

Mesut KARTA

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MART 2024



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**DOKTORA
TEZİ**

**NAR VE SİYAH HAVUÇ
ATIKLARINDAN KARBON
TEMELLİ MALZEMELERİN
ÜRETİMLERİ VE SÜPERKAPASİTÖR
CİHAZ PERFORMANSLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Mesut KARTA

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

MART 2024





**NAR VE SİYAH HAVUÇ ATIKLARINDAN KARBON TEMELLİ
MALZEMELERİN ÜRETİMLERİ VE SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

Mesut KARTA

DOKTORA TEZİ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MART 2024

Mesut KARTA tarafından hazırlanan “NAR VE SİYAH HAVUÇ ATIKLARINDAN KARBON TEMELLİ MALZEMELERİN ÜRETİMLERİ VE SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Tolga DEPCİ

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

İkinci Danışman: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İnönü Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Katı Hal Fiziği Anabilim Dalı, İnönü Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Suha Orçun MERT

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Şerife Özdemir HACIOĞLU

Mühendislik Temel Bilimleri Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Hüseyin YAĞLI

Enerji Anabilim Dalı, Gaziantep Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 28/03/2024

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ersin BAHÇECİ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ☒ Yükseköğretim Kuruluna gönderilen kopya ile tarafından Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne verilen basılı ve/veya elektronik kopyaların birebir aynı olduğunu,
- ☒ Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ☒ Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ☒ Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- ☒ Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ☒ Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Mesut KARTA

28/03/2024

NAR VE SİYAH HAVUÇ ATIKLARINDAN KARBON TEMELLİ MALZEMELERİN ÜRETİMLERİ VE SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Mesut KARTA

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Mart 2024

ÖZET

Bu tez çalışmasında, nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posası enerji depolama sistemlerinden biri olan süperkapasitörlerde ve sodyum iyon bataryalarda anot malzeme olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır. Tüm atıklar için başlangıç ham örnekler 400-800 °C'de 100 ml/dk N₂ inert ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında silindirik fırında karbonize edilmiş, daha sonra 1/3 ve 1/4 oranında KOH ile emprenye edilmiştir. Sonrasında ise, 100 ml/dk N₂ inert ortamında 800 °C'de aktivasyon işlemi yapılarak aktif karbonlar elde edilmiştir. Diğer taraftan numuneler ev tipi modifiye edilmiş mikrodalga fırında tüm atıklar için başlangıç ham örnekleri 600 ve 700 W gücünde 100 ml/dk N₂ inert ortamında 10 dk boyunca karbonize edilmiş, daha sonra 1/4 oranında KOH ile muamele edilmiştir. Son olarak, 100 ml/dk N₂ inert ortamında 700 W'da 15 dk da aktivasyon işlemi yapılarak aktif karbonlar elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon (AC) numuneleri BET, XRD, FTIR, Raman spektroskopisi, SEM ve elemental analizler ile karakterize edilmiş ve daha sonra süperkapasitör ölçümleri yapılmıştır. BET analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanına sahip numunenin 1195 m²/g olarak silindirik fırında elde edilen nar çekirdeğine ait olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre ise en yüksek karbon oranının %71.34 ile 700 W gücündeki mikrodalga fırında elde edildiği saptanmıştır. XRD, FTIR ve raman analiz sonuçlarının ise elde edilen aktif karbonların yapısal doğasını desteklediği, SEM görüntülerine göre ise tüm aktifleştirilmiş numunelerde başlangıç ham örneklerine göre gözenekli yapıların elde edildiği belirlenmiştir. Karakterizasyon işleminden sonra ise üretilen aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrokimyasal testleri (CV, EIS, GCD) gerçekleştirilmiştir. Buna göre 4 000 çevrim sayısında en yüksek kapasitans değeri 0,1 A/g'da 177 F/g ile siyah havuç posası (AKH64) örneğinde elde edilmiştir. Ayrıca ham örnekler, 200 ve 250 °C'de 2, 3 ve 4 saat sürelerinde hidrotermal karbonizasyon yapılarak hidroçarlar elde edilmiştir. Elde edilen hidroçarlar hard karbon elde edilmek için 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C'de 1 saat boyunca termal işleme tabi tutularak hard karbonlar elde edilmiştir. Elde edilen hard karbon örnekler BET, XRD, FTIR, Raman spektroskopisi, SEM ve elemental analizler ile karakterize edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre ise en yüksek karbon oranının %75,83 olarak nar kabuğunda elde edildiği saptanmıştır. Hard karbon (HC) malzemelerin sodyum iyon bataryalarda anot malzeme olarak kullanılabilirliği karakterizasyon işlemleri ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Karbonizasyon, Aktif Karbon, Hard Karbon, Enerji Depolama, Süperkapasitör

Sayfa Adedi : 133

Danışmanlar : Prof. Dr. Tolga DEPCİ, Doç. Dr. Yunus ÖNAL

PRODUCTION OF CARBON-BASED MATERIALS FROM POMEGRANATE AND
BLACK CARROT WASTES AND INVESTIGATION OF SUPERCAPACITOR
DEVICE PERFORMANCES

(P.h. D. Thesis)

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

March 2024

ABSTRACT

In this thesis study, pomegranate peel, pomegranate seed and black carrot pulp were investigated for use as anode materials in supercapacitors and sodium ion batteries, which are one of the energy storage systems. For all wastes, initial raw samples were carbonized in a cylindrical oven at 400-800 °C at a heating rate of 10 °C/min in a 100 ml/min N₂ inert environment and then impregnated with 1/3 and 1/4 KOH. Afterward, activated carbons were obtained by activation at 800 C in a 100 ml/min N₂ inert environment. On the other hand, the initial raw samples for all wastes were carbonized in a home-type modified microwave oven at 600 and 700 W power in a 100 ml/min N₂ inert environment for 10 minutes and then treated with 1/4 KOH. Finally, activated carbons were obtained by activation at 700 W for 15 minutes in an inert environment of 100 ml/min N₂. The obtained activated carbon (AC) samples were characterized by BET, XRD, FTIR, Raman spectroscopy, SEM, and elemental analysis, and supercapacitor measurements were then made. According to the BET analysis results, it was determined that the sample with the highest surface area, 1195 m²/g, belonged to the pomegranate seed obtained in the cylindrical oven. According to the results of elemental analysis, it was determined that the highest carbon content, 71.34%, was obtained in the microwave oven with a power of 700 W. It was determined that XRD, FTIR and Raman analysis results supported the structural nature of the activated carbons obtained, and according to SEM images, porous structures were obtained in all activated samples compared to the initial raw samples. After the characterization process, electrochemical tests (CV, EIS, GCD) were carried out on the produced activated carbons for use in super capacitors. Accordingly, the highest capacitance value at 4 000 cycles was obtained in the black carrot pulp (AKH64) sample with 177 F/g at 0.1 A/g. In addition, hydrochars were obtained by hydrothermal carbonization of raw samples at 200 and 250 °C for 2, 3 and 4 hours. The obtained hydrochars were subjected to thermal treatment at 1200 °C for 1 hour at a heating rate of 3 °C/min to obtain hard carbons. The hard carbon samples were characterized by BET, XRD, FTIR, Raman spectroscopy, SEM and elemental analyses. According to the results of elemental analysis, it was determined that the highest carbon content was obtained in pomegranate peel, 75.83%. The usability of hard carbon (HC) materials as anode materials in sodium-ion batteries were investigated through characterization processes.

Key Words : Carbonization, Activated Carbon, Hard Carbon, Energy Storage, Supercapacitor

Number of Pages : 133

Supervisors : Prof. Dr. Tolga DEPCİ, Assoc. Prof. Yunus ÖNAL

TEŞEKKÜR

Tanıdığımdan beri maddi ve manevi hep yanımda olan düşünce ve bilgi birikimlerinden feyz aldığım, danışman hocam Prof. Dr. Tolga DEPCİ'ye,

Tez çalışmam sürecinde destek olan yardımcı danışman hocam Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a

Tez izleme sürecinde önerilerde bulunan Prof. Dr. Suha Orçun MERT ve Doç. Dr. Hüseyin YAĞLI hocalarıma

Laboratuvar çalışmalarında destek olan Öğr. Gör. Halit ATAÖĞLU'na,

Elektrokimyasal ölçümlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Serdar ALTIN'na,

Pil hazırlamalarında yardımcı olan Ebru DOĞAN ve Dr. Esra BALCI'ya

Değerli mesai arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Zeynel Abidin SARI, Dr. Öğr. Üyesi Alper SOLMAZ ve Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül YÜCEL'e,

Deney çalışmalarında makine teçhizat desteğinde bulunan Prof. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU'na,

Manevi desteklerinden ötürü sevgili eşim Özlem KARTA'ya,

Biricik kızım İlay KARTA'ya,

Her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasında 2021LTP-10 nolu proje ile destekte bulunan İSTE-BAP Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER.....	xi
ÇİZELGELER	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR.....	3
2.1. Biyokütle.....	3
2.1.1. Biyokütle kaynakları	5
2.1.2. Selüloz, hemiselüloz, lignin	12
2.1.3. Dünya’da biyokütle potansiyeli	14
2.1.4. Türkiye’de biyokütle potansiyeli	14
2.2. Karbon Esaslı Malzemeler	17
2.2.1. AC ve üretim yöntemleri.....	17
2.2.2. AC üretim teknolojileri	25
2.2.3. Hard karbon ve yapısı	29
2.3. Süperkapasitörler	31
2.3.1. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDCL).....	36
2.3.2. Psödokapasitörler (Pseudocapacitor)	38
2.3.3. Hibrit kapasitörler	39
2.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeler.....	40
2.4.1. Metal/Oksitler, sülfürler, kükürtler, nitrürler, karbürler	41
2.5. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler	42
2.6. Süperkapasitörlerde kullanılan seperatörler.....	42

