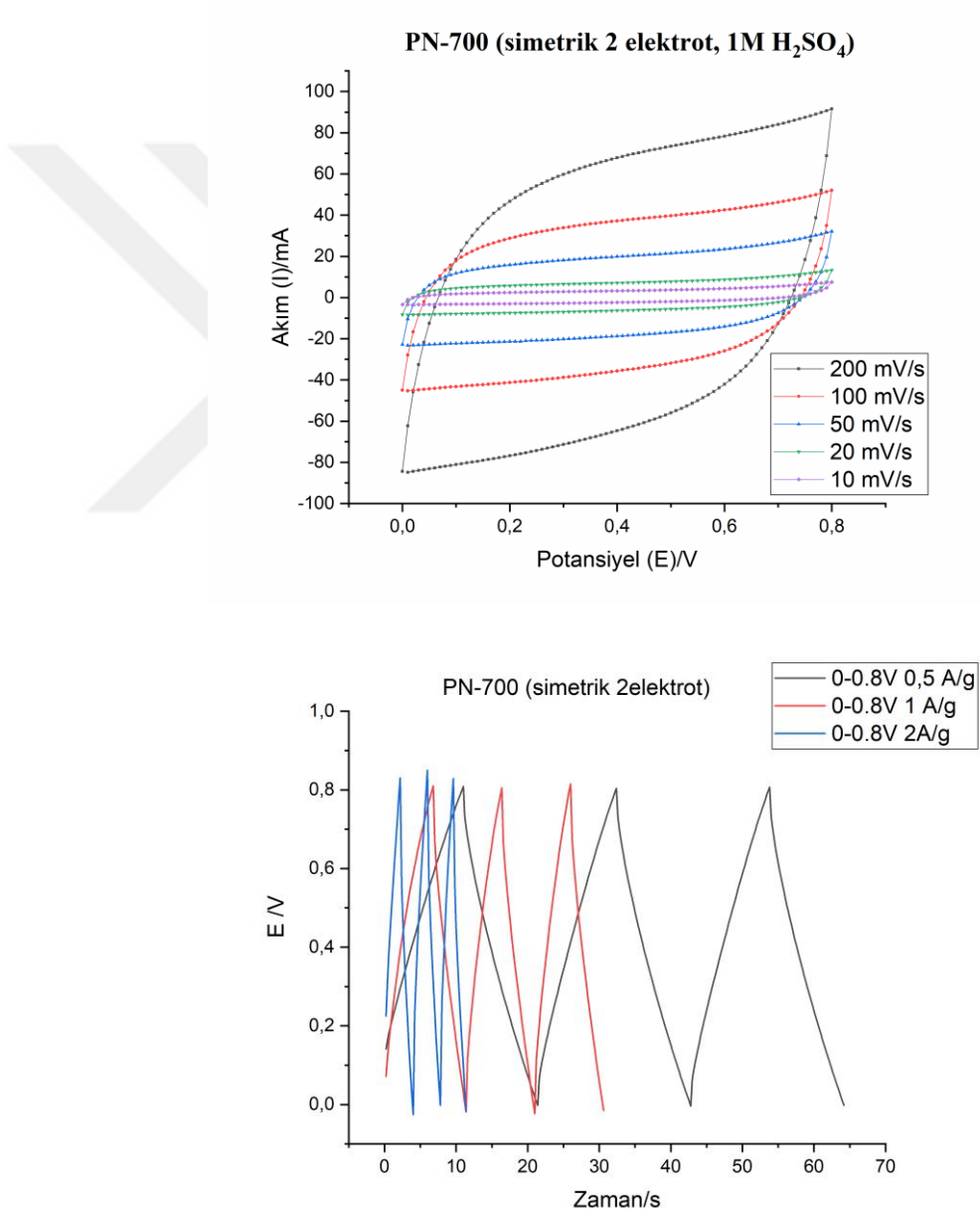
Bu bölümde ilk olarak, üretilen aktif karbonların simetrik 2 elektrot hücre kurulumunda 1 M H₂SO₄ elektroliti kullanılarak elde edilmiş CV, GCD ve EIS testleri değerlendirilerek her bir aktif kömür grubundan (PN, YF, ÇK) en iyi elektrokimyasal performansı (yüksek kapasitans değeri, düşük iç direnç, ideal kapasitif özellik sergilemesi gibi farklı kriterler dikkate alınarak) sergileyen 3 numunenin asimetrik süperkapasitör uygulamaları için seçilmesi planlanmıştır. Bir sonraki aşamada ise asimetrik 2 elektrot hücre kurulumunda anot malzemesi olarak kullanılan bu aktif karbon numuneleri, yine aynı süperkapasitör bileşenleri (akım toplayıcı, elektrolit ve ayırıcı) ile birlikte bu defa PANI-MnO₂ ve PPy-MnO₂ nanokompozitlerinin katot malzemesi olarak kullanıldığı yeni bir hücrede test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen aktif karbonların ve metal oksit-iletken polimer nanokompozitlerinin asimetrik süperkapasitör uygulamaları için uygun olup olmadığını göstermektedir. Özgül kapasitans değerleri (C_s), GCD eğrileri dikkate alınarak; deşarj süresi (Δt), potansiyel değişimi (ΔV) ve elektrotlara kaplanan aktif malzeme miktarı (m) üzerinden hesaplanmıştır. Bununla birlikte hazırlanan süperkapasitörlere ilk olarak EIS analizi uygulanmış ardından sırasıyla CV ve GCD analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 Dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj deşarj (GCD) analizleri

Gerçekleştirilen CV ve GCD testleri simetrik iki elektrot ve asimetrik iki elektrot hücre kurulum testleri olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Asimetrik 2 elektrot testlerinden önce anot ve katot malzemelerin uygun çalışma gerilim aralıklarının tespit edilebilmesi amacıyla 3 elektrotlu sistemde de CV ve GCD analizleri yapılmıştır ancak bu denemeler sırasında çalışma elektrodunun potansiyel sınırları zorlandığından elde edilen CV eğrilerinde bozulmalar olmuştur. Bu nedenle bu bölümde yalnızca ticari sistemlere en yakın hücre kurulumları olarak kabul edilen iki elektrotlu hücre kurulumuna ait CV ve GCD sonuçları verilmiştir.

4.3.1.1 Aktif karbon numunelerinin simetrik hücrede CV ve GCD testleri

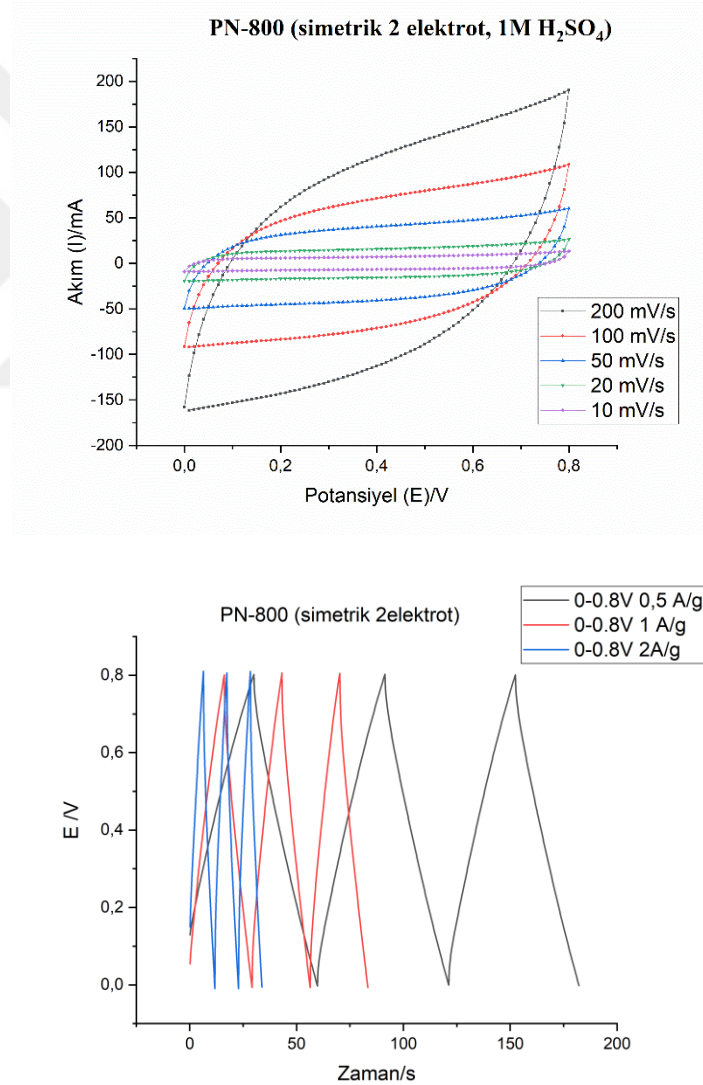
700-800-900 °C sıcaklıkta Çam iğnesi (PN) aktif karbon numunelerinden hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri eğrileri ve 0,5 A/g, 1 A/g, 2 A/g sabit akım altındaki GCD eğrileri sırayla Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de gösterilmektedir.



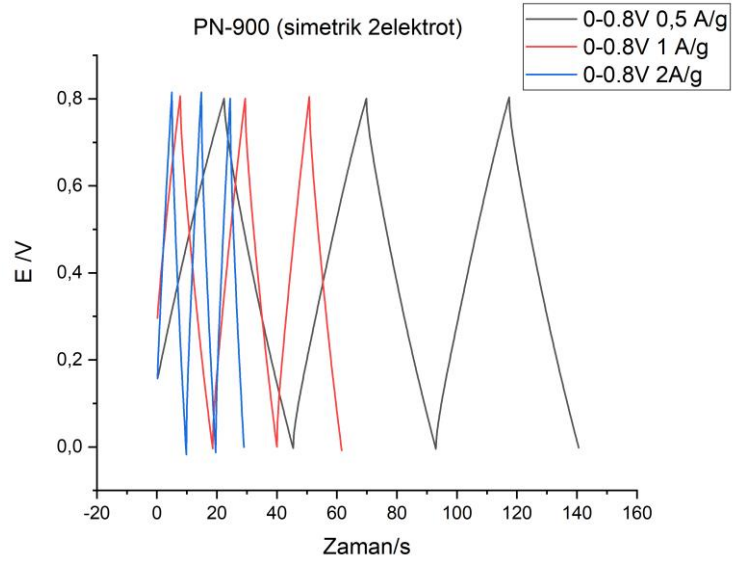
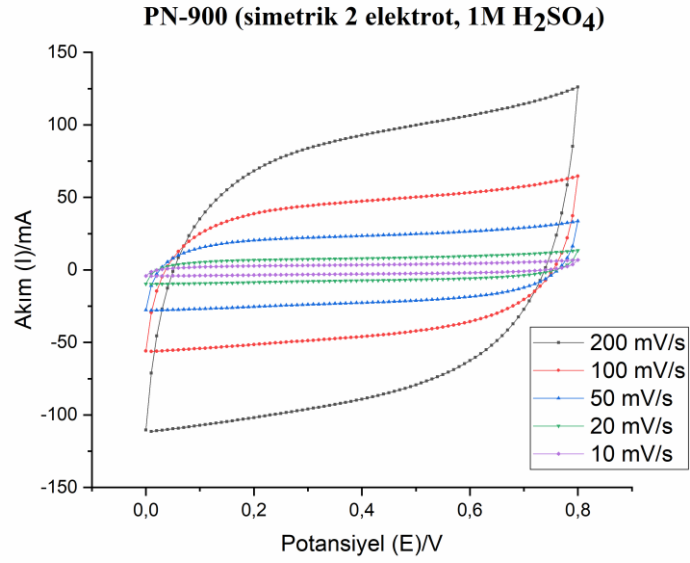
Şekil 4.46 PN-700 numunesine ait CV ve GCD eğrileri

Özellikle bu serideki tüm numunelerin CV eğrilerinin, düşük tarama hızlarında dikdörgene yakın davranış sergiledikleri söylenebilir. İdeal bir kapasitörde CV eğrileri tamamen dikdörtgen yapıda kendini göstermektedir. Bu karakteristik yapı, yük depolama/boşaltma işleminin hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştiğini, her seferinde değişen potansiyel ile birlikte, elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşumunun hızlı bir şekilde yeniden organize olduğunu göstermektedir (İnal 2016).

Bununla birlikte yine tüm numunelerin GCD eğrileri de ikizkenar üçgen şeklindeki şarj ve deşarj karakteristiğine uygun performans sergilemiştir.



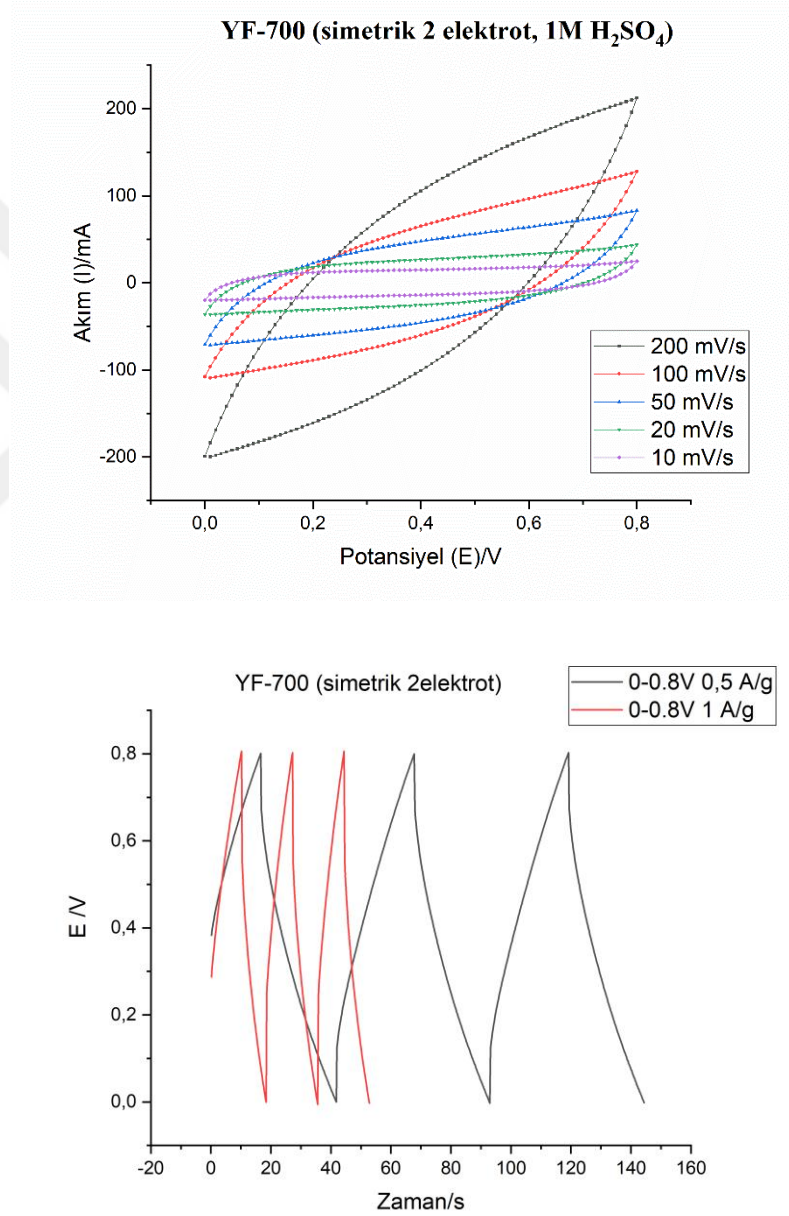
Şekil 4.47 PN-800 numunesine ait CV ve GCD eğrileri



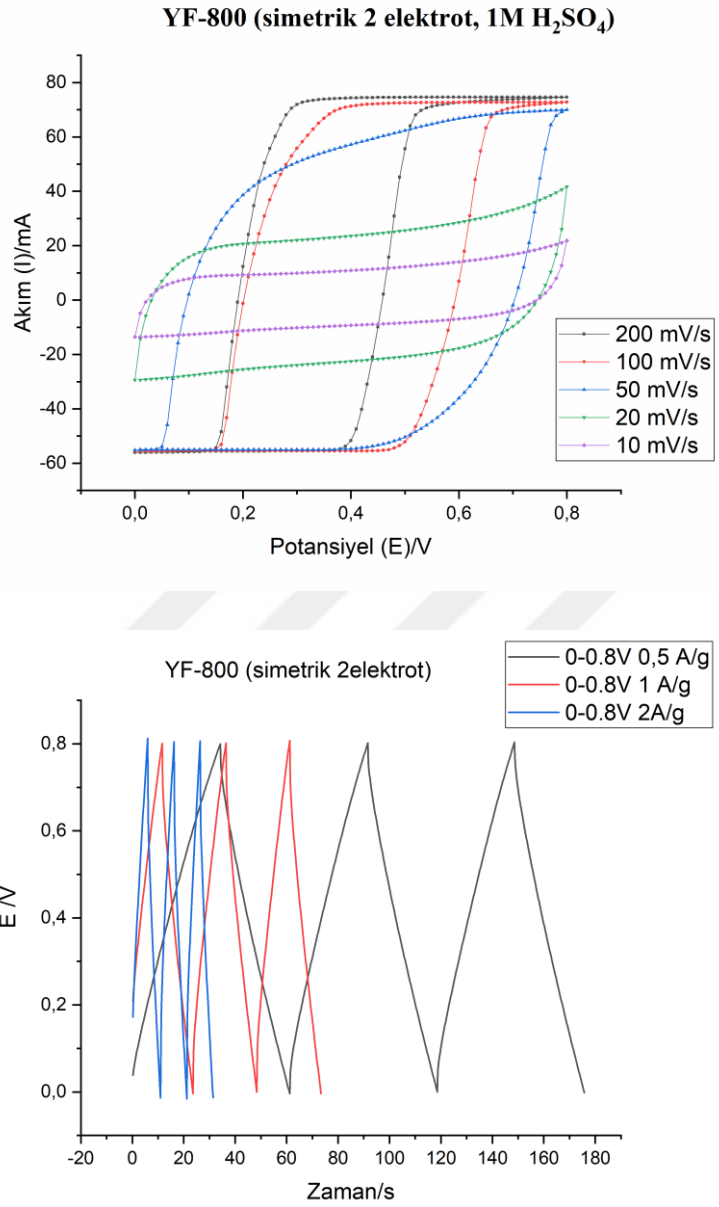
Şekil 4.48 PN-900 numunesine ait CV ve GCD eğrileri

PN serisi içerisinde özellikle PN-800 numunesi iyi bir performans sergileyerek 76,78 F/g özgül kapasitans değeri sunmuştur. Bu durum en iyi yüzey alanı değerine sahip olmasa da %93,82 mikrogözenek hacmi ile kendi serisi içerisindeki en yüksek mikrogözenek miktarına bağlanabilir. Ayrıca XPS analizlerine göre PN-700 ile karşılaştırıldığında yüzeydeki silisyum miktarının daha az, PN-900 ile karşılaştırıldığında hem piridinik-N hem de pirolük-N gruplarına sahip olması PN-800 numunesine avantaj sağlamıştır.

700-800-900 °C sıcaklıkta yer fıstığı kabuğu (YF) aktif karbon numunelerinden hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri eğrileri ve 0,5 A/g, 1 A/g, 2 A/g sabit akım altındaki GCD eğrileri sırayla Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de gösterilmektedir. YF-700 numunesi dışındaki tüm numunelerin CV eğrilerinin, düşük tarama hızlarında dikdörgene yakın davranış sergiledikleri söylenebilir.

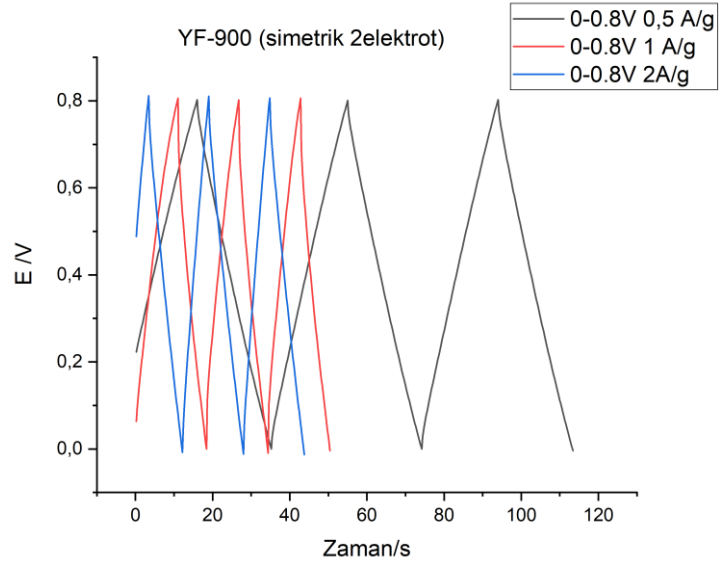
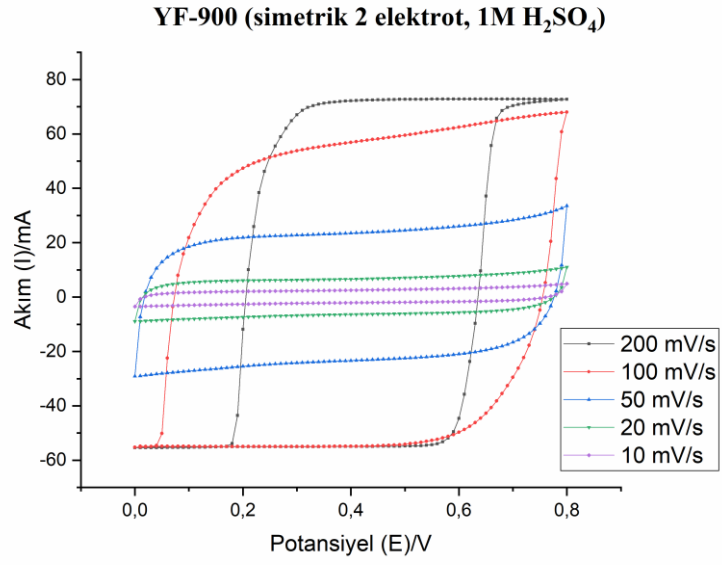


Şekil 4.49 YF-700 numunesine ait CV ve GCD eğrileri



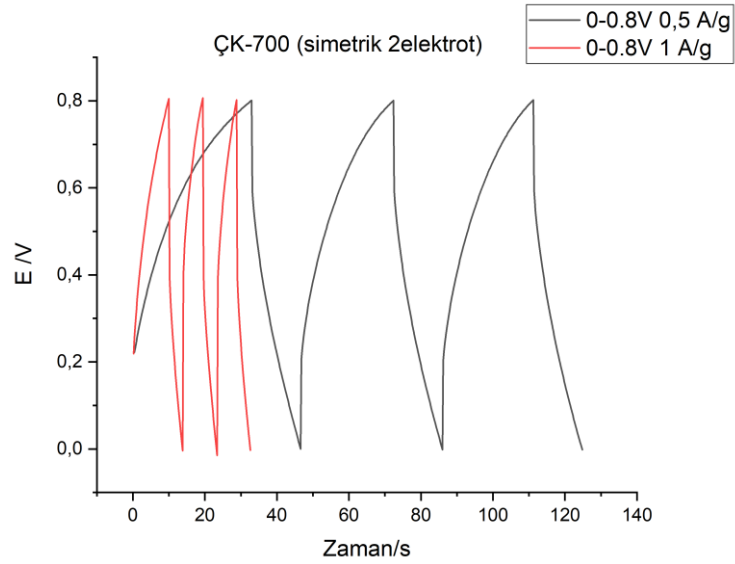
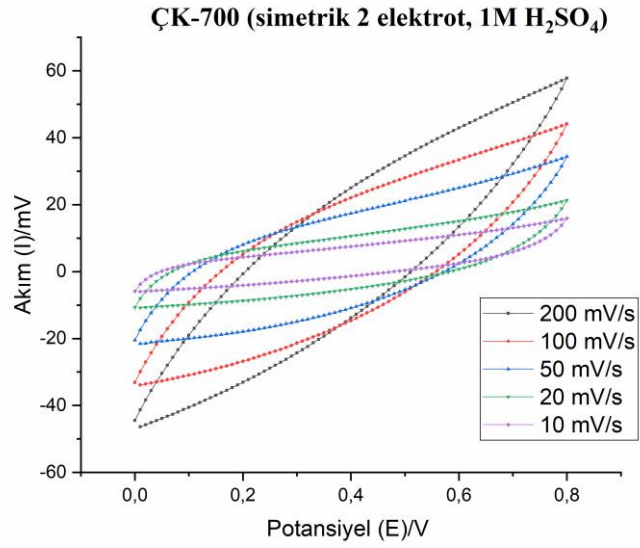
Şekil 4.50 YF-800 numunesine ait CV ve GCD eğrileri

YF-700 dışındaki her iki numunenin de GCD eğrileri ideal kapasitif özellik göstermekte, YF-700'ün GCD eğrisinde belirgin miktarda ani potansiyel düşmesi (IR Drop) gözlenmektedir.