2.7. Literatür Özetleri.....	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1. Materyal	46
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	46
3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenekler	47
3.2. Yöntem.....	48
3.2.1. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) deneyleri	48
3.2.2. Silindirik fırında karbonizasyon işlemi ve AC sentezi	50
3.2.3. HC karbon sentezi	52
3.2.4. Mikrodalga fırında karbonizasyon işlemi ve AC sentezi	53
3.3. Örneklerin Analizi	56
3.3.1. Kısa analizler.....	56
3.3.2. Kalorifik değer analizi.....	57
3.4. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri	57
3.4.1. Raman spektroskopisi	57
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılım X- spektrometresi (EDX).....	58
3.4.3. Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı (BET)	58
3.4.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	58
3.4.5. X-Işını toz kırınım (XRD).....	59
3.4.6. Elementel analiz	59
3.4.7. Diferansiyel termal analiz (DTA), Termogravimetrik analiz (TGA).....	59
3.4.8. Hemiselüloz, selüloz ve lignin analizi	60
3.5. Elektrot Malzemelerin Hazırlanması	62
3.5.1. Süperkapasitör üretimi	62
3.6. Elektrokimyasal Ölçümler	63
3.6.1. Döngüsel voltametri (CV).....	63

3.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD).....	64
3.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	64
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	66
4.1. Hammadde Örneklerinin Karakterizasyonu	66
4.1.1. Hemiselülöz, selülöz ve lignin yapıları	66
4.1.2. Kısa analiz sonuçları	67
4.1.3. DTA-TGA analiz sonuçları	68
4.1.4. Elementel analiz sonuçları	70
4.1.5. BET analiz sonuçları	70
4.1.6. XRD analiz sonuçları	71
4.1.7. FTIR analiz sonuçları	72
4.1.8. SEM ve EDX analiz sonuçları	73
4.2. Aktif Karbonun Karakterizasyonu	75
4.2.1. Elemental analizi sonuçları	75
4.2.2. BET analizi sonuçları	76
4.2.3. XRD analizi sonuçları	78
4.2.4. FTIR analizi sonuçları	79
4.2.5. Raman spektroskopisi sonuçları	81
4.2.6. SEM analiz sonuçları	83
4.3. Hard Karbonun Karakterizasyonu	85
4.3.1. Elemental analiz sonuçları	86
4.3.2. BET analizi sonuçları	86
4.3.3. XRD analizi sonuçları	87
4.3.4. FTIR analizi sonuçları	88
4.3.5. Raman spektroskopisi sonuçları	90
4.3.6. SEM analiz sonuçları	90
4.4. Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Ölçümleri	91

4.4.1. Döngüsel voltametri analiz sonuçları (CV).....	91
4.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopi analiz sonuçları.....	98
4.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj analiz sonuçları.....	100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	111
KAYNAKLAR.....	114
DİZİN.....	133



ŞEKİLLER

Şekil 2.1. a) Havuç çeşitleri ve tipleri b) siyah havuç	8
Şekil 2.2. Nar meyvesinin anatomik kısımları	9
Şekil 2.3. Bitki kaynaklı lignoselülozik biyokütle yapısı	13
Şekil 2.4. Türkiye'nin bitkisel üretimi (TÜİK 2022).....	15
Şekil 2.5. Türkiye'nin biyokütle atıklardan elde edilen elektrik kurulu gücü	16
Şekil 2.6. Türkiye'nin yıllara göre kurulu güç değişimi ve toplam kurulu güç oranı.....	17
Şekil 2.7. Aktivasyon sürecinde biyokömürün ve AC'nin karbon katmanı modeli	19
Şekil 2.8. AC'den elde edilen süperkapasitör ile ilgili yayınlarının yıllara göre dağılımı ..	20
Şekil 2.9 AC üretim yöntemleri	22
Şekil 2.10. Hard karbonun d002 yapısal alanı	30
Şekil 2.11. Süperkapasitör montaj şeması	32
Şekil 2.12. Süperkapasitör uygulaması için elektrot malzemesi olarak aktif karbon	33
Şekil 2.13. AC'nin enerji depolamada uygulama alanları ve enerji yoğunluğu	34
Şekil 2.14. Web Of Science'dan "Süperkapasitör" anahtar kelimesi kullanılarak son on yılıda yayınlanan makalelerin sayısı	35
Şekil 2.15. Süperkapasitörlerin enerji depolamada gruplandırılması	36
Şekil 3.1. Deneyde kullanılan ham örnekler	46
Şekil 3.2. HTC deney düzeneği	49
Şekil 3.3. HTC deney akım şeması	50
Şekil 3.4. Deneylerin yapıldığı silindirik fırın	51
Şekil 3.5. AC üretimi basit akım şeması	52
Şekil 3.6. Hard karbon üretim akım şeması	53
Şekil 3.7. Karbon üretim aparatı	54
Şekil 3.8. Modifiye edilmiş mikrodalga destekli karbon üretim deney düzeneği	55
Şekil 3.9. Mikrodalga fırın ile AC üretim akım şeması	55
Şekil 3.10. Süperkapasitör ölçümlerinde kullanılan pil düzeneği.....	63
Şekil 3.11. Döngüsel voltmetre ölçüm cihazı	64
Şekil 4.1. Nar kabuğunun TGA/DTA eğrisi	69
Şekil 4.2. Nar çekirdeğinin TGA/DTA eğrisi	69
Şekil 4.3. Siyah havuç posasının TGA/DTA eğrisi	70
Şekil 4.4. Ham nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç XRD analizi	71

Şekil 4.5. Başlangıç maddeleri olan nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç örneklerinin FTIR analizi.....	73
Şekil 4.6. Ham örneklerin SEM-EDX (5000X) görüntüleri: (a) Nar kabuğu, (b) Nar çekirdeği ve (c) Siyah havuç posası	75
Şekil 4.7. ANK84 ve ANÇ84 AC örneklerine ait XRD grafikleri	79
Şekil 4.8. AKH64 ve ANK-700W AC örneklerine ait XRD grafikleri	79
Şekil 4.9. ANK84 ve ANÇ84 AC örneklerine ait FTIR analizi	80
Şekil 4.10. AKH64 AC örneğine ait FTIR Analizi.....	80
Şekil 4.11. ANK700W AC örneğine ait FTIR analizi	81
Şekil 4.12. AC örneklerine Ait Raman analizi	83
Şekil 4.13. (a) ANK84, (b) ANKÇ84, (c) AKH64, (d) ANK700W SEM görüntüleri	84
Şekil 4.14. (a) ANK84, (b) ANÇ84, (c) AKH64 elektrot malzemelerin SEM görüntüsü...	85
Şekil 4.15. Hard karbon örneklerinin XRD sonuçları.....	88
Şekil 4.16. Ham biyokütleden elde edilen Hard karbon örneklerinin FTIR analiz sonuçları	89
Şekil 4.17. HTC sonrası elde edilen Hard karbon örneklerinin FTIR analiz sonuçları	89
Şekil 4.18. Hard karbon örneklerine ait raman analizi sonuçları.....	90
Şekil 4.19. Hard karbon örneklerinin SEM (5000X) görüntüleri :(a) HNK-HC, (b) HNÇ-HC, (c) HKH-HC.....	91
Şekil 4.20. a) ANK84, b) ANÇ84, c) AKH64, d) ANK700W örneklerine ait CV eğrileri	94
Şekil 4.21. HC örneklerine ait CV eğrileri	97
Şekil 4.22. a) AC örneklerinin kapasitans - tarama hızı grafiği, b) Hard karbon örneklerinin kapasitans – tarama hızı grafiği	98
Şekil 4.23. AC örneklerine ait EIS eğrileri	99
Şekil 4.24. Hard karbon örneklerine ait EIS eğrileri	100
Şekil 4.25. AC örneklerine ait voltaj-zaman grafiği	103
Şekil 4.26. Hard karbon numunlerine ait voltaj-zaman grafiği	105
Şekil 4.27. AC örneklerinin kapasitans-akım grafikleri	106
Şekil 4.28. Hard karbon örneklerinin kapasitans-akım grafikleri.....	107
Şekil 4.29. Nar çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği	107
Şekil 4.30. Nar kabuğundan elde edilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği	108
Şekil 4.31. Siyah havuç posasından elde edilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği.	108
Şekil 4.32. Nar kabuğundan mikrodalga destekli üretilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği.....	109

Şekil 4.33. Süperkapasitör örneklerine ait kapasite çevrim sayısı.....	110
--	-----



ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Havuç posası ve çözünmeyen diyet lifli tozların kimyasal bileşimi (g/100 kuru madde bazında).....	9
Çizelge 2.2. Siyah havucun genel bileşimi (Kalyoncu ve ark. 2013).....	9
Çizelge 2.3. Nardan ekstrakte edilen fenolik asitler, organik asitler ve diğer fenolik bileşikler	10
Çizelge 3.1. Deneyler de kullanılan kimyasalların özellikleri	47
Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar	48
Çizelge 3.3. Örneklerin Deney Kodları	65
Çizelge 4.1. Nar meyvesinin atık yüzdesi.....	66
Çizelge 4.2. Meyvesuyu atıklarının yaklaşık bileşim analizi (%m/m)	67
Çizelge 4.3. Ham biyokütlelere ait karbonizasyon yüzdeleri	67
Çizelge 4.4. Başlangıç maddelerinin kısa analiz verileri	67
Çizelge 4.5. Başlangıç örneklerinin elementel analiz sonuçları	70
Çizelge 4.6. Başlangıç örneklerin BET değerleri	71
Çizelge 4.7. Aktif karbonların % verimliliği	75
Çizelge 4.8. AC örneklerinin elementel analiz sonuçları	76
Çizelge 4.9. Aktif karbonların BET sonuçları	78
Çizelge 4.10. Hidroçar katı verimlilikleri	85
Çizelge 4.11. Hard karbon örneklerinin verim sonuçları.....	86
Çizelge 4.12. Hard karbon örneklerinin elementel analiz sonuçları	86
Çizelge 4.13. Hard karbon numunelerinin BET sonuçları.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
----------	-------------