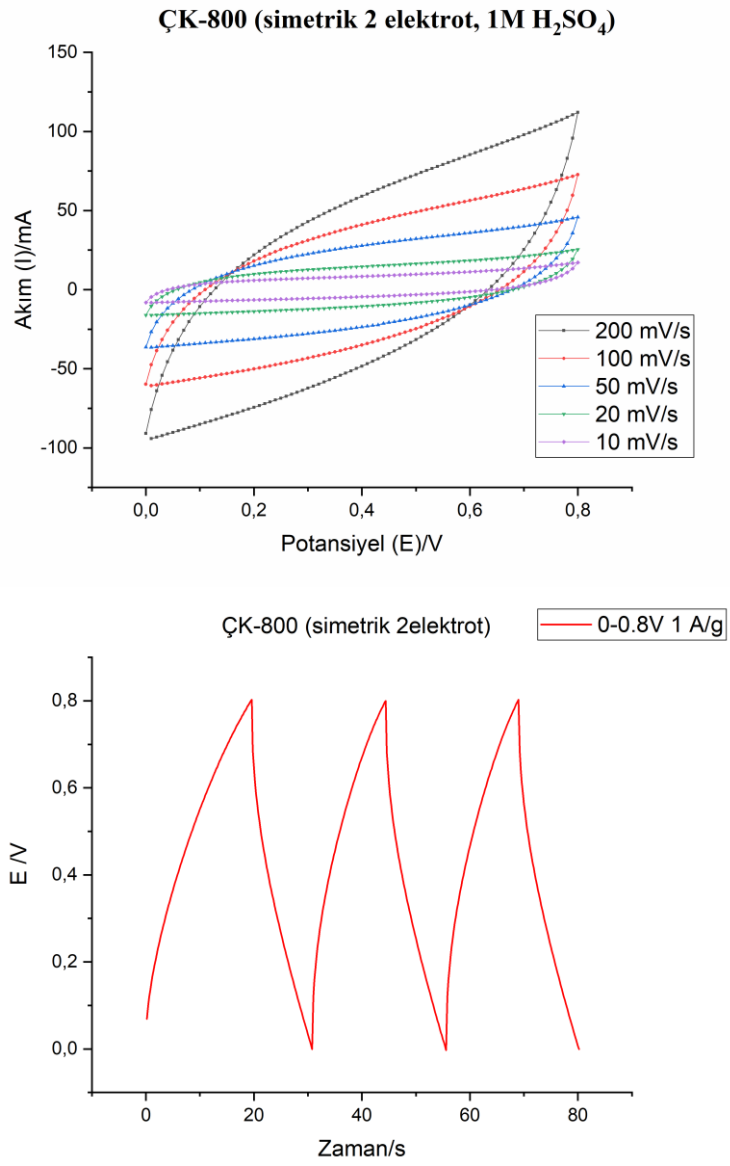
Şekil 4.51 YF-900 numunesine ait CV ve GCD eğrileri

YF-800 ve YF-900 numunelerinde 50 mV/s tarama hızlarında daha yüksek değerlerde ideal dikdörtgen şeklindeki kapasitif karakterin bozulmaya başladığı görülmektedir.

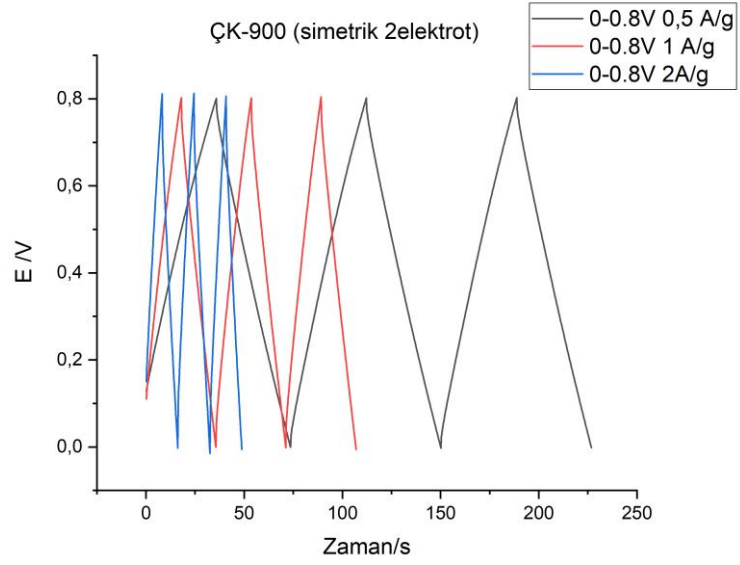
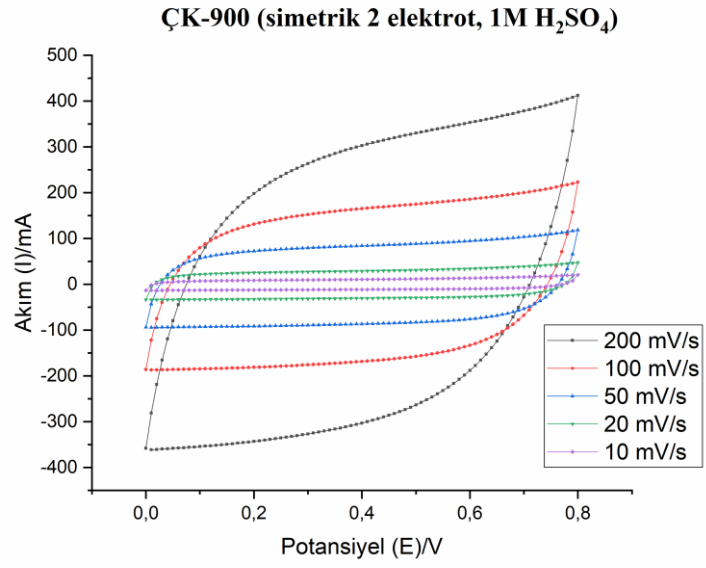


Şekil 4.52 ÇK-700 numunesine ait CV ve GCD eğrileri

ÇK-700 ve ÇK-800 numunelerinin de özellikle GCD eğrilerinden de fark edilebileceği gibi ideal şarj-deşarj özelliği sergilememektedir. Yine IR drop olarak bilinen ani potansiyel düşmeleri gözlenmektedir. Ancak ÇK-900 numunesine ait CV ve GCD eğrilerinden de görülebileceği gibi hem çok yüksek akım yoğunluklarında ideal kapasitif özellik sergilenmiş hem de ikizkenar üçgen şeklinde ideal şarj-deşarj özelliği göstermiştir.



Şekil 4.53 ÇK-800 numunesine ait CV ve GCD eğrileri



Şekil 4.54 ÇK-900 numunesine ait CV ve GCD eğrileri

Sonuç olarak üretilen tüm aktif karbonlara uygulanan GCD testleri sonucunda elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Simetrik süperkapasitör çiftlerinin performans değerleri

Simetrik 2 elektrot (0,5 A/g ve 0-0,8 V)	Özgül Kapasitans (C_s)	Enerji Yoğunluğu (E)
PN-700	27,76 F/g	2,47 Wh/kg
PN-800	76,78 F/g	6,83 Wh/kg
PN-900	59,20 F/g	5,26 Wh/kg
YF-700	73,47 F/g	6,53 Wh/kg
YF-800	71,1 F/g	6,32 Wh/kg
YF-900	49,16 F/g	4,37 Wh/kg
ÇK-700	43,70 F/g	3,88 Wh/kg
ÇK-800	74,26 F/g	6,60 Wh/kg
ÇK-900	104 F/g	9,24 Wh/kg

4.3.1.2 Aktif karbon//Nanokompozit ikililerinin asimetrik hücrede CV ve GCD testleri

Bu kısımda kullanılan anot malzemeleri bir önceki bölümde sağladıkları özgül kapasitans değerleri, ideale yakın kapasitif özellik göstermeleri ve eşdeğer seri direnç değerlerinin düşük olması göz önüne alınarak farklı aktif karbon serilerinden (PN, YF, ÇK) en iyi sonuçları veren numunelerden seçilmiştir. Bu kapsamda PN-800, YF-800 ve ÇK-900 numuneleri asimetrik süperkapasitör uygulamaları için anot aktif malzemesi olarak seçilmiştir. Her bir aktif karbonun, PANI-MnO₂ ve PPy-MnO₂ nanokompozitleri ile ikili hücre kurulumunda asimetrik süperkapasitör denemesi yapılmıştır. Buna ek olarak her bir elektrodun tek elektrot halinde üç elektrotlu sistemde elde edilen değerler ile kapasitansları hesaplanmış ve kararlı bir şekilde çalıştıkları potansiyel aralıkları tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerde bazı ikili süperkapasitör tasarımları beklenenin altında performans sergilerken bazı elektrot çiftlerinde sulu elektrolit çalışma voltaj aralığı olan 1.2 V değeri aşılarak 1.5 V değerine ulaşmak mümkün olmuştur. Aşağıda yer alan Çizelge 4.6’da elektrokimyasal testlerin uygulandığı asimetrik çiftlerin performans değerleri verilmiştir.

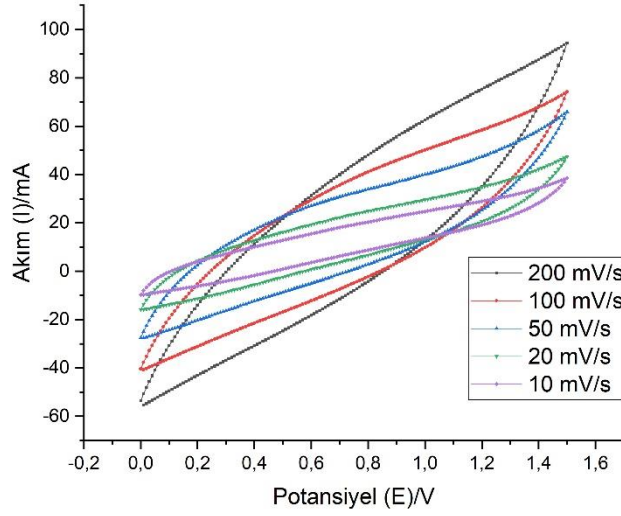
Çizelge 4.6 Asimetrik süperkapasitör çiftlerinin performans değerleri

Asimetrik 2 elektrot	Özgül Kapasitans (C _s)	Enerji Yoğunluğu (E)
PN-800 // PANI-MnO ₂ (0/1,2 V ve 0,5 A/g)	25,18 F/g	5,04 Wh/kg
YF-800 // PANI-MnO ₂ (0/1,5 V ve 0,5 A/g)	34,57 F/g	10,80 Wh/kg
ÇK-900 // PANI-MnO ₂ (0/1,2 V ve 0,5 A/g)	28,04 F/g	5,61 Wh/kg
PN-800 // PPy-MnO ₂ (0/1,5 V ve 0,5 A/g)	56,3 F/g	17,59 Wh/kg
YF-800 // PPy-MnO ₂ (0/1,5 V ve 0,5 A/g)	79,5 F/g	24,84 Wh/kg
ÇK-900 // PPy-MnO ₂ (-0,6/0,6 V ve 0,5 A/g)	141,67 F/g	28,33 Wh/kg

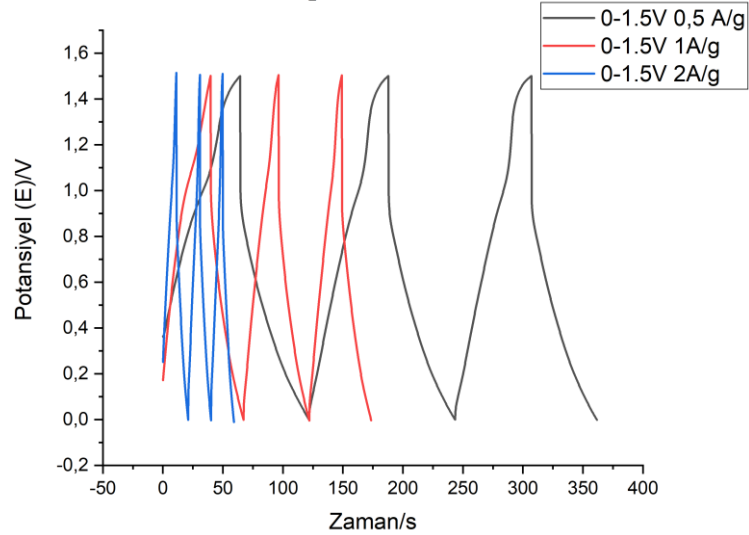
Bu ikili çiftler arasında özellikle polipirol ile hazırlanan mangan dioksit nanokompozitlerinin katot malzemesi olarak yer aldığı asimetrik süperkapasitörlerde iyi kapasitans değerleri elde edilmiş ve mekanik dayanımı yüksek, iyonik direnci düşük asimetrik hücre kurulumları yapılabilmektedir. Diğer iki asimetrik hücre kurulumundan farklı olarak YF-800 // PPy-MnO₂ numunesi CV ve GCD eğrilerinde faradik özellik göstermiştir.

Buna karşın PANI ile hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerde, simetrik süperkapasitörlerde elde edilen kapasitans değerlerinin de altında özgül kapasitanslar elde edilmiştir. Buna rağmen PANI ile hazırlanmış tüm elektrotların 1.5 V sınırını zorlaması sağlanarak potansiyel çalışma aralığı genişletilebilmiştir. PANI ile hazırlanan asimetrik hücreler genel olarak simetrik dikdörtgen yapıdan çıkarak psödokapasitif karakter göstermiştir.

PN-800 // PPy-MnO₂ (asimetrik 2 elektrot, 1M H₂SO₄)

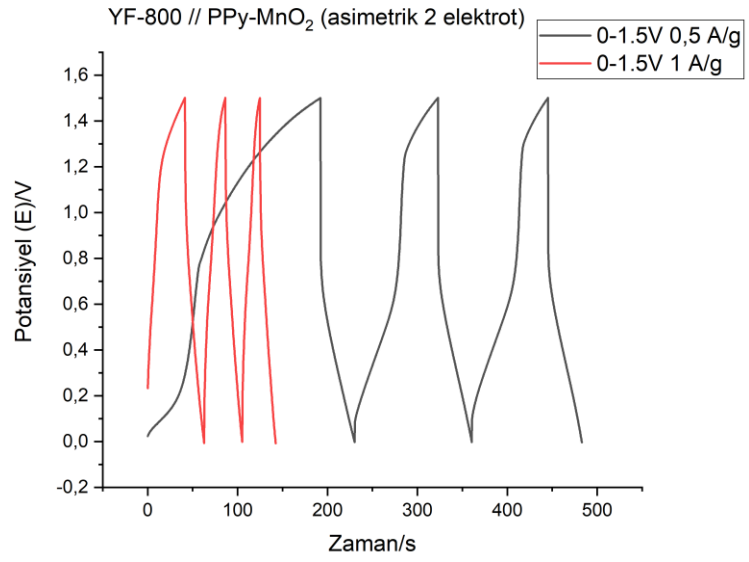
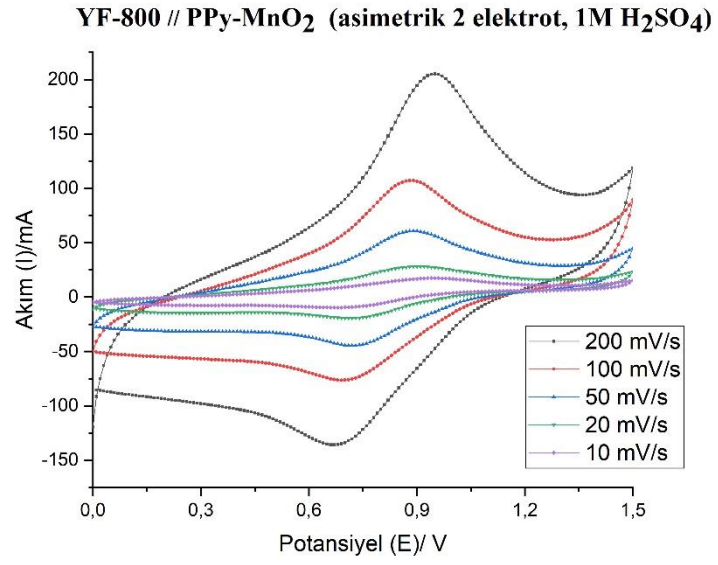


PN-800 // PPy-MnO₂ (asimetrik 2 elektrot)

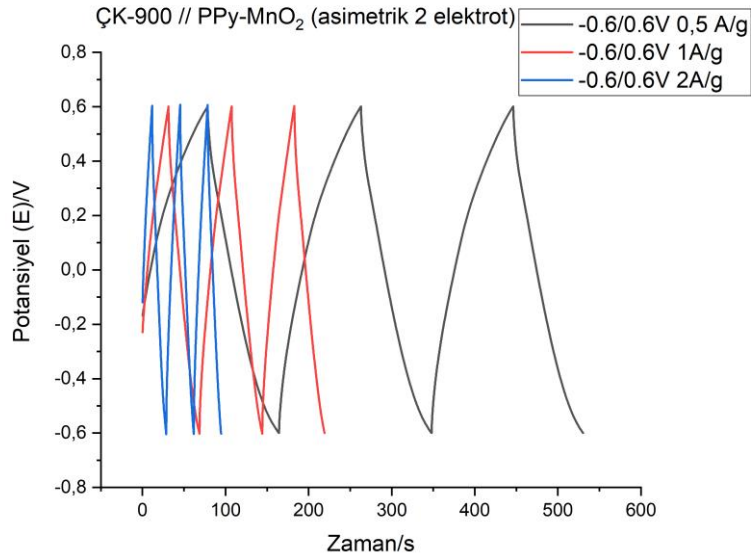
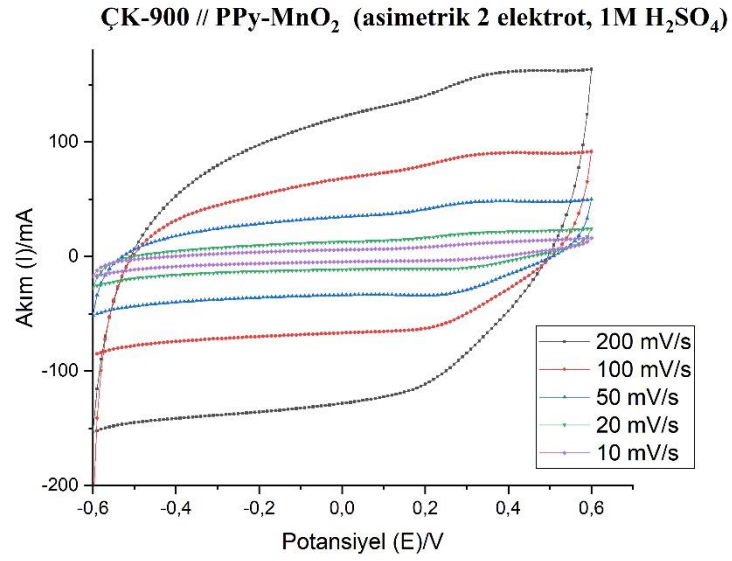


Şekil 4.55 PN-800 // PPy-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri

PN-800 // PPy-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri incelendiğinde asimetrik hücre kurulumunun sağladığı geniş potansiyel aralığı avantajının hemen ortaya çıktığı görülmektedir. Simetrik sitemde tek başına aktif karbonlarla hazırlanmış bir süperkapasitör ile 0,8 V aralığı aşılamazken asimetrik hücre kurulumunda 1,5 V potansiyele kadar çıkılmıştır. YF-800 // PPy-MnO₂ numunesinde ise CV ve GCD eğrileri daha baskın olarak faradik özellik sergilenmektedir.

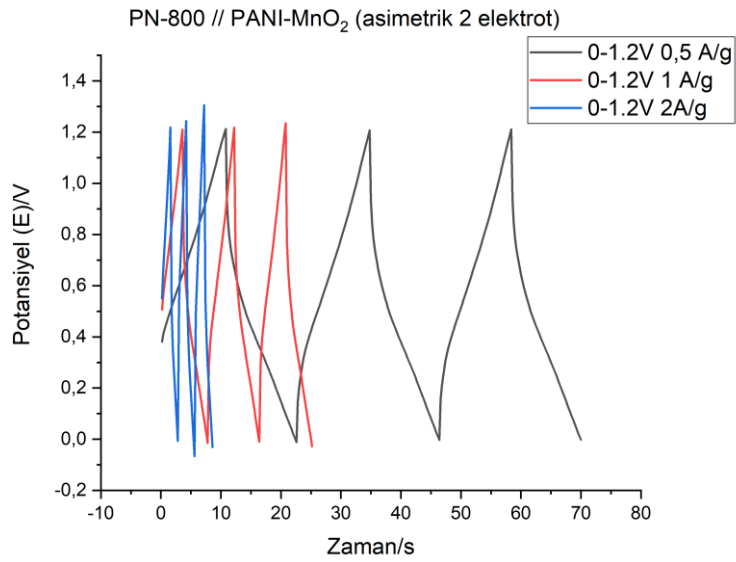
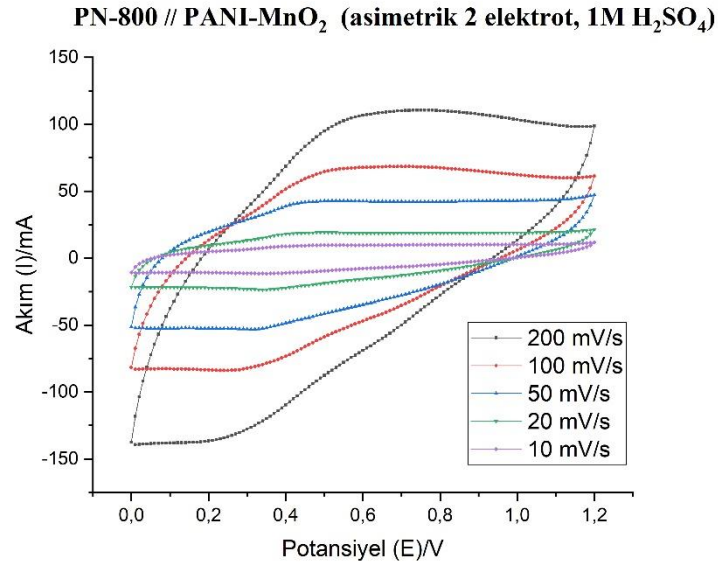


Şekil 4.56 YF-800 // PPy-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri



Şekil 4.57 ÇK-900 // PPy-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri

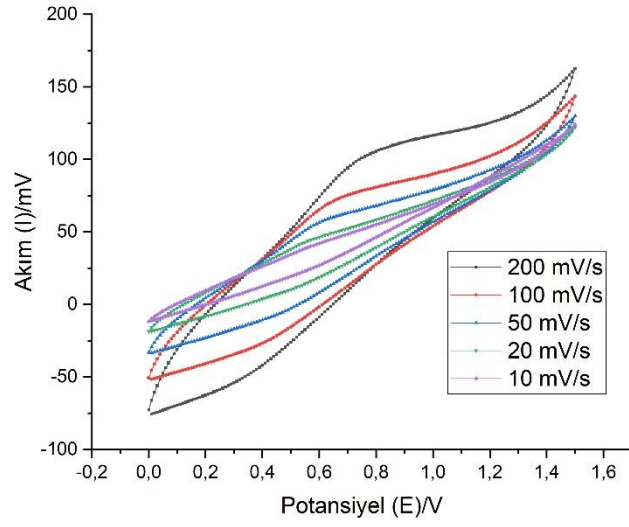
ÇK-900 // PPy-MnO₂ numunesinde pozitif potansiyel ölçeğinde 0,6 V sınırı aşıldığında hücrede bozulmalar başladığından negatif potansiyele inilerek -0,6/0,6 voltaj aralığından toplam 1.2 V'luk bir çalışma potansiyel aralığı elde edilmiştir. Çok belirgin olmasa da CV eğrisinde psödokapasitif etki gözlenmektedir.



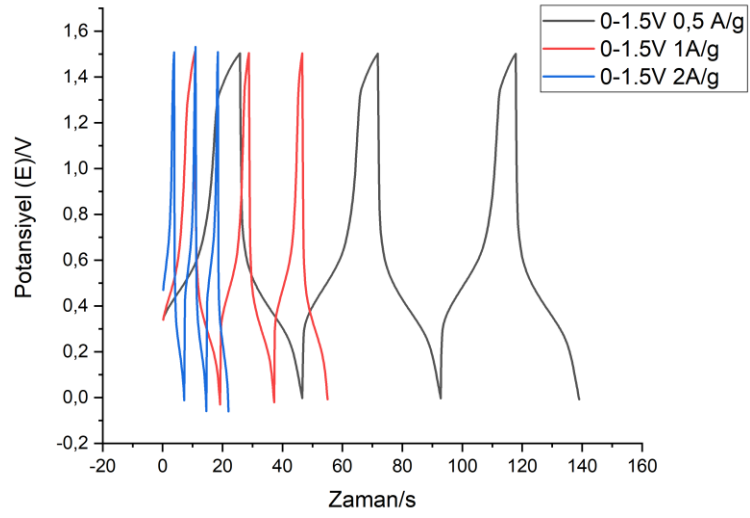
Şekil 4.58 PN-800 // PANI-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri

Şekil 4.58’de yer alan PN-800 // PANI-MnO₂ ve Şekil 4.60’da yer alan ÇK-900 // PANI-MnO₂ numunelerinde PANI-MnO₂ elektrottan kaynaklanan psödokapasitif etki belirgin bir şekilde görülmekte ve EDLC’in karakteristik özelliği olan dikdörtgen CV eğrisini vermediği gözlenmektedir. Benzer şekilde GCD eğrisi de lineer potansiyel değişiminden sapmaktadır.