°C	Santigrat derece
ΔV	Potansiyel
A	Akım
cm	Santimetre
cm ³	Santimetre küp
g	Gram
i	anlık akımı
kg	Kilogram
m ²	Metre kare
mg	miligram
ml	Mililitre
nm	Nanomikron
V	Voltaj
W	Watt

Kısaltmalar	Açıklamalar
-------------	-------------

AC	Aktif karbon
ADF	Asit deterjan fiber
Ar	Argon gazı
BET	Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı
C	Karbon elementi
CV	Döngüsel voltametri
DTA	Diferansiyel termal analiz
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörleri
EDX	Enerji dağılım X- spektrometresi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
H	Hidrojen elementi
HC	Hard karbon
HCl	Hidroklorik asit
HTC	Hidrotermal karbonizasyon
KBr	Potasyum bromür
KOH	Potasyum hidroksit
N	Azot elementi
NDF	Nötral deterjan fiber
NMP	N-metil-2-pirolidon
O	Oksijen elementi
PVDF	Polivinilidın florür
S	Kükürt elementi
S.C	Sabit karbon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
U.M	Uçucu madde
XRD	X-Işını toz kırınım

1. GİRİŞ

Her yıl yaklaşık 20 milyon ton (Mt) CO₂ eşdeğeri sera gazı (SG) emisyonu atık gıdalardan kaynaklanmaktadır. Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) yakın tarihli bir raporuna göre, her yıl dünya çapında yaklaşık 750 milyar dolar değerinde atık gıda üretilmektedir (Nanda ve diğerleri, 2016). Gıda atığı oldukça heterojendir ve bileşimi bölgeden bölgeye değişmektedir (Melikoglu, 2020). Literatürde bulunan çalışmalara göre, gıda atıklarının karbon/azot oranı (C/N) 14,7–36,4, nem içeriği ise %74 ile %90 arasında ve uçucu katıların toplam katılara oranı (UK/TK) %80 ile %97 arasındadır (Melikoglu, 2020). Dünyada insan tüketimi için üretilen gıdanın üçte biri ya kaybolmuş ya da israf edilmiştir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'ne (FAO) göre, her yıl dünya genelinde tüketimimiz için hazırlanan gıdanın yaklaşık %33'ü (veya yaklaşık 1,3 milyar ton) israf edilmektedir. Kantitatif olarak bu, yaklaşık 990 milyar dolarlık bir maliyeti temsil etmektedir (Mo ve diğerleri, 2022). Bunlar arasında meyve ve sebze işleme endüstrisi, yaklaşık %45'lik pay ile en büyük yan ürün üreticilerinden biridir (Gómez ve Martinez, 2018).

Yakıt ve katma değerli ürünlerin üretimi için gıda atıklarının yeniden kullanımı, sıcak bir araştırma konusudur (Melikoglu, 2020). Meyve ve sebze posasındaki doğal bileşenlerin geniş ve bol olması, endüstriyel ölçekte kullanımı açısından araştırılmaya değer kılmaktadır (Majerska ve diğerleri, 2019). Günümüzde, sürekli bir elektrik talebi, ekonomik büyümenin hızlı gelişimi ve nüfusun keskin artışı araştırmacıları talep üzerine enerjiyi karşılamak için gelişmiş enerji depolama sistemini aktif olarak keşfetmeye sevk etmiştir (Zhang ve diğerleri, 2018; Rashidi ve diğerleri, 2022). Sürekli artan enerji talebini ve çevresel kaygıları ele almak için, gelişmiş enerji depolama cihazları ve yönetim sistemlerinin geliştirilmesine yönelik çabalar sarf edilmektedir (Chen ve diğerleri, 2015), (Zhang ve diğerleri, 2016; Zhang ve diğerleri, 2018). Fosil yakıtlara dayalı enerji tüketimi, doğal kaynakların azalması ve artan çevresel endişelerle ekoloji ve dünya ekonomisi için büyük bir sorun oluşturmuştur. Bu nedenle, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip alternatif enerji depolama ve toplama cihazlarının geliştirilmesi, uygun bir alternatif olarak görülmektedir (Tripathy ve diğerleri, 2021). Son yıllarda, organik atıklardan veya biyokütleden karbonların üretilmesi ve bunların süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere etkinleştirilmesine büyük ilgi duyulmaktadır. Karbon çok yönlü bir malzemedir ve gazeteler, mürekkep, kalemler, lastikler, su arıtma, enerji depolama,

evre yenileme, sivil altyapı ve hatta gelişmiş uzay mekikleri gibi günlük hayatımızın neredeyse her alanına dokunmaktadır (Gao ve diğ rleri, 2017). Bu kaynağın bolluğu ve kolay bulunabilirliği fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı da azalmaktadır (Tripathy ve diğ rleri, 2021). Son eyrek asırda, güneş pilleri, yakıt hücreleri, sıkıştırılmış hidrojen, süperkapasitörler ve piller gibi çeşitli enerji depolama ve dönüştürme teknolojileri geliştirilmiştir, böylece sürdürülebilir enerji depolama ve dönüşüm sistemleri profesyonel olarak kullanılabilir hale gelmiştir (Mehta ve diğ rleri, 2020; Bhat ve diğ rleri, 2023).

Bu tez çalışmasında, meyve suyu fabrika atıklarından olan nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havucun enerji depolama sistemlerinden biri olan süperkapasitörlerde kullanılabilirliği ve enerji depolama potansiyeli araştırılmıştır. Literatürde, daha önceki çalışmalar incelendiğinde nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posasıyla ilgili hard karbon (HC) sentezi, HTC sonrası hard karbon (HC)  retimi, ayrıca süperkapasitörlerde kullanılmak üzere nar çekirdeği ve siyah havuç bu tezde ilk kez çalışılmıştır. Tez kapsamında, 21 adet hard karbon, 30 adet silindirik fırınla aktif karbon ve 6 adet mikrodalga destekli fırın ile aktif karbon sentezlenmiştir. Bu sentezlenen örneklerin en iyi 10  rneği tez kapsamında değerlendirilmiştir. Başlangıç maddeleri önce silindirik fırında (400-800  C) aralığında karbonize edilmiş daha sonra ise, bu karbonize  rnekler KOH ile 1/3 ve 1/4 oranında aktive edilerek aktif karbonlar elde edilmiştir. İkinci aşamada başlangıç maddeleri hidrotermal analiz yöntemiyle 1/5 oranında ( rnek/saf su) karbonize edilerek hidroçarlar üretilmiştir. Bu hidroçarlar silindirik fırında 1200  C de Argon gazı inert ortamında, hard karbona dönüştürülmüştür.   nc  aşamada, silindirik fırında başlangıç örnekler hiçbir ön işlem yapılmadan 1200  C de Argon gazı inert ortamında hard karbon elde edilmiştir. Dördüncü aşamada ise ev tipi mikrodalga modifiye edilerek mikrodalga destekli aktif karbonlar üretilmiştir. Tüm elde edilen örnekler süperkapasitörlerde kullanılmak üzere önce karakterizasyon çalışması yapılmış ve daha sonra süperkapasitör ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Biyokütle

Artan nüfusu desteklemek için dünya gıda üretimi sürekli artmaktadır. Küresel olarak insan tüketimi için üretilen gıdanın yaklaşık üçte biri gıda tedarik zincirlerinde israf edilmektedir. Bu atıkların önemli sosyal, çevresel ve ekonomik sonuçları bulunmaktadır (Goodman-Smith ve diğerleri, 2020; Gasco ve diğerleri, 2020). Gıda, yüksek gelirli ülkelerde çoğu gıda tüketicileri tarafından israf edilirken, düşük gelirli ülkelerde, zincirin başlangıcında, üretim sırasında daha fazla gıda israf edilmektedir (Goodman-Smith ve diğerleri, 2020). Bu, her yıl yaklaşık 1,3 milyar ton gıdanın israf edildiği anlamına gelmektedir. Bu da gıda üretimine yatırılan muazzam bir kaynak kaybına (örneğin su, toprak, fosil yakıtlar) neden olmaktadır (Gasco ve diğerleri, 2020).

Meyve suyu endüstrisi, dünyadaki en büyük tarıma dayalı endüstrilerden biridir ve bu endüstride her yıl önemli miktarda atık ortaya çıkmaktadır (Kandemir ve diğerleri, 2022). Tarım sektörü ve meyve işleme endüstrisi büyük miktarda meyve atığı üretmektedir. Yıllık küresel narenciye üretimi 115 milyon tonu aşmakta ve bunun yaklaşık 30 milyon tonu yalnızca meyve suyu üretiminde kullanılmaktadır. Bunun sonucunda yaklaşık 15 milyon ton narenciye kabuğu atığı ortaya çıkmaktadır (Zang ve diğerleri, 2019). Kabuklar, çekirdek fraksiyonları, posa, meyve püresi, kök ve çekirdekler farklı meyve atıkları olarak kabul edilmektedir (Tylewicz ve diğerleri, 2018). Bu meyve atıkları biyoaktif bileşikler gibi pek çok değerli bileşen içermekte olup antioksidan, antienflamatuar ve antikanser aktiviteleri gibi insan sağlığına pek çok faydalı etkiye sahiptir. Dünya çapında her yıl yaklaşık 2 milyar ton belediye katı atık üretilmekte ve bunun %32-56'sı biyolojik olarak parçalanabilen organik atıklardan oluşmaktadır (Matsakas ve diğerleri, 2016; Braguglia ve diğerleri, 2018). Ayrıca gıda atıklarının bileşimi yılın zamanına, kültürel alışkanlıklara, bölge vb. iklime ve ilgili bölgenin/ülkenin ekonomik düzeyine göre değişiklik göstermektedir (Karthikeyan ve diğerleri, 2018). Gıda atığı çoğunlukla kolayca parçalanabilen karbonhidratlardan (%50-60), proteinlerden (%15-25) ve lipitlerden (%13-30) oluşmakta ve düşük bir C/N oranına sahiptir. Aynı zamanda birçok makro besin içerir ancak mikro besinlerden yoksundur (Negri ve diğerleri, 2020). Meyve suyu işlemlerinden elde edilen biyoaktif bileşenler, atık yükünü en aza indirmeye yardımcı olmanın yanı sıra

belirli hastalıklara karşı koruyucu ajanlar olduğuna inanılan yeni biyoaktif bileşik kaynakları sağlamaktadır (Kandemir ve diğerleri, 2022).