YF800 // PANI-MnO₂ (asimetrik 2 elektrot, 1 M H₂SO₄)

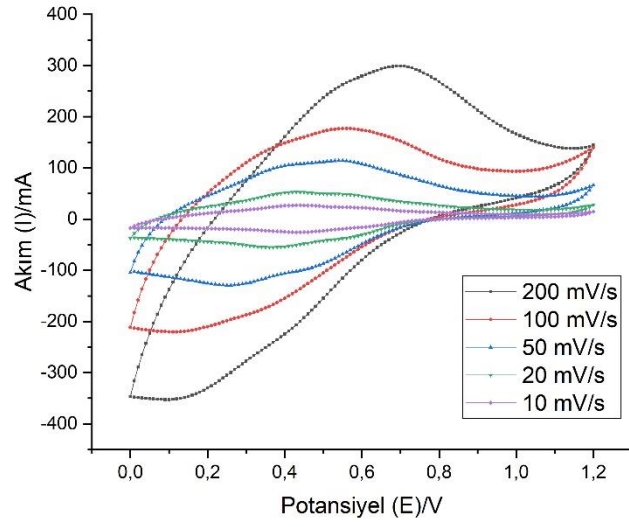


YF-800 // PANI-MnO₂ (asimetrik 2 elektrot)

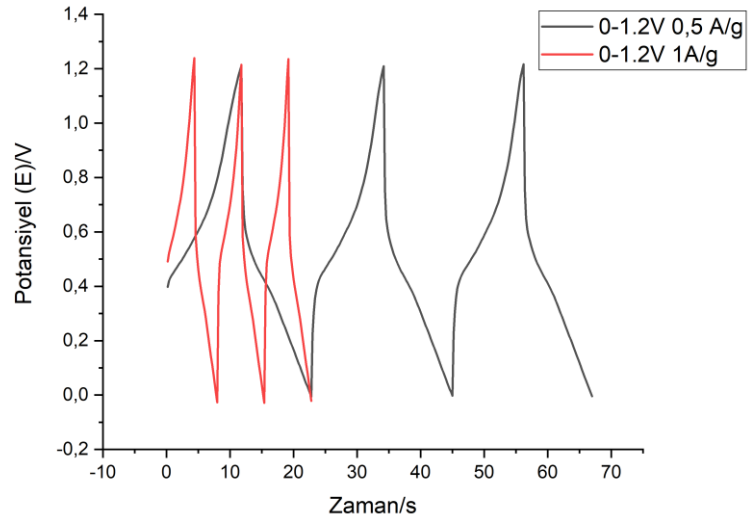


Şekil 4.59 YF-800 // PANI-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri

ÇK-900 // PANI-MnO₂ (asimetrik 2 elektrot, 1M H₂SO₄)



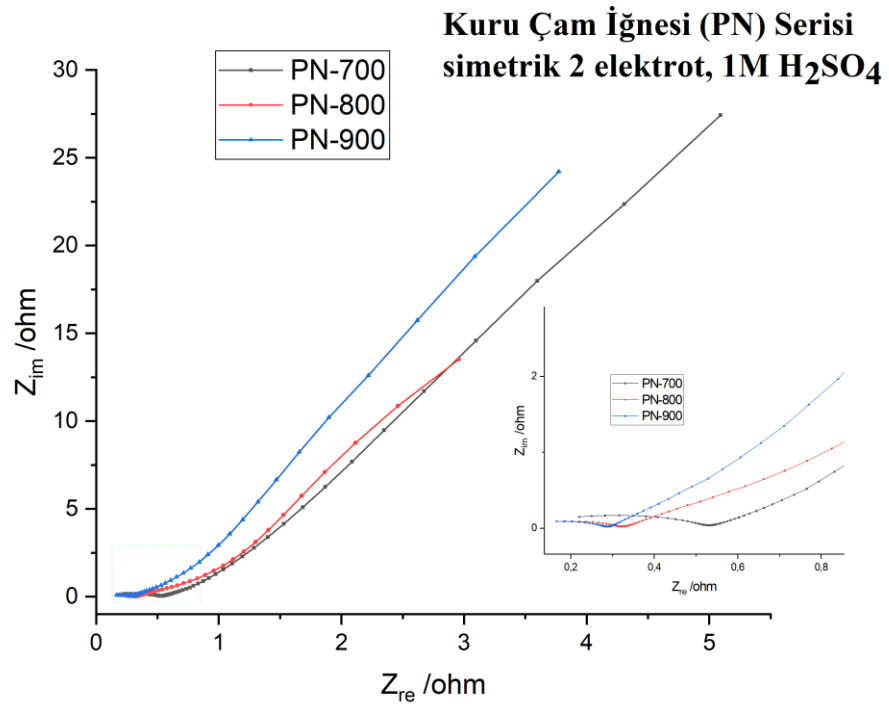
ÇK-900 // PANI-MnO₂ (asimetrik 2 elektrot)



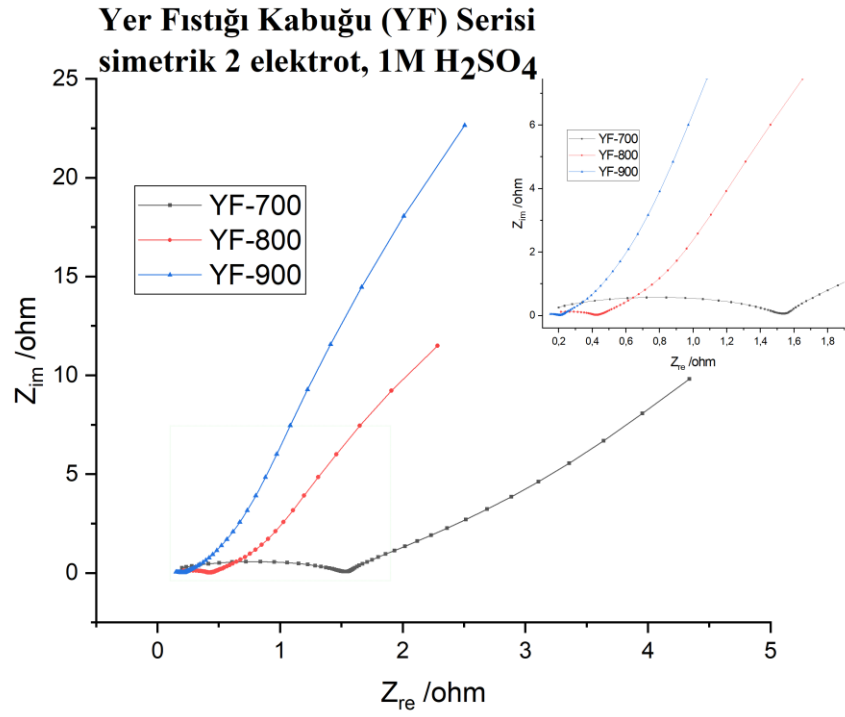
Şekil 4.60 ÇK-900 // PANI-MnO₂ numunesine ait CV ve GCD eğrileri

4.3.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları

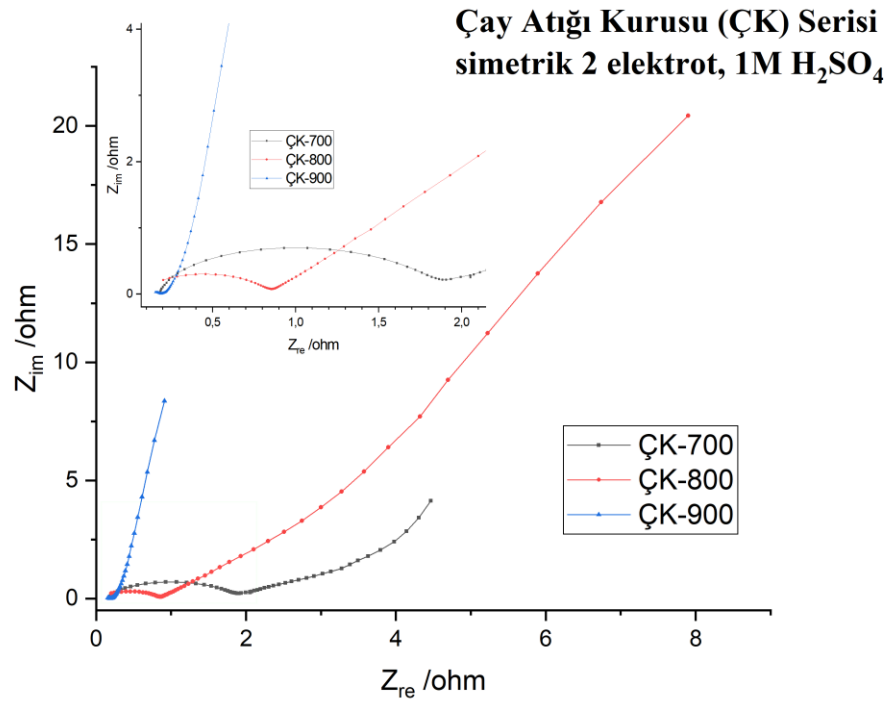
EIS testleri iki elektrot kurulumu ile hazırlanan tüm süperkapasitörlere uygulanmıştır. Elde edilen veriler Nyquist diyagramları ile verilmiştir. Bütün aktif karbon numuneleri ile elde edilen EIS eğrilerinin, tipik süperkapasitif empedans davranışı sergilediği Nyquist diyagramlarından görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde, yarım dairenin empedansın reel eksenini kestiği nokta kapasitörün ESR (eşdeğer seri direnç) değerini vermektedir. ESR; elektrolit direnci, aktif malzemenin direnci ve aktif malzeme/akım toplayıcı arasındaki temas dirençlerinin toplamından oluşmaktadır. Yarım dairenin yarıçapının küçük olması elektrot/elektrolit arasındaki temas direncinin küçük olduğunu, diğer bir deyişle elektrot iletkenliğin yüksek olduğunu göstermektedir. Düşük frekans bölgesindeki doğrunun reel eksene dik 90° 'lık bir açı ile yükselmesi mükemmel kapasitif davranışı kanıtlar ve aktif karbonun iyonik direncinin düşük olduğunu gösterir.