Son yıllarda, artan nüfus ve sağlıklı gıdaları tüketmek için değişen demografi nedeniyle meyve üretimine yönelik küresel talep artmıştır. 2011 yılında 640 milyon tonun üzerinde, 2018 yılında ise 870 milyon tonun üzerinde meyve hasadı yapıldığı tahmin edilmektedir (Kandemir ve diğerleri, 2022); Üretilen tüm meyvelerden, mahsulün yaklaşık %50'si meyve suyu olarak işlenmekte ve sadece narenciye suyu üretiminden yılda 25 milyon ton atık oluşmaktadır (Kandemir ve diğerleri, 2022). Tarımsal atıkların büyük bir kısmı, selüloz, hemi-selüloz ve lignin bileşenlerinden oluşan lignoselülozik biyokütle olarak kabul edilebilir (Athanasίου ve diğerleri, 2022). Meyve atıkları, yapısal selüloz ve hemiselüloz ile birlikte glikoz, fruktoz ve sakaroz dahil olmak üzere zengin bir çözünür şeker kaynağı içermektedir (Zang ve diğerleri, 2019). Fenolik bileşiklerin yapısı aromatik bir halka ve bir veya daha fazla hidroksilden oluşmaktadır. Bitkilerde doğal olarak oluşan 8.000'den fazla fenol ve 6.000'den fazla fenolik bileşik tespit edilmiştir (Vuolo ve diğerleri, 2019; Kandemir ve diğerleri, 2022; Torabi ve diğerleri, 2023). Biyo-atık malzemeler, bollukları, geri dönüşüm ihtiyaçları ve bol miktarda karbon kaynağı olmaları nedeniyle günümüzde popüler araştırma konusudur (Purkait ve diğerleri, 2017). Bitki atıklarından elde edilen biyokütle esas olarak karbonhidratlar, lifler ve proteinlerden oluşmaktadır. Lignin, selüloz ve hemiselülozlar, bitki lifinin ana bileşenleridir ve burada protein, nişasta ve lipitler gibi az miktarda başka malzemeler de bulunmaktadır (Purkait ve diğerleri, 2017).

Lignoselülozik kalıntılar, çeşitli alanlarda potansiyel olarak sürdürülebilir çözümler olarak görülebilir (Mamaní ve diğerleri, 2019). Bu kalıntı biyoküteller, çeşitli karbonca zengin malzemelerden elde edilebilen ve aktif karbonlar gibi geniş talep gören farklı ürünlerin üretimi için ısıtma işlemlere tabi tutulabilen, gelişmiş iç gözenekli yapıya, geniş yüzey alanına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Mamaní ve diğerleri, 2019). Son yıllarda, süper aktif karbonlar olarak adlandırılan ve düşük maliyetli lignoselülozik malzemelerden sentezlenen bu malzemeler için gerekli çalışma koşullarının araştırılması büyük ilgi görmektedir (Mamaní ve diğerleri, 2019).

2.1.1. Biyokütle kaynakları

Her yıl gerçekleşen küresel birincil biyokütle üretimi, 4500 EJ güneş enerjisine eşdeğerdir ve bu süreç sayesinde bitkiler yaklaşık 125 gigaton karbonu atmosferden alarak biyokütleye dönüştürür, bu da günlük neredeyse 300 milyon ton petrole eşdeğerdir (Sertolli ve diğerleri, 2022).

Genel olarak, biyokütle bitki, mikroorganizma ve hayvan kalıntıları olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir (Wang ve diğerleri, 2020). Enerji bitkileri, tarım ürünleri ve artıkları, odun ve odun atıkları, belediye ve hayvan atıkları, su bitkileri ve algler gibi çeşitli biyokütle kaynakları bol miktarda bulunmaktadır. Biyokütle genellikle fotosentez yoluyla bitki dokularında depolanan güneş enerjisinden elde edilen kimyasal enerjiyi içermektedir (Gao ve diğerleri, 2017).

Narenciye meyvelerinden elde edilen posalar, yılda yaklaşık 15 Mt gıda atığı oluşturmaktadır (Nanda ve diğerleri, 2016). İşlenmiş ürünlerin aksine, taze meyve ve sebzeler, çoğu durumda atılan yenmeyen bir bileşen (çoğunlukla dış katmanlar ve tohumlar) sunmaktadır. Farklı kaynaklara bağlı olarak, yenilmeyen kısımlar farklı oranlarda oluşmaktadır: muz (%35), ananas (%46), greyfurt (%30), narenciye (%25-35), elma (%12), karpuz (%48), karnabahar ve brokoli (%43), havuç ve şalgam (%20) ve sarımsak (%22). Meyve ve sebze endüstriyel yan ürünleri, yüksek katma değerli biyoaktif bileşikler için potansiyel kaynaklar olabilir. Bunlar, kabuklar, posa ve tohum fraksiyonları gibi bileşenlerden oluşur ve proteinler, polisakkaritler, diyet lifleri, aroma bileşikleri ve fitokimyasallar içerebilir (Coman ve diğerleri, 2020). Meyve ve sebze işleme, ham kütlenin %10-35'ini oluşturan posası şeklinde atık üretmektedir. Posa nispeten büyük miktarda (genellikle %80'in üzerinde) çok miktarda su içermektedir (Majerska ve diğerleri, 2019).

Dünya çapında meyve işleme endüstrileri, 0,5 milyar tondan fazla atığa katkıda bulunmaktadır. Bu, araştırmacıları meyve işleme atıklarının (FPW) katma değer potansiyeli üzerine detaylı çalışmalar yapmaya teşvik etmiştir. FPW'nin genel gıda veya diğer biyokütle kaynaklı atıklarla karşılaştırıldığında, seçici ve doğada yoğun olduğu belirlenmiştir. FPW'nin kabukları, posa ve tohum fraksiyonları, pektin, lipidler, flavonoidler, diyet lifleri vb. gibi biyoaktif bileşiklerin geri kazanılması için potansiyel olarak iyi bir hammadde olabilir. Meyve kaynaklı atıklara katma değer konusunda literatür

çok çeşitlidir (Banerjee ve diğerleri, 2017). Biyokütle esas olarak biyopolimerlerden (selüloz, hemiselüloz ve lignin) oluşurken, daha az miktarlarda proteinler, basit karbonhidratlar, inorganik bileşikler ve bunun yanı sıra su da içerebilir (Athanasiou ve diğerleri, 2022). Yan ürün olarak bilinen meyve kabukları, çoğu doğrudan atılır veya yakılır, bu da hem kaynak israfına hem de çevre kirliliğine neden olmaktadır. Meyve kabuğu, aktif karbon materyallerini sentezlemek için geri besleme olarak kabul edilebilecek lif ve sakaritlerden oluşmaktadır (Mohammed ve diğerleri, 2019; Wang ve diğerleri, 2020). Teorik olarak, bir ton FW, 847 kWh elektrik enerjisine ve 89.78 GJ ısıtma potansiyeline dönüştürülebilir (Negri ve diğerleri, 2020).

FPW'nin, yaygın gıdalara ve diğer biyokütle gıda atıklarına kıyasla doğası gereği seçici ve konsantre olduğu gösterilmiştir (Banerjee ve diğerleri, 2017). FPW'yi elden çıkarmak için dünya çapında milyonlarca dolar harcanmaktadır (Delgado ve Fleuri, 2016). Meyve atıklarının yüksek nem içeriği nedeniyle, yakma işlemi genel katı atıklara kıyasla verimli ve uygulanabilir bir seçenek değildir. Ancak düzenli depolama, bu küresel sorunla başa çıkmanın en az ekonomik yoludur ve aynı zamanda sera gazı emisyonu riskleriyle ilişkilidir (Roggeveen, 2010).

Biyokütle kaynaklarının sağlıklı bir şekilde toplanmasını sağlamak için, uygun politikaların, itici güçlerin ve çerçevelerin geliştirilmesi, biyokütlenin katma değerli ürünlere dönüştürülmesini garanti etmede çok önemlidir (Rashidi ve diğerleri, 2022). Biyokütle, esas olarak karbon elementinden oluşmaktadır ve biyokütle, karbon açısından zengin bir malzemedir. Biyokütle, C, O, H, S ve N'nin yanı sıra Ca, K, Mg, Na ve Si gibi bazı mineral maddeler içermektedir (Wang ve diğerleri, 2020). Örneğin tuzlu-alkali topraklarda yaşayan biyokütle, mineral element açısından zengindir. Ayrıca biyokütle içindeki mineral elementlerin oranı, biyokütle türlerine veya organlarına bağlı olarak farklıdır. Bu eser mineraller ayrıca biyokütlenin enerji depolamasında yeri doldurulamaz bir rol oynayabilir (Wang ve diğerleri, 2020). Biyokütle, özel bir aktivasyon aşamasında yüksek sıcaklıkta gazla reaksiyona girerek gözenekli dokular oluşturmaktadır. Bu gözenekli dokular, hiyerarşik mikro/mezo/makro gözeneklere sahiptir ve elektrolit iyonlarının difüzyon mesafesini azaltabilir, ayrıca aktif biyokömür malzemelerinin elektrik direncini azaltabilir (Wang ve diğerleri, 2020).