Şekil 4.61 PN Serisinin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması



Şekil 4.62 YF Serisinin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması

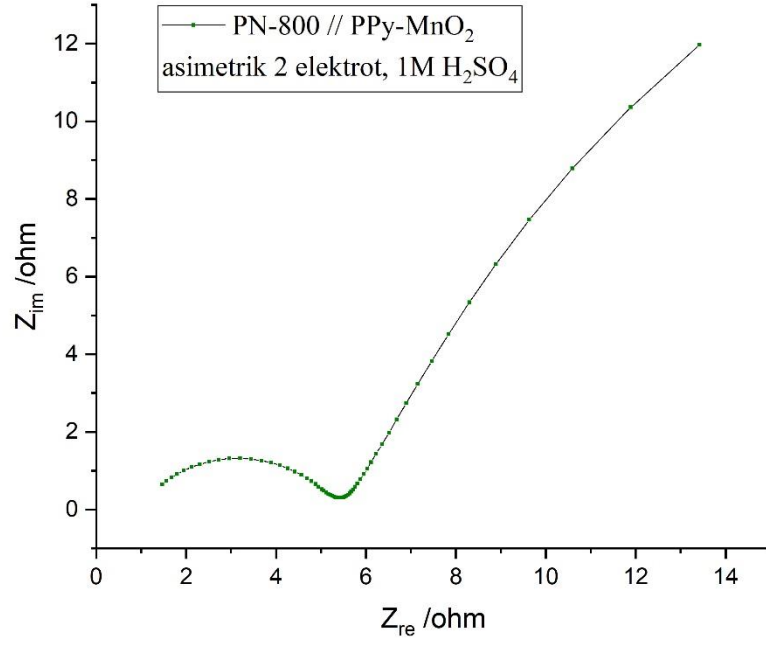


Şekil 4.63 ÇK Serisinin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması

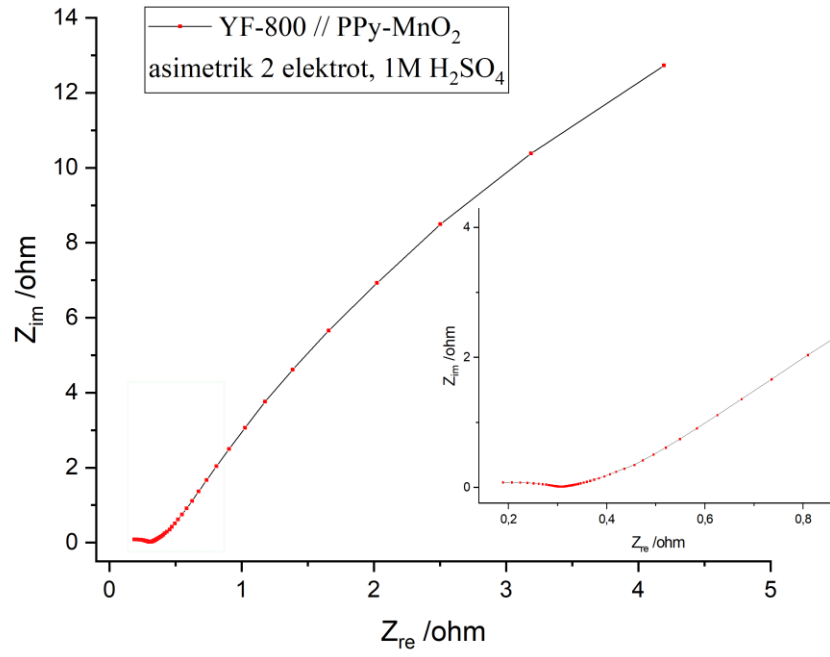
Şekil 4.61’de PN serisinden 3 numunenin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması yapılmaktadır. Bu Nyquist diyagramlarında aktivasyon sıcaklıklarının artmasıyla birlikte aktif karbonların ESR değerlerinin düştüğü görülmektedir. Özellikle PN-700 numunesi yüksek ESR değeri ile diğer 2 numuneden ayrılmaktadır. Bu üçlü grup içerisinde yarı daire çapının diğerlerine göre daha küçük olması nedeniyle en yüksek elektriksel iletkenliği PN-900 simetrik süperkapasitörü vermektedir.

Şekil 4.62’de ise YF serisinden 3 numunenin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması yapılmaktadır. Bu Nyquist diyagramlarında da PN serisinde olduğu gibi aktivasyon sıcaklıklarının artmasıyla birlikte elde edilen aktif karbonların ESR değerlerinin düştüğü görülmektedir. Yine en düşük sıcaklıkta aktivasyon yapılmış YF-700 numunesinin yüksek ESR değeri ile diğer 2 numuneden ayrıldığı görülmektedir.

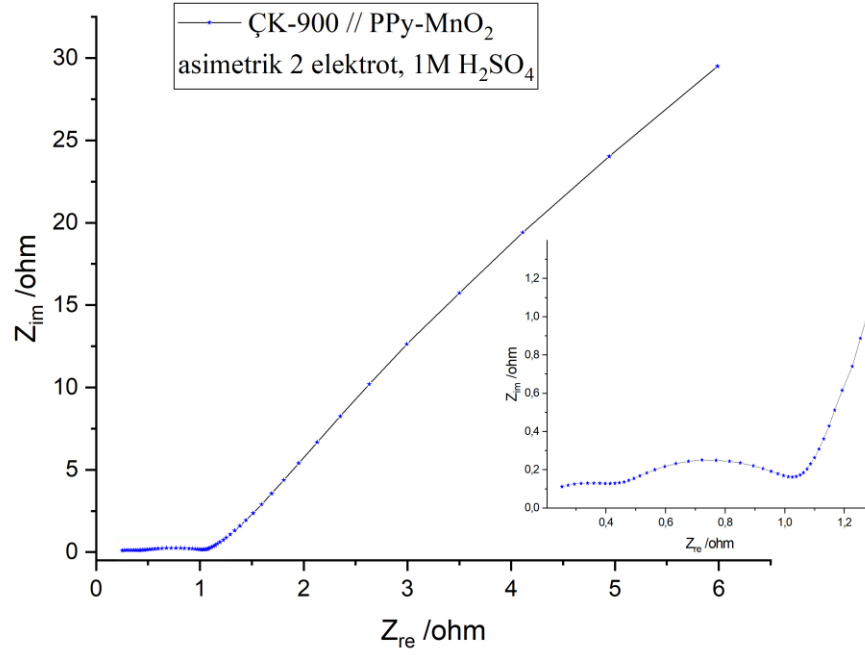
Şekil 4.63’de de ÇK serisinden 3 numunenin simetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrilerinin karşılaştırması yapılmaktadır. Yine bu Nyquist diyagramlarında da aktivasyon sıcaklıklarının artmasıyla birlikte elde edilen aktif karbonların ESR değerlerinin düştüğü görülmektedir. Özellikle ÇK-900 numunesi oldukça düşük yarı daire çapı ve düşük frekans bölgesinde gösterdiği dik açığa yakın warburg empedansı ile ideal bir empedans eğrisi çizmiştir. Bu sonuç 900 °C’de elde edilen ÇK aktif karbonlarının iyonik dirençlerinin düşük olduğunu simetrik hücre kurulumunda elde edilen 104 F/g’lık özgül kapasitans değeri ile destekler niteliktedir.



Şekil 4.64 PN-800 // PPy-MnO₂ asimetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi

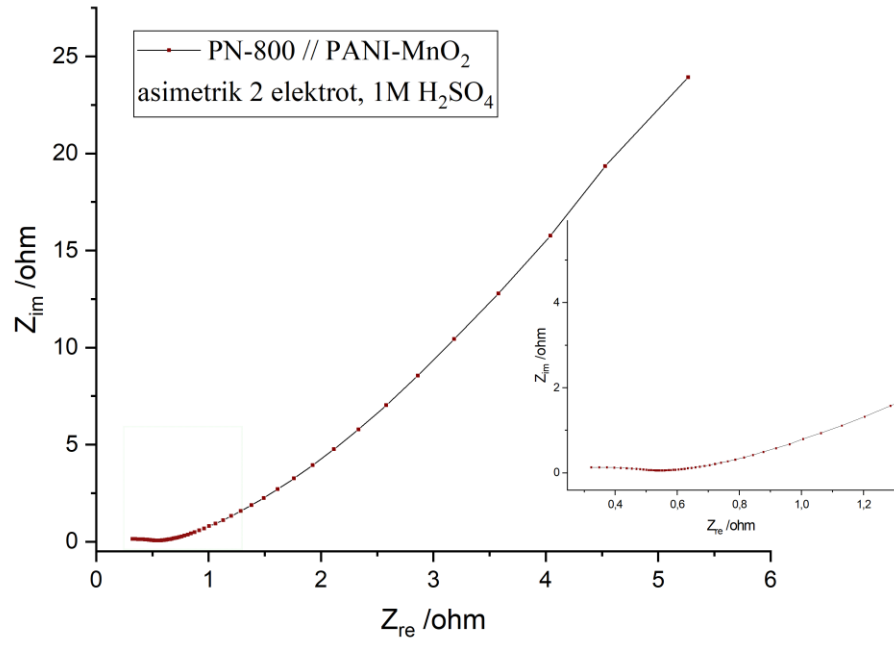


Şekil 4.65 YF-800 // PPy-MnO₂ asimetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi

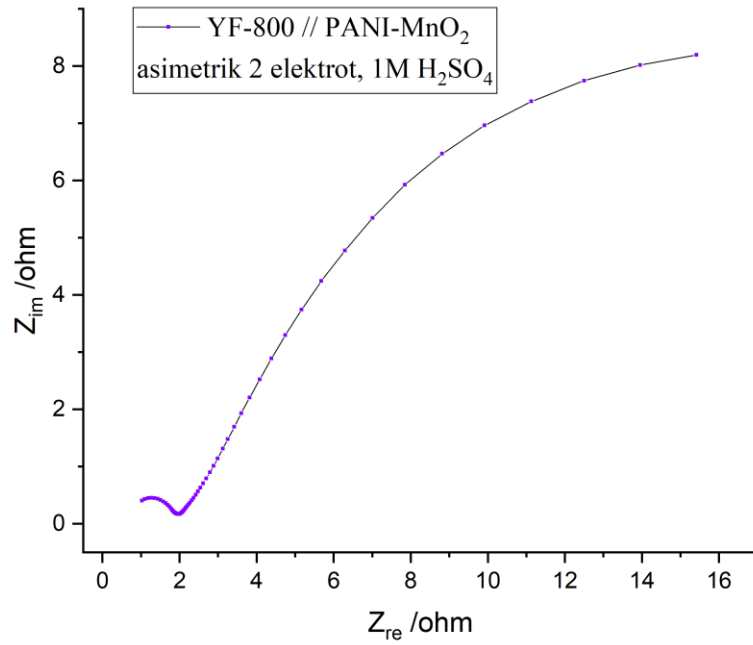


Şekil 4.66 ÇK-900 // PPy-MnO₂ asimetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi

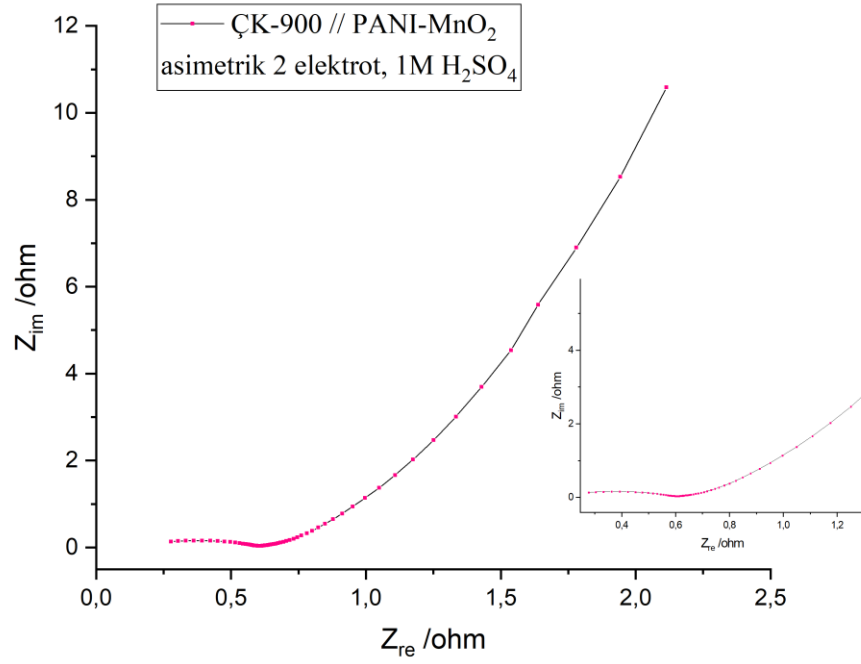
PPy-MnO₂ ile hazırlanmış asimetrik süperkapasitörlerin EIS eğrileri Şekil 4.64, Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da gösterilmektedir. Bu Nyquist diyagramlarında PN-800 // PPy-MnO₂ asimetrik süperkapasitörünün en yüksek ESR değerine sahip olduğu ve elektrot iletkenliğinin diğer 2 farklı PPy grubu süperkapasitörden daha az olduğu görülmektedir. Bununla birlikte ÇK-900 // PPy-MnO₂ numunesinin Nyquist diyagramında iki ayrı yarı daire görülmüştür. Bu durum en az 3 farklı direnç bileşeninin devre kurulumunda olduğunu gösterir (Choi vd. 2020). Bu üçlü grup içerisinde yarı daire çapının diğerlerine göre daha küçük olması nedeniyle en yüksek elektriksel iletkenliği YF-800 // PPy-MnO₂ asimetrik süperkapasitörü vermektedir.