Söz konusu tez çalışmasında kullanılan ve özellikle Hatay bölgesinde yetiştirilen havuç ve nar meyveleri hakkında genel bilgiler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

a) Havuç:

Havuç (*Daucus carota*), Apiaceae familyasının (Umbelliferae) bir parçası olup, ham haliyle, pişirilmiş veya meyve sularında yaygın olarak kullanılmaktadır. Havuç yüksek antosiyanidin, karotenoid ve lif içemektedir. Çeşitli şekil, boyut ve renklerde çeşitli havuçlar vardır; En çok bilineni turuncudur, ancak beyaz, sarı, kırmızı, mor ve siyah kabuklu farklı tropikal havuçlar da vardır. Havuç, Avrupa'da olduğu kadar güneybatı Asya'da da yetişen bir köktür. Uzun süreli kullanım için saklanır, ancak mantarların bakteri saldırısı gibi sebeplerden dolayı çürür ve biyokütle atığı olarak kabul edilmektedir. Bu atıklar toprağa gömülür, toprağa dökülür, yakılır veya atılır, bu da çevresel bozulmaya neden olmaktadır (Keskin ve diğerleri, 2021). Bununla birlikte, bu biyo-atık, aktif karbonun hazırlanması için bir karbon öncüsü olarak kullanılabilir ve süperkapasitör için aktif elektrot malzemesi olarak hizmet edebilir (Ahmed ve diğerleri, 2018).

Küresel havuç üretimi son yıllarda artış göstererek 2017 yılında 42,83 milyon tona ulaşmıştır. Başlıca üreticiler Çin (20,37 milyon ton), Özbekistan (2,24 milyon ton), Rusya Federasyonu (1,8 milyon ton) ve ABD'dir (1,54 milyon ton) havuç üretmektedir. Asya ve Avrupa sırasıyla %64,4 ve %21,5 ile havuç üretiminde en yüksek paya sahiptir (Vodnar ve diğerleri, 2017; Coman ve diğerleri, 2020). Şekil 2.1'de havuç çeşitleri ve siyah havuç bitkisi verilmiştir.



Şekil 2.1. a) Havuç çeşitleri ve tipleri b) siyah havuç

Havuç işleme endüstrisinin de büyük miktarda yan ürün üretilmektedir. Havuç kökü üç bölümden oluşmaktadır: sap (%83,19), baş (%5,01) ve kabuk (%14,19). Endüstriyel kullanımdan kaynaklanan önemli bir kalıntı olan havuç kabuğu, ciddi bir çevre sorunu teşkil etmektedir, ancak faydalı biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu, bu biyoatıkların fonksiyonel gıdalar, ilaçlar ve kozmetiklerle değiştirilmesine yol açabilir (Nguyen ve Scarlett, 2016). Çizelge 2.1’de havuç posası ve çözünmeyen diyet lifli tozlarının kimyasal

Menşei Himalayalar ve Akdeniz bölgesinden olup, hasadı Ortadoğu (İran, Hindistan, Çin), Akdeniz ülkeleri (İspanya, Türkiye, Kuzey Afrika), ABD, Arjantin ve Meksika'da gibi tropikal ve subtropikal ülkelerde yaygın olarak yapılmaktadır (Xia ve diğerleri, 2019; Paul ve Radhakrishnan, 2020; Melgarejo ve diğerleri, 2020; Cortez-Trejo ve diğerleri, 2021). Dünya nar üretimi ağırlıklı olarak Hindistan'da gerçekleşmektedir. Bu ülkeyi İran, Türkiye ve ABD takip etmektedir (Doğantimur ve Seçer 2018).

Narlar, tatlarına göre tatlı, tatlı-ekşi ve ekşi olmak üzere temel olarak üç kategoriye ayrılır ve yine tohum sertliğine göre altı kategoriye ayrılır. En yaygın nar çeşitleri ABD'nin "Wonderful" ve "Granada", İspanya'nın "Mollar de Elche" ve "Valenciana" vb. ve bazı çeşitleri; ‘‘Ganesh’’, "Mridula", "Maskat", "Jodhpur red", "Jalore seedless" ve "Ruby red" öne çıkanlardır (Pareek ve diğerleri, 2015). Dünyanın toplam nar üretiminin yaklaşık bir milyon olduğu tahmin edilmektedir (Ahmad ve diğerleri, 2021). Meyveleri yenilebilir ve besleyici olmasına rağmen kabukları ekonomik bir değer taşımadığı için çöpe atılmakta ve çevreyi rahatsız etmektedir (Tongkham ve diğerleri, 2017). Nar taneleri meyve ağırlığının %10'unu oluşturmakta ve protein ve yağ açısından zengindir. Lipid kısmı fonksiyonel özellikleri nedeniyle oldukça değerlidir (Guzmán-Lorite ve diğerleri, 2022). Nar yan ürünleri yaygın olarak yakıt veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Paul ve Radhakrishnan, 2020). Özellikle, nar tohumlarının yağ içeriği toplam ağırlıklarının %12 ila %20'si arasında olup, toplam gıda atığı (FA) içeriğinin %86'sına kadar punisik asit (C18:3, n-5) varlığını vurgulamaktadır (Bañares ve diğerleri, 2023; Khemakhem ve diğerleri, 2021; Yisimayili ve Chao, 2022). Çizelge 2.3’de Nardan ekstrakte edilen fenolik asitler, organik asitler ve diğer fenolik bileşikler verilmiştir (El Hosry ve diğerleri, 2023).

Çizelge 2.3. Nardan ekstrakte edilen fenolik asitler, organik asitler ve diğer fenolik bileşikler

Bitki Bileşenleri	Narın Kısmı	Ülke
Kafeik asit	Meyve suyu, meyve, yaprak	Amerika Birleşik Devletleri; Japonya; Almanya; Türkiye
Klorojenik asit	Meyve suyu, kabuğu	Almanya; Türkiye
Hidroksikafeik asit	Dış görünüş	Amerika Birleşik Devletleri
Kafeik asit heksosid	Dış deri ve mezokarp	Amerika Birleşik Devletleri
Protokatekuik asit	Dış kabukN/Soyma, Meyve Suyu	Almanya; Amerika Birleşik Devletleri
Vanilik asit	Dış kabuk ve mezokarp/kabuk, Meyve suyu	İtalya; Amerika Birleşik Devletleri
Ferulik asit	Meyve suyu, tohum, kabuk, yaprak	İtalya; Amerika Birleşik Devletleri

Ferulik asit heksosid	Dış deri ve mezokarp	Amerika Birleşik Devletleri
5-O-kafeoilkinik asit 353	Dış deri ve mezokarp	Amerika Birleşik Devletleri
6,2 111, 173, 191		
Sitrik asit	Dış deri ve bölücü membran	Amerika Birleşik Devletleri
<i>p</i> -hidroksibenzoik heksosid	Mezokarp	Amerika Birleşik Devletleri
Askorbik asit	Yaprak, tohum, kabuk, meyve suyu	Amerika Birleşik Devletleri
Sitrik asit	Meyve suyu, yaprak, kabuk, tohum	Hindi; İspanya; Amerika Birleşik Devletleri
Fumarik asit	Meyve suyu	Hindi; ispanya
L -malik asit	Meyve suyu, yaprak, kabuk, tohum	Hindi; İspanya; Amerika Birleşik Devletleri
Oksalik asit	Meyve suyu, yaprak, kabuk, tohum	Amerika Birleşik Devletleri; Türkiye
Kinik asit	Nar pekmezi: Darna, meyve suyu	Lübnan; Japonya
Süksinik asit	Meyve suyu, yaprak, kabuk, tohum	Hindi; Amerika Birleşik Devletleri; Türkiye
Tartarik asit	Meyve suyu	Türkiye
Tarçın asidi	Meyve suyu	Japonya
O -Kumarik asit	Meyve suyu	Japonya
<i>p</i> -Kumarik asit	Kabuğu, meyve suyu, tohum, yaprak	Almanya; Amerika Birleşik Devletleri; Hindistan
<i>Cis</i> - <i>p</i> - Kumarik asit	Soymak	Amerika Birleşik Devletleri
Kutarik asit	Soymak	Amerika Birleşik Devletleri
7,8-Dihidroksi-3-karboksimetilkumarin-5-karboksilik asit	Çiçek	Çin
gallik asit	Kabuğu, meyve suyu, çiçek	İtalya; Almanya; Hindistan; Avustralya
Metil galat	Öz odun	Mısır
Neoklorojenik asit (5-O-kafeoilkinik asit)	Kabuğu, meyve suyu	Almanya; Amerika Birleşik Devletleri
Koniferil 9-O-[β -Dapiofuranosil(1 $\rightarrow$ 6)]-O- β -Dglukopiranosid	Tohum	Çin
Sinapil 9-O-[β -D-apiofuranosil(1 $\rightarrow$ 6)]-O- β -D-glukopiranosid	Tohum	Çin

Nar çekirdeği yüksek düzeyde lignin içermektedir. Buna göre nar tanelerinin sertliği ile lignin seviyeleri arasında pozitif bir ilişki olduğu yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir (DanQin ve diğerleri, 2015; ShuiMing ve diğerleri, 2015). Nar meyvesinin tadını önemli ölçüde azaltan odunsu tohumlar nedeniyle, tohum sertliği meyve kalitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Önceki araştırmalar ligninin nar çekirdeği sertliğini tanımlayan önemli bir bileşen olduğunu göstermiştir (Xia ve diğerleri, 2019). Nar bütün meyvesi, taze tüketilen, kabuğu (nar meyvesinin yenmeyen bir parçası olarak, tüm meyve ağırlığının

yaklaşık %40-55'ini oluşturmaktadır), içinde çekirdekleri bulunan yenilebilir taneler (%75-80 meyve suyu) 25% tohumlar içeren küremsi bir meyvedir (Magangana ve diğerleri, 2020).

Türkiye’de 2021 yılı TÜİK verilerine göre üretim miktarı 647.676 ton, 2022 yılında ise, % 5.2 artarak 681.460 ton olarak gerçekleşmiş ve kişi başına tüketim her yıl düzenli olarak artmaktadır (TÜİK, 2022). Hatay ili Türkiye’de önemli bir nar üreticisi il konumundadır. Üretim miktarı bakımından da 6.sırada yer almaktadır (TÜİK, 2023). Hatay ilinde nar üretiminin en yoğun yapıldığı beş ilçe “Kırıkhan, Hassa, Antakya, Yayladağı ve Arsuz’dur. Bu beş ilçe 19.444 ton üretim ile Hatay ilindeki nar üretiminin %81.81’ini, Hatay’ın toplam nar dikim alanlarının 9.702 dekar ile %70.24’ünü oluşturmaktadır (TÜİK, 2020).

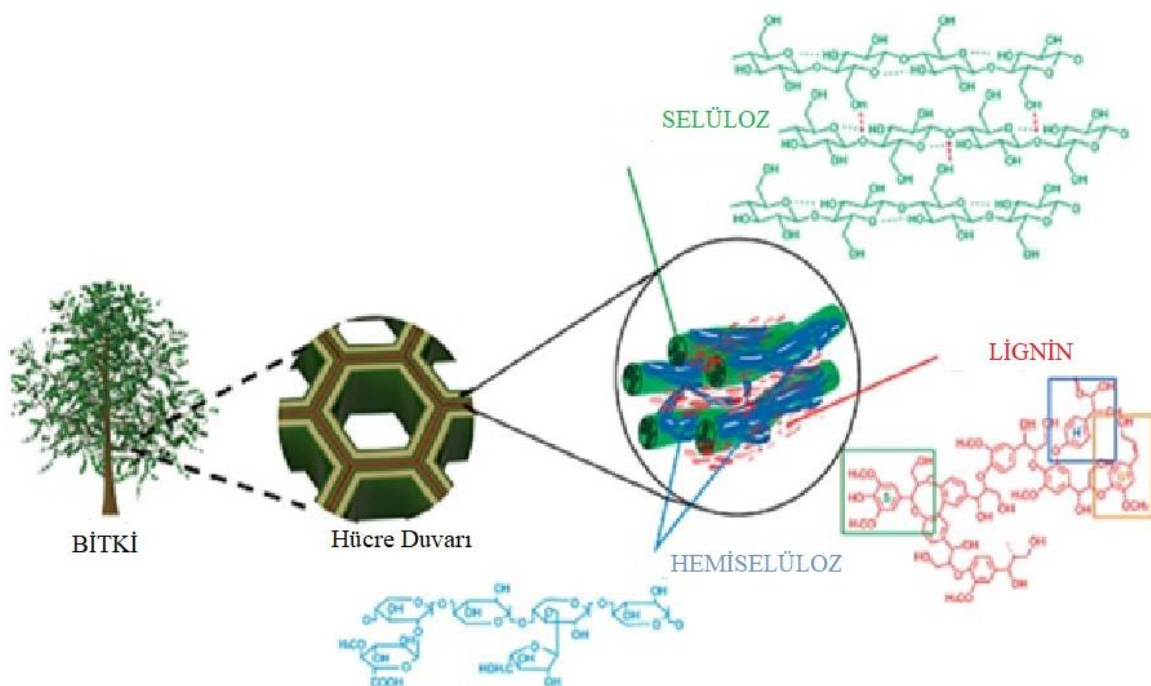
2.1.2. Selüloz, hemiselüloz, lignin

FPW, diğer polisakkaritlerle birlikte selüloz (%40-50), en bol bulunan ikinci biyopolimer olan hemiselüloz (%20-30) ve ligninden (%10-25) oluşmaktadır (Scheller ve Ulvskov, 2010). FPW, özellikle tohumlar, protein içeriği bakımından zengindir ve biyoaktif proteinlerin hidrolizi sonucunda elde edilen peptitlerin, antihipertansiften antienflamatuar kadar çeşitli farmakolojik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Udenigwe ve Aluko, 2012). FPW'de lipidler arasında yağ asitleri, mumlar, izoprenoid hidrokarbonlar yanı sıra karotenoidler, steroller ve vitaminler de bulunmaktadır (Lobb ve Chow, 2007). FPW'den yan ürün geri kazanımı kapsamının büyük önem kazanması beklenmektedir. Ek olarak, tarım ve orman atıkları yüksek karbon ve düşük kül içeriğine sahiptir (Ao ve diğerleri, 2018). Meyve atıkları, yapısal selüloz ve hemiselüloz ile birlikte glikoz, fruktoz ve sakaroz dahil olmak üzere zengin bir çözünür şeker kaynağı içermektedir (Zang ve diğerleri, 2019). Bitki atıklarından elde edilen biyokütle esas olarak karbonhidratlar, lifler ve proteinlerden oluşmaktadır. Lignin, selüloz ve hemiselülozlar, bitki lifinin ana bileşenleridir ve burada protein, nişasta ve lipitler gibi az miktarda başka malzemeler de bulunmaktadır (Purkait ve diğerleri, 2017).

Genel olarak, bitki veya bitki bazlı biyokütle genellikle lignoselüloz içermektedir. Esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi karbonhidrat polimerlerinden oluşmaktadır (Laurichesse ve Avérous, 2014; Wang ve diğerleri, 2020).

Lignin, vasküler bitki hücre duvarının önemli bileşenlerinden biridir. Lignin, bitki büyüme ve gelişiminin düzenlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Xia ve diğerleri, 2019). Lignin, selüloz, hemiselüloz ve diğer polisakarit molekülleri, bitki hücrelerinin ve dokusunun mekanik gücünü artırmak için fonksiyonel olarak bağlanır. Yumuşak odunsuların bileşimi yaklaşık %25–31 lignin, %25–29 hemiselüloz, %40–44 aralığında selüloz ve yaklaşık %1–5 diğer bileşimleri içerirken, sert ağaçların ise bileşimi yaklaşık %16–24 lignin, %25– %35 hemiselüloz, %43-47 selüloz ve %2-8 diğer bileşimleri içermektedir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021).

Lignoselüloz yapısal matris, selülozun bir hemiselüloz tek tabakası ile kaplandığı ve daha sonra lignin ve hemiselülozun iç çekirdek matrisine gömüldüğü karmaşık bir ağ oluşturmaktadır (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021). Son zamanlarda, atık lignoselülozik biyokütle, yüksek kalitesi ve yaygın mevcudiyeti nedeniyle enerji depolama uygulamalarında gözenekli karbon malzeme sentezinde giderek daha popüler hale gelmiştir. Aynı zamanda, sıfır maliyetle çevre dostu bir yenilenebilir kaynaktır (Gurten Inal ve Aktas, 2020). Şekil 2.3’de bitki kaynaklı lignoselülozik biyokütle yapısının basit görseli görülmektedir (Norfarhana ve diğerleri, 2024).



Şekil 2.3. Bitki kaynaklı lignoselülozik biyokütle yapısı

2.1.3. Dünya’da biyokütle potansiyeli

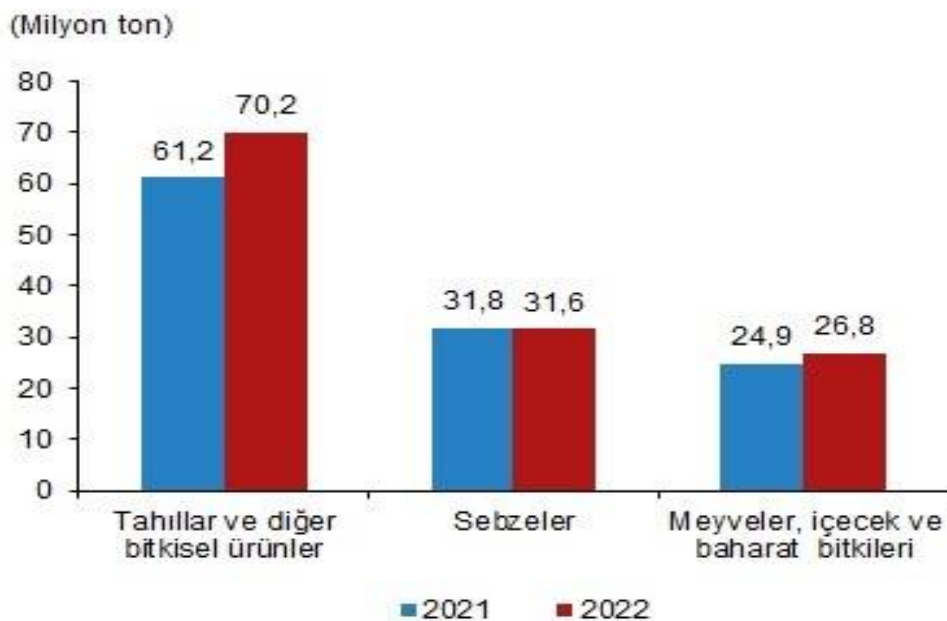
Dünya genelinde mevcut olan toplam 40,6 milyon hektar ormanlık alanın %54’ü, Rusya Federasyonu (%20), Brezilya (%12), Kanada (%9), ABD (%8) ve Çin (% 5) olmak üzere 5 ülkede bulunmaktadır (FAO, 2020; Rashidi ve diğerleri, 2022). Küresel ormanlardaki ortalama toplam canlı biyokütle yaklaşık 606 Gt’ye (ha başına ortalama 149 ton) eşdeğerdir. Ayrıca, Güney Amerika ile Batı ve Orta Afrika’daki tropikal ormanlar, hektar başına 200 tonun üzerinde biyokütle stoku değeri bildirmiştir. Buna karşılık, Güney Amerika ve Afrika kıtalarında 1990 ile 2020 yılları arasında ortalama 8 gigatonluk küresel biyokütle stokunda geriye dönük bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte, Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika bölgeleri toplam biyokütle stokunda artış kaydetmiştir (FAO, 2020).