Şekil 4.67 PN-800 // PANI-MnO₂ asimetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi



Şekil 4.68 YF-800 // PANI-MnO₂ asimetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi



Şekil 4.69 ÇK-900 // PANI-MnO₂ asimetrik 2 elektrot kurulumunda EIS eğrisi

PANI-MnO₂ ile hazırlanmış asimetrik süperkapasitörlerin EIS eğrileri Şekil 4.67, Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da gösterilmektedir. Bu Nyquist diyagramlarında YF-800 // PANI-MnO₂ asimetrik süperkapasitörünün en yüksek ESR değerine sahip olduğu ve elektrot iletkenliğinin diğer 2 farklı PANI grubu süperkapasitörden daha az olduğu görülmektedir. Bu grup içerisinde yarı daire çapının diğerlerine göre daha küçük olması nedeniyle en yüksek elektriksel iletkenliği ÇK-900 // PANI-MnO₂ asimetrik süperkapasitörü vermektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışması kapsamında herhangi bir ticari değeri bulunmayan atık biyokütlelerden, farklı sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon yoluyla gözenekliliği kontrol edilebilir aktif karbonlar sentezlenmiştir. Aktif karbon hammaddesi olarak tercih edilen atık biyokütlelerin tamamı simetrik EDLC süperkapasitör uygulamalarında daha önceki yıllarda kullanılmış olmalarına rağmen, asimetrik süperkapasitör uygulamalarında denenmemiş karbon malzeme kaynaklarıdır. Özellikle her bir biyokütlenin kendine özgü yüzey morfolojisi ve lignoselülozik yapısı, farklı sıcaklıklarda ısıtma ve aktivasyona maruz kalan katı malzemeler üzerinde farklı etkilere neden olmaktadır. Yüzey alanı ve gözenek boyutunda meydana gelebilecek değişimlerin yanında, yüzeydeki fonksiyonel grupları da değiştirerek süperkapasitör performansını etkileyebilecek elektrot ıslanabilirliği (wettability) gibi özelliklerin gelişmesini de sağlamaktadır. Bu kapsamda ideal özelliklere sahip aktif karbon numuneleri geliştirebilmek amacıyla KOH ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde işlem sıcaklığının değişiminin üretilen aktif karbonun elektrokimyasal özelliklerine olan etkisinin araştırılması bu tez çalışmasının en temel amaçlarından biridir.

Tez çalışmasının ilk aşamasını oluşturması planlanan aktif karbon malzemelerin üretimi, gerek düşük verim nedeniyle gerekse de deney sayısının fazlalığı sebebiyle laboratuvar ölçeğindeki deney sistemlerinin bir aşamadan sonra yetersiz kalmasına sebep olmuştur. Buna ek olarak oldukça korozyon bir aktivasyon aracı olan potasyum hidroksit (KOH) yüksek sıcaklıklarda kuvars reaktöre zarar vermesi nedeniyle aktif karbon üretimi tez çalışmaları devam ederken kimi zaman durma noktasına gelmiştir. Dolayısı ile elektrokimyasal testlere ve diğer analizlere yetecek kadar maddenin sentezlenebilmesi amacıyla 9 farklı numune olacak şekilde aktif karbon üretimi tez çalışması boyunca durmaksızın devam etmiştir. Bu süreç boyunca kullanılan KOH miktarı, inert gaz akış hızı, ısıtma hızı gibi parametrelerin optimizasyonu için de ilave çok sayıda aktivasyon deneyi yapılmıştır.

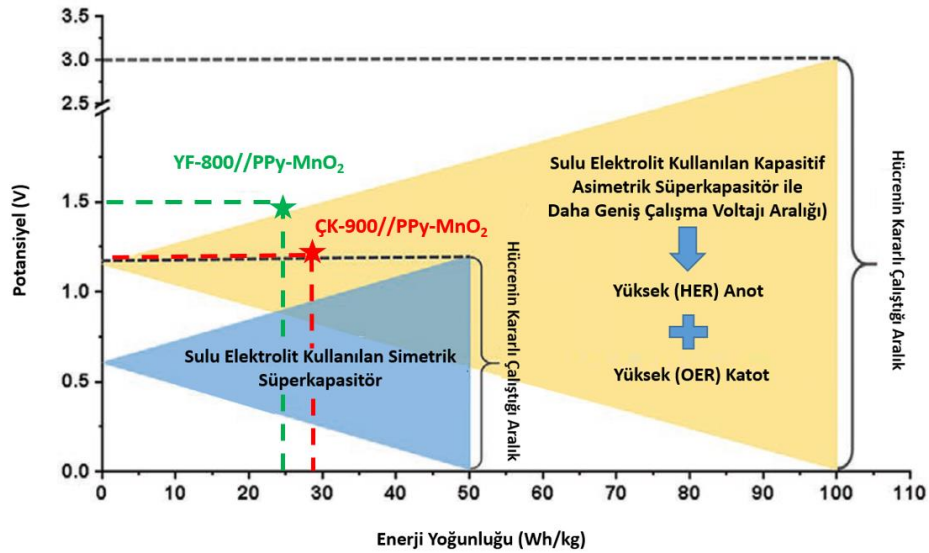
Çalışmanın ikinci aşamasında aktif karbon numunelerinin elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirilebilmesi için toz haldeki malzemelerin seçilen akım toplayıcıya homojen ve

istenen kalınlıkta kaplanması amacıyla birçok deneme yapılmış ve istenen mekanik dayanımın sağlanması oldukça uzun srmştir. A 304 tipi paslanmaz çeliklerin ucuz ve iletkenliği yeterince iyi bir akım toplayıcı adayı olması nedeniyle tez çalışması boyunca bu malzemeden vazgeçilmemiştir. Böylece paslanmaz elik yüzeyine aktif karbon numunelerinin en iyi şekilde tutunabilmesi için farklı derişimlerde bulamaç karışımlar (slurry) hazırlanmış ve bağlayıcı miktarı, kurutma sıcaklığı, çözücü miktarı gibi birçok parametre değiştirilerek denenmiştir. Eř zamanlı olarak PANI-MnO₂ ve PPy-MnO₂ nanokompozitlerinin in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmesi çalışmaları da devam ettirilmiştir. Bu aşamada sentez için birçok farklı reçete denenmiş ve istenilen özelliklere sahip nanokompozitler elde edilene kadar sentez koşulları değiştirilmiştir. Bu aşamada nanoçiçek/nanoküre yapılı MnO₂ nanoparçacıkları başarıyla sentezlenmiş ve 2 farklı iletken polimer ile kaplanmıştır. Elde edilen birnesit türü MnO₂ nanoparçacıklarının XRD analiz sonuçları ile PANI ve PPy ile hazırlanan nanokompozitlerinin SEM, TEM, FTIR analizleri de bu ikili kompozitlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

Aktif karbon numunelerinin karakterize edilmesi amacıyla farklı birçok analiz yöntemi bir arada kullanılmıştır. Aktif karbon numuneleri arasında 1954 m²g⁻¹ geniş yüzey alanı ile YF-900 kodlu aktif karbon dikkat çekse de ona en yakın yüzey alanı değerine sahip YF-800 kodlu numune yüksek mikrogözenek hacim yüzdesi ile YF serisi içerisinde ne çıkmıştır. Benzer bir durum K-900 ve K-800 numuneleri arasında da grlmştir. Yüzey alanı daha büyük olmasına rağmen K-900 numunesi K-800 numunesinden çok daha iyi süperkapasitif özellik göstermiştir. BET yüzey alanı analizlerine ek olarak SEM analizleri ile gözenekliliğin derecesi ve oluşan yüzey morfolojisi incelenmiş, XPS analizi ile yüzey fonksiyonlu grupların durumuna bakılmıştır. Özellikle N ve O heteroatomlarının varlığının aktif karbonların elektrokimyasal performansları üzerindeki etkisinin anlaşılabilmesi için karbona ek olarak N ve O için kısmi tarama yapılmıştır. Aktif karbonların karakterizasyonları yüzey alanı ve gözeneklilik dışında yapıda bulunan farklı heteroatom varlığının, malzemenin ıslanabilirliğini artırarak süperkapasitör performansına doğrudan etki ettiğini göstermektedir.

Aktif karbonlarla hazırlanan ve asidik sulu elektrolit (1M H₂SO₄) ile 0-0.8 V potansiyel değerlerini aşamayan simetrik K-900 içeren sperkapasitrlerle en fazla 104 F/g özgül

kapasitans elde edilmiştir. Buna karşın tez çalışması kapsamında hazırlanan asimetrik ikili çiftlerle, kullanılan iletken polimer-metal oksit nanokompozitlerinin psödokapasitif etkisi ve aktif karbona göre sahip olduğu farklı voltaj aralıklarından faydalanılarak çalışma voltaj aralığı 1,2 V ve 1,5 V seviyelerine kadar çıkarılmıştır. Özellikle geliştirilen ÇK-900 // PPy-MnO₂ asimetrik süperkapasitörü 1,2 V potansiyel aralığı ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda 141,67 F/g kapasitans ve 28,33 Wh/kg enerji yoğunluğu değerlerine ulaşmayı başarmıştır. Benzer şekilde YF-800 // PPy-MnO₂ 1,5 V potansiyel aralığı ve 0,5 A/g akım yoğunluğunda 79,5 F/g kapasitans ve 24,84 Wh/kg enerji yoğunluğu değerlerine ulaşmayı başarmıştır. Dolayısı ile kapasitans değerleri ve güç yoğunluğundan ödün vermeden çalışma voltaj aralığı arttırılarak süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarının arttırılmıştır. Bu tez çalışması, farklı aktivasyon sıcaklıklarında üretilmiş ve gözeneklilikleri kontrol edilebilir aktif karbonların asimetrik süperkapasitör uygulamaları için grafen, karbon nanotüp ve karbür gibi karbon yapılarla yarışabilecek iyi bir anot malzemesi olabilmesine iyi bir örnek olmuştur.



Şekil 5.1 Tez çalışması kapsamında hazırlanan en iyi performansa sahip asimetrik süperkapasitörlerin çalışma voltaj aralıklarında sağlanan gelişme

KAYNAKLAR

- Anonim. 2020. TÜBA-Enerji Depolama Teknolojileri Raporu. Web sitesi: <https://www.tuba.gov.tr/files/yayinlar/raporlar/T%C3%9CBA-Enerji%20Depolama%20Teknolojileri%20Raporu.pdf>. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Anonymous. y.y. Gas Adsorption Theory Poster. Web sitesi: https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Anonymous. 2014. NTSB Incident Report - Auxiliary Power Unit Battery Fire Japan Airlines Boeing 787-8, Boston, MA 07.01.2013. Web sitesi: <https://www.ntsb.gov/investigations/accidentreports/reports/air1401.pdf>. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Anonymous. 2016. Web sitesi: https://www.caiso.com/documents/flexibleresourceshelprenewables_fastfacts.pdf. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Anonymous. 2020. NTSB Safety Report - Safety Risks to Emergency Responders from Lithium-Ion Battery Fires in Electric Vehicles. Web sitesi: <https://www.ntsb.gov/safety/safety-studies/Documents/SR2001.pdf>. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Anonymous. 2022a. Voltstorage White Paper: How On-Shore Wind and Solar Parks Can Provide Base Load Power with Long Duration Batteries. Web sitesi: https://voltstorage.com/wp-content/uploads/VoltStorage_Whitepaper_WindSolar-OnShore.pdf. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Anonymous. 2022b. World Energy Outlook 2022. Web sitesi: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>. Erişim tarihi: 20.12.2022
- Asaithambi, S., Sakthivel, P., Karuppaiah, M., Yuvakkumar, R., Balamurugan, K., Ahamad, T., Khan, M. A. M., Ramalingam, G., Mohammed, M. K. A. and Ravi, G. 2021. Preparation of Fe-SnO₂@CeO₂ nanocomposite electrode for asymmetric supercapacitor device performance analysis. *Journal of Energy Storage*, 36, 102402.
- Baig, M. M., Gul, I. H., Baig, S. M. and Shahzad, F. 2022. 2D MXenes: Synthesis, properties, and electrochemical energy storage for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 904, 115920.
- Bi, Z., Kong, Q., Cao, Y., Sun, G., Su, F., Wei, X., Li, X., Ahmad, A., Xie, L. and Chen, C.-M. 2019. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(27); 16028-16045.
- Cao, J., Wang, Y., Zhou, Y., Ouyang, J.-H., Jia, D. and Guo, L. 2013. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, 201-206.
- Chen, H. and He, J. 2008. Facile Synthesis of Monodisperse Manganese Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(45); 17540-17545.