Önümüzdeki dönemlerde, küresel olarak ortaya çıkan biyo-ekonomiler, daha sonra mevcut biyokütlenin büyük bir tüketimine yol açacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle, sürdürülebilir bir biyokütle üretimi sağlamak için gıda güvenliğini ve diğer çevresel yönleri etkileyecek titiz bir arazi kullanım planlaması gerekmektedir (Daioglou ve diğerleri, 2019). Gıda ve Tarım Örgütü’nün raporuna göre, 1990’dan 2020’ye uzanan 30 yıllık dönemde, küresel orman alanı yaklaşık 178 milyon hektar azalmış ve en yüksek net kayıp Afrika kıtasında gerçekleşmiştir (FAO, 2020). Dünya yüzeyindeki toplam yıllık birincil biyokütle üretiminin yaklaşık 1260 EJ/yıl olduğu tahmin edilmektedir, ki bu gıda, yem, lif ve diğer endüstriyel ürünler için kullanılan 219 EJ/yıl biyokütle de dahil edilmektedir. Ancak sürdürülebilirlik kısıtlamalarını dikkate alan tahminler, mevcut küresel enerji kullanımının yıllık 200-500 EJ/yıl aralığında olduğunu göstermektedir. Biyoenerjinin 2050 yılına kadar olan payının 100-300 EJ/yıl aralığında olması beklenmektedir, bu da gelecekteki küresel enerji karışımının çeyreği ile üçte biri arasında bir değer sağlayacaktır (Sertolli ve diğerleri, 2022).

2.1.4. Türkiye’de biyokütle potansiyeli

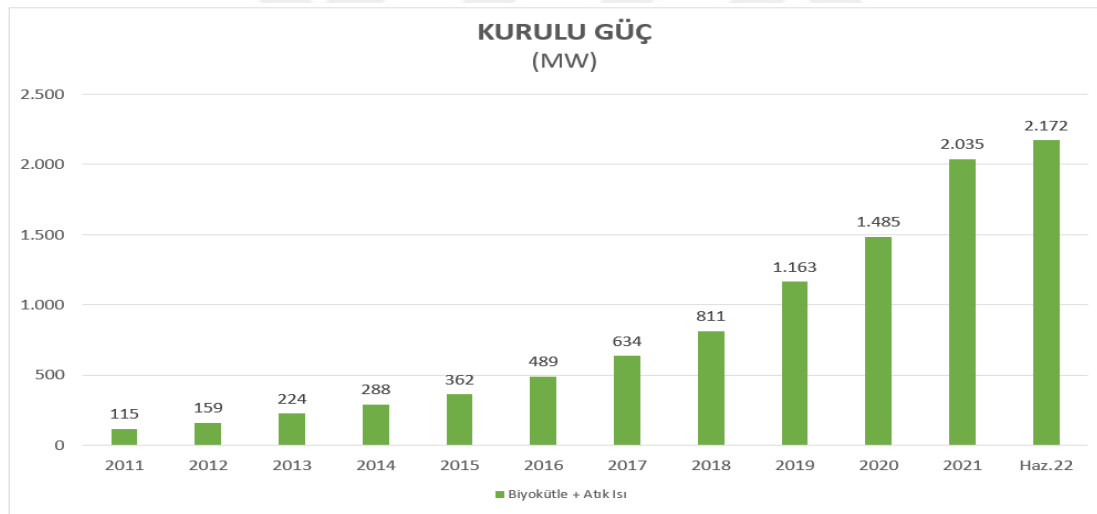
Tarım sektörü, Türkiye’nin önde gelen büyük endüstrilerinden biridir ve ülkenin milli geliri, dış satışı ve endüstriyel kalkınması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Türkiye’de tarım sektörü, tarla bitkilerinden elde edilen büyük miktarda tarımsal atıklara dayanmaktadır. Bu atıklar genellikle kontrolsüz bir şekilde çöpe atılmakta, açık havada yakılmakta veya çürümeye terk edilmektedir. Her iki durumda da çevreye ciddi zararlar

verilmektedir. Ortalama verimli bir arazide, bir hektarlık çiftlikten yılda 80-100 ton yaş veya 25-30 ton kuru biyokütle elde edilmektedir, bu da tarımsal atıkların potansiyelini göstermektedir (Yelmen ve Çakır, 2016). Türkiye istatistik kurumu bitkisel üretim istatistliği verilerine göre, 2022 yılında, tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerde (yem bitkileri hariç) %14,6 artış görülmüş, meyveler, içecek ve baharat bitkilerinde %7,7'lik bir artış yaşanmıştır. Ancak, sebzelerde %0,5'lik bir azalma meydana gelmiştir. Bu verilere göre, 2022 yılında tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerdeki üretim miktarı yaklaşık olarak 70,2 milyon ton, sebzelerde 31,6 milyon ton ve meyveler, içecek ve baharat bitkilerinde 26,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. 2022 yılında meyve, içecek ve baharat bitkileri üretim miktarı bir önceki yıla göre yaklaşık %7,7 artarak 26,8 milyon tona ulaşmıştır. Meyve kategorisindeki üretim miktarları incelendiğinde, elma üretiminde yüzde 7,2, üzüm üretiminde yüzde 13,5, şeftali ve nektarin üretiminde yüzde 13, erik üretiminde yüzde 4,9, çilek üretiminde yüzde 8,8 artış görülmüştür. Zeytin üretiminde bir önceki yıla göre yüzde 71,2 artış yaşanmıştır. Ayrıca incir üretimi %9,4, muz üretimi ise %12,9 artmıştır. Turunçgillerden mandalina üretimi yüzde 2,5 artarken, portakal üretimi yüzde 24,1, limon üretimi ise yüzde 14,6 azalmıştır. Sert kabuklu meyvelerde ise fındık üretimi yüzde 11,8 fıstık üretimi ise yüzde 100,5 artmıştır (TÜİK 2022). Şekil 2.4'de Türkiye'nin 2021 ve 2022 yıllarına ait bitkisel üretim miktarı verilmiştir. Şekil 2.4'den de görüldüğü gibi 2022 yılında bir önceki yıla göre yaklaşık %9 oranında bir artış olmuştur.

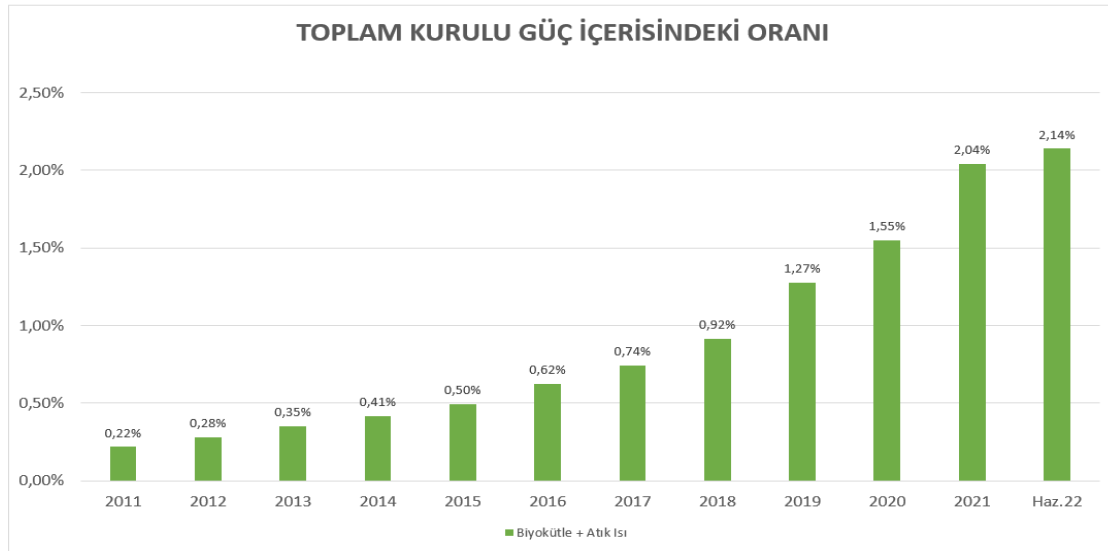


Şekil 2.4. Türkiye'nin Bitkisel Üretimi (TÜİK 2022)

Türkiye, dünya fındık üretiminin %64'ünü, dünya incir üretiminin %26.7'sini, dünya ayva üretiminin %23'ünü, dünya kiraz üretiminin %21.5'ini ve dünya kayısı üretiminin %19'unu sağlamaktadır (Avcıoğlu ve diğerleri, 2019). Türkiye'nin toplam biyokütle enerji potansiyelinin yıllık ortalama 17,0 Mtep (milyon ton petrol eşdeğeri) olduğu tahmin edilmektedir. Hayvansal ve tarımsal artıklardan üretilen enerji potansiyeli 2021 yılında sırasıyla 23.760 terajoule (TJ) ve 998.473 TJ olarak hesaplanmıştır (Guler ve diğerleri, 2021). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından hazırlanan Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası (BEPA) verilerine göre, toplanabilecek atıklarımızın toplam ekonomik enerji eşdeğeri yaklaşık 3.9 MTEP/yıl olarak belirlenmiştir. Şekil 2.5'de son on yılda Türkiye'nin biyokütle atıklardan elde edilen elektrik kurulu gücü verilmiştir. Haziran 2022 sonu itibariyle biyokütle ve atık ısı enerjisine dayalı kurulu güç, 2.172 MW'dir. Bu, toplam kurulu gücün %2.14'üne denk gelmektedir. Yıllara göre kurulu güç değişimi ve toplam kurulu güç içindeki oranı Şekil 2.6'da gösterilmektedir (EİGM,2022).



Şekil 2.5. Türkiye'nin biyokütle atıklardan elde edilen elektrik kurulu gücü



Şekil 2.6. Türkiye'nin yıllara göre kurulu güç değişimi ve toplam kurulu güç oranı

2.2. Karbon Esaslı Malzemeler

Dünyada bulunan organik maddeler arasında karbon, bol miktarda bulunan element olarak kabul edilmektedir (Rashi, 2023). Kristal karbon (grafit ve elmas), polikristal karbon (poliakrilonitril bazlı karbon lifleri) ve amorf karbon (AC ve karbon siyahı) gibi karbon malzemelerinin çok çeşitli allotropları vardır ve bunlar genellikle özel uygulamalar için benzersiz farklı kristal yapılarına sahip özellikler göstermektedir (Gao ve diğerleri, 2017).

Geçtiğimiz yıllarda fullerenler, karbon nanotüpler ve grafen dahil olmak üzere nano yapıları karbon malzemeler, yüksek iletkenlik, mükemmel kimyasal kararlılık, kontrol edilebilir gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alanı ve yoğun elektroaktif bölgeler gibi olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Gao ve diğerleri, 2017).

2.2.1. AC ve üretim yöntemleri

"AC terimi", karbonlu malzemeleri ifade etmektedir ve bunlar sert bir karbon matrisine ve gelişmiş bir iç gözenek yapısına ve yüzey alanına sahiptir (Wickramaratne ve Jaroniec, 2013; Liu ve diğerleri, 2019).

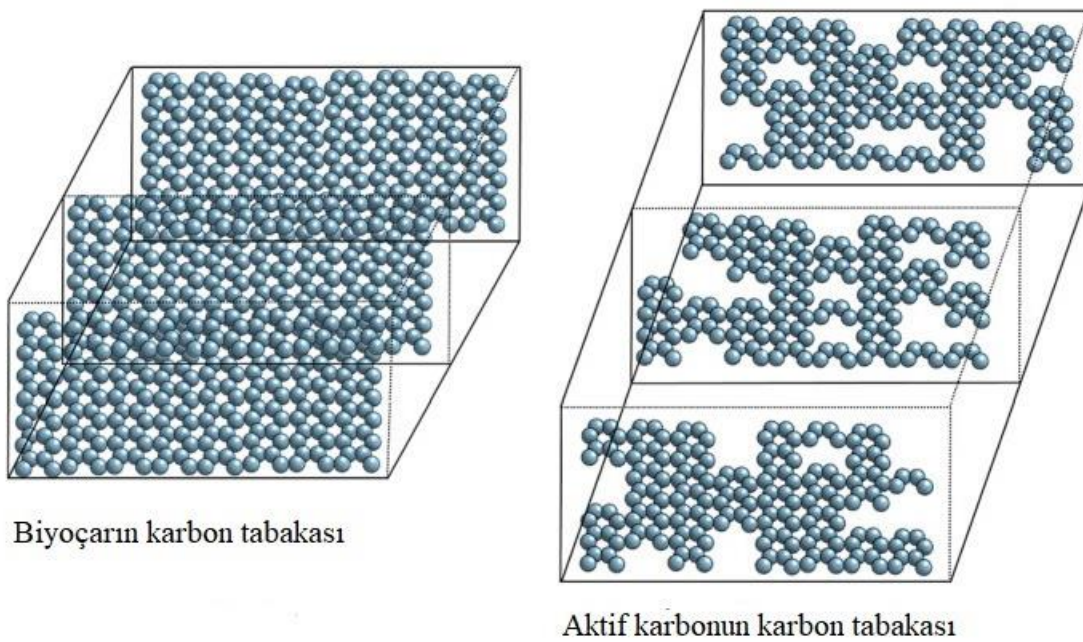
Herhangi bir organik materyalin aktif karbona dönüştürülme potansiyeli bulunmaktadır. Petrol koku, turba ve odun, aktif karbon geliştirme için ortak öncüleridir. Bu nedenle, hangi aktive edici ajanın kullanılacağına karar vermek için bileşenin yapısını anlamak kritik öneme sahiptir. Biyokütledeki yapısal polimerler olan selüloz, hemiselülozlar ve lignin,

AC'nin özelliklerini belirlemektedir. Genel olarak, biyokütle bileşimi selüloz, hemiselüloz ve lignin içermektedir (Azmi ve diğerleri, 2022).

Román, Ledesma, Álvarez-Murillo, Al-Kassir, Yusaf, (2017) göre, lignin selüloza kıyasla tamamen ayrışmak için 850 °C'ye kadar sıcaklık gerektirir. Bu nedenle lignin içeriği yüksek olan malzemelerin daha düşük sıcaklıkta küçük yüzey alanlı AC üretmesi beklenebilir. Bu polimer yapılarına ek olarak, ham maddeler yapısal olmayan bileşimlerden de oluşmaktadır (Román ve diğerleri, 2017).

Gözenek boyutu dağılımı, AC'nin en mühim özelliklerinden biridir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) bakılırsa, aktif karbonda oluşan gözenekler, gözenek boyutlarına göre üç tipe ayrılır: makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözenekler. Makro gözenekler 50 nm'den daha büyük bir çapa sahipken, mikro gözenekler 2 nm'den daha küçük bir çapa haiz boşluklu yapılardır. Mezoporlar makro ve mikro gözeneklerin içinde mevcut yapılardır. Mikro gözenekler, öteki tüm yapılardan daha fazla, gazın adsorpsiyonunda kritik rol oynar ve küçük moleküllerdir. Gözenek duvarlarının karşısındaki kuvvet alanları örtüştüğü için, mikro gözenek yapısı, küçük boşluk alanı sebebiyle muhtelif organik moleküller için bir tuzak rolü görmektedir. Büyük gözenek boyutlarından dolayı, makro gözenekler adsorpsiyon için en az istenilen yapıdır (Azmi ve diğerleri, 2022). Yüksek yüzey alanına sahip olan etken AC'ler, atıksu arıtımı, havadaki zararlı gazların giderimi, solvent geri kazanımı, renk giderimi, yer altı suyu iyileştirmeleri şeklinde pek çok uygulamada kullanılmaktadır (Okman ve diğerleri, 2014; Mamaní ve diğerleri, 2019).

Aktif karbonlar, doğal bir özellik olan gözenek sistemlerindeki düzensizlikler nedeniyle enerjik olarak heterojen malzemeler olarak kabul edilmektedir (Zimny ve diğerleri, 2006). Hemen hemen her lignoselülozik malzeme, AC üretimi için öncü olarak kullanılabilir. Uygun bir öncünün kullanımı, üretilen karbonun ana uygulamalarına ve mevcut kurulum türüne bağlı olsa da, esas olarak bulunabilirliği ve maliyeti ile belirlenir (Uçar ve diğerleri, 2009). Yüksek özgül yüzey alanına ve boşluk oranına sahip amorf bir karbon malzemesi olan aktif karbon, birçok alanda ekonomik bir adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Liu ve diğerleri, 2020). Şekil 2.7'de biyokömürün karbon yapısının ve aktif karbonun, karbon modeli görünümü verilmiştir (Yu ve diğerleri, 2024).



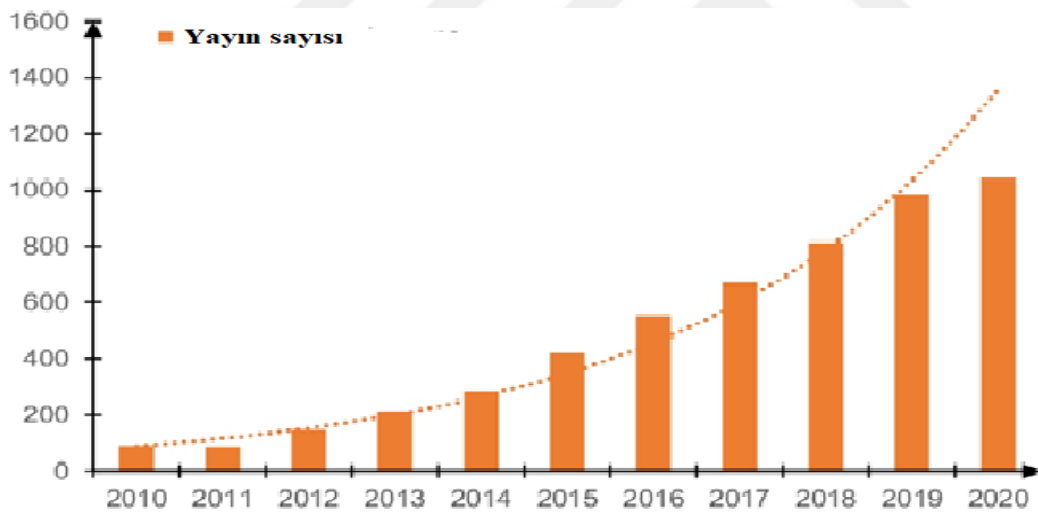
Şekil 2.7. Aktivasyon sürecinde biyokömürün ve AC'nin karbon katmanı modeli

Yüksek güç için AC'ler içindeki mezogözeneklerin oranı (yani, $50 \text{ nm} > \text{gözenek çapı} > 2 \text{ nm}$) EDLC'lerin kapasitif performansını belirleyen temel faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Çünkü tam bir elektrik dizisi çift katmanlar oluşturabilir ve çözünmüş iyonlar bu