- Chen, Z., Augustyn, V., Wen, J., Zhang, Y., Shen, M., Dunn, B. and Lu, Y. 2011. High-Performance Supercapacitors Based on Intertwined CNT/V₂O₅ Nanowire Nanocomposites. *Advanced Materials*, 23(6), 791-795.
- Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N. and Qin, L.-C. 2011. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(39), 17615-17624.
- Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P. and Taberna, P. L. 2006. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313(5794); 1760-1763.
- Choudhary, N., Li, C., Moore, J., Nagaiah, N., Zhai, L., Jung, Y. and Thomas, J. 2017. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*, 29(21); 1605336.
- Cremonezzi, J. M. d. O., Tiba, D. Y. and Domingues, S. H. 2020. Fast synthesis of δ -MnO₂ for a high-performance supercapacitor electrode. *SN Applied Sciences*, 2(10); 1689.
- Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S. and Béguin, F. 2001. Nanotubular materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 97-98, 822-825.
- Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V. and Beguin, F. 2000. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(15); 2421-2423.
- Gaikar, P. S., Kadu, K. S., Tehare, K. K., Wadhawa, G. C., Mahmood, S. H., & Lambat, T. L. 2022. Recent developments in polypyrrole/manganese oxide-based nanocomposites for thin film electrodes in supercapacitors: a minireview. *Nanoscale Advances*, 4(24); 5245-5252.
- Gökçe, Y., 2014. Biyokütle temelli aktif karbonların yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu, Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. Ankara
- İnal, I., 2016. Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı, Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Ankara
- Hong, X., Deng, C., Wang, X., Dong, W. and Liang, B. 2022. Carbon nanosheets/MnO₂/NiCo₂O₄ ternary composite for supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Storage*, 53, 105086.
- Hong, X., Wang, X., Li, Y., Deng, C. and Liang, B. 2022. Potassium citrate-derived carbon nanosheets/carbon nanotubes/polyaniline ternary composite for supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 403, 139571.
- Huang, J., Wang, K. and Wei, Z. 2010. Conducting polymernanowire arrays with enhanced electrochemical performance. *J. Mater. Chem.*, 20(6); 1117-1121.
- Huang, J., Yuan, K. and Chen, Y. W. 2022. Wide Voltage Aqueous Asymmetric Supercapacitors: Advances, Strategies, and Challenges. *Advanced Functional Materials*, 32(4); 68, Article 2108107.

- Huang, Y., Zeng, Y., Yu, M., Liu, P., Tong, Y., Cheng, F. and Lu, X. 2018. Recent Smart Methods for Achieving High-Energy Asymmetric Supercapacitors. *Small Methods*, 2(2), 1700230.
- Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348); 56-58.
- Karaca 2019. Süperkapasitör enerji depolama uygulamaları için nano-boyutlu metal oksit içeren polipirol esaslı kompozit malzemelerin elektrokimyasal sentezi, Doktora tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı. Ankara
- Kamila, S., Kandasamy, M., Chakraborty, B. and Jena, B. K. 2020. The role of iodine in the enhancement of the supercapacitance properties of HI-treated flexible reduced graphene oxide film: an experimental study with insights from DFT simulations. *New Journal of Chemistry*, 44(4); 1418-1425.
- Kondrat, S., Wu, P., Qiao, R. and Kornyshev, A. A. 2014. Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nature Materials*, 13(4), 387-393.
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., & Simon, P. 2008. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730-2731.
- Leng, C., Sun, K., Li, J. and Jiang, J. 2017. From Dead Pine Needles to O, N Codoped Activated Carbons by a One-Step Carbonization for High Rate Performance Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10474-10482.
- Li, J., Cui, L. and Zhang, X. 2010. Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO₂/PPy composite for electrochemical capacitor. *Applied Surface Science*, 256(13), 4339-4343.
- Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., & Jang, B. Z. 2010. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Letters*, 10(12), 4863-4868.
- Liu, P., Yan, J., Guang, Z., Huang, Y., Li, X. and Huang, W. 2019. Recent advancements of polyaniline-based nanocomposites for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 424, 108-130.
- Liu, X., Wang, J. and Yang, G. 2018. In Situ Growth of the Ni₃V₂O₈@PANI Composite Electrode for Flexible and Transparent Symmetric Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(24); 20688-20695.
- Lyu, L., Seong, K.-D., Ko, D., Choi, J., Lee, C., Hwang, T., Cho, Y., Jin, X., Zhang, W., Pang, H. and Piao, Y. 2019. Recent development of biomass-derived carbons and composites as electrode materials for supercapacitors. *Materials Chemistry Frontiers*, 3(12); 2543-2570.
- Mezgebe, M. M., Xu, K. B., Wei, G., Guang, S. Y. and Xu, H. Y. 2019. Polyaniline wrapped manganese dioxide nanorods: Facile synthesis and as an electrode material for supercapacitors with remarkable electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 794, 634-644.
- Mishra, R. K. and Mohanty, K. 2018. Characterization of non-edible lignocellulosic biomass in terms of their candidacy towards alternative renewable fuels. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8(4); 799-812.

- Mohanadas, D., Azman, N. H. N., Abdullah, J., Endot, N. A. and Sulaiman, Y. 2021. Bifunctional ternary manganese oxide/vanadium oxide/reduced graphene oxide as electrochromic asymmetric supercapacitor. *Ceramics International*, 47(24); 34529-34537.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. and Thirumalai, J. 2019. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123-145.
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. 2011. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 23(37); 4248-4253.
- Niu, C., Sichel, E. K., Hoch, R., Moy, D. and Tennent, H. 1997. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters*, 70(11); 1480-1482.
- Pan, H., Poh, C. K., Feng, Y. P. and Lin, J. 2007. Supercapacitor Electrodes from Tubes-in-Tube Carbon Nanostructures. *Chemistry of Materials*, 19(25); 6120-6125.
- Pershaanaa, M., Bashir, S., Ramesh, S. and Ramesh, K. 2022. Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 50, 104599.
- Qie, L., Chen, W., Xu, H., Xiong, X., Jiang, Y., Zou, F., Hu, X., Xin, Y., Zhang, Z., & Huang, Y. 2013. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 6(8); 2497-2504.
- Qiu, Z., Wang, Y., Bi, X., Zhou, T., Zhou, J., Zhao, J., Miao, Z., Yi, W., Fu, P. and Zhuo, S. 2018. Biochar-based carbons with hierarchical micro-meso-macro porosity for high rate and long cycle life supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 376, 82-90.
- Qu, Q. T., Shi, Y., Tian, S., Chen, Y. H., Wu, Y. P. and Holze, R. 2009. A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor: Activated carbon// NaMnO_2 . *Journal of Power Sources*, 194(2); 1222-1225.
- Ren, X., Fan, H., Ma, J., Wang, C., Zhang, M. and Zhao, N. 2018. Hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ hollow nanocages: Synthesis and application for electrode materials of supercapacitors. *Applied Surface Science*, 441, 194-203.
- Sarikaya, Y. 2017. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, 1151 s., Ankara
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B. and Kaner, R. B. 2018. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*, 118(18); 9233-9280.
- Shao, Y., Wang, H., Zhang, Q. and Li, Y. 2013. High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on 3D porous graphene/ MnO_2 nanorod and graphene/Ag hybrid thin-film electrodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(6); 1245-1251.
- Sharma, R. K., Rastogi, A. C. and Desu, S. B. 2008. Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 53(26); 7690-7695.

- Shi, K. and Zhitomirsky, I. 2015. Asymmetric Supercapacitors Based on Activated-Carbon-Coated Carbon Nanotubes. *ChemElectroChem*, 2(3); 396-403.
- Shi, P., Li, L., Hua, L., Qian, Q., Wang, P., Zhou, J., Sun, G. and Huang, W. 2017. Design of Amorphous Manganese Oxide@Multiwalled Carbon Nanotube Fiber for Robust Solid-State Supercapacitor. *ACS Nano*, 11(1); 444-452.
- Song, X., Wang, H., Li, Z., Du, C. F. and Guo, R. 2022. A Review of MnO₂ Composites Incorporated with Conductive Materials for Energy Storage. *The Chemical Record*.
- Song, Z.-L., Dai, X., Li, M., Teng, H., Song, Z., Xie, D. and Luo, X. 2018. Biodegradable nanoprobe based on MnO₂ nanoflowers and graphene quantum dots for near infrared fluorescence imaging of glutathione in living cells. *Microchimica Acta*, 185(10).
- Sun, X., Gan, M., Ma, L., Wang, H., Zhou, T., Wang, S., Dai, W. and Wang, H. 2015. Fabrication of PANI-coated honeycomb-like MnO₂ nanospheres with enhanced electrochemical performance for energy storage. *Electrochimica Acta*, 180, 977-982.
- Sylla, N. F., Ndiaye, N. M., Ngom, B. D., Momodu, D., Madito, M. J., Mutuma, B. K. and Manyala, N. 2019. Effect of porosity enhancing agents on the electrochemical performance of high-energy ultracapacitor electrodes derived from peanut shell waste. *Scientific Reports*, 9(1); 13673.
- Tiwari, P., Janas, D. and Chandra, R. 2021. Self-standing MoS₂/CNT and MnO₂/CNT one dimensional core shell heterostructures for asymmetric supercapacitor application. *Carbon*, 177, 291-303.
- Wang, F., Xiao, S., Hou, Y., Hu, C., Liu, L. and Wu, Y. 2013. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, 3(32); 13059.
- Wang, J. and Kaskel, S. 2012. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45); 23710-23725.
- Wang, Y., Lai, W., Wang, N., Jiang, Z., Wang, X., Zou, P., Lin, Z., Fan, H. J., Kang, F., Wong, C.-P. and Yang, C. 2017. A reduced graphene oxide/mixed-valence manganese oxide composite electrode for tailorable and surface mountable supercapacitors with high capacitance and super-long life. *Energy & Environmental Science*, 10(4); 941-949.
- Wang, Y. G., Li, H. Q. and Xia, Y. Y. 2006. Ordered Whiskerlike Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance [<https://doi.org/10.1002/adma.200600445>]. *Advanced Materials*, 18(19); 2619-2623.
- Wei, Y., Zheng, M., Luo, W., Dai, B., Ren, J., Ma, M., Li, T. and Ma, Y. 2022. All pseudocapacitive MXene-MnO₂ flexible asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 45, 103715.
- Wu, M.-F., Hsiao, C.-H., Lee, C.-Y. and Tai, N.-H. 2020. Flexible Supercapacitors Prepared Using the Peanut-Shell-Based Carbon. *ACS Omega*, 5(24), 14417-14426.

- Yağlıkçı, S., 2021. Fosil yakıt temelli aktif karbon – karbon nanotüp kompozitlerden süperkapasitör hazırlanması, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Ankara
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z. 2014. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials*, 4(4); 1300816.
- Yiğit, D., 2014. Yeni tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezi, polimerleştirilmesi ve fotovoltaiik ile süperkapasitör uygulamalarının araştırılması, Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Ankara
- Yin, J., Zhang, W., Alhebshi, N. A., Salah, N. and Alshareef, H. N. 2020. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications. *Small Methods*, 4(3); 1900853.
- Yu, M., Wang, Z., Han, Y., Tong, Y., Lu, X., & Yang, S. 2016. Recent progress in the development of anodes for asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(13); 4634-4658.
- Yu, Q., Gong, J., Kong, W., Long, Y., Chen, J., Pu, L., Zhang, H. and Dai, Y. 2022. Preparation of NiAl LDH@Mn₃O₄@Co-MOF ternary composites using MOFs as a framework for high-performance asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 428, 140913.
- Zang, X., Wang, J., Qin, Y., Wang, T., He, C., Shao, Q., Zhu, H. and Cao, N. 2020. Enhancing Capacitance Performance of Ti₃C₂T_x MXene as Electrode Materials of Supercapacitor: From Controlled Preparation to Composite Structure Construction. *Nano-Micro Letters*, 12(1); 77.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z. and Gu, Z. 2008. Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Nano Letters*, 8(9), 2664-2668.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., & Gu, Z. 2008. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications*, 10(7); 1056-1059.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, J., Jiang, J., Li, H., & Zhao, X. S. 2011. A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes. *Energy & Environmental Science*, 4(10), 4009-4015.
- Zhang, S. and Pan, N. (2015). Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6); 1401401.
- Zhao, J. and Burke, A. F. 2021. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. *Journal of Energy Chemistry*, 59, 276-291.
- Zhao, W., Rubio, S. J. B., Dang, Y. and Suib, S. L. 2022. Green Electrochemical Energy Storage Devices Based on Sustainable Manganese Dioxides. *ACS ES&T Engineering*, 2(1); 20-42.

- Zhu, G., Ma, L., Lv, H., Hu, Y., Chen, T., Chen, R., Liang, J., Wang, X., Wang, Y., Yan, C., Tie, Z., Jin, Z. and Liu, J. 2017. Pine needle-derived microporous nitrogen-doped carbon frameworks exhibit high performances in electrocatalytic hydrogen evolution reaction and supercapacitors. *Nanoscale*, 9(3), 1237-1243.
- Zhu, J. and He, J. 2012. Facile Synthesis of Graphene-Wrapped Honeycomb MnO₂ Nanospheres and Their Application in Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3); 1770-1776.
- Zhu, J., Li, W., Li, S., Zhang, J., Zhou, H., Zhang, C., Zhang, J. and Mu, S. 2018. Defective N/S-Codoped 3D Cheese-Like Porous Carbon Nanomaterial toward Efficient Oxygen Reduction and Zn-Air Batteries. *Small*, 14(21); 1800563.
- Zhu, Z.-z., Wang, G.-c., Sun, M.-q., Li, X.-w. and Li, C.-z. 2011. Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 56(3); 1366-1372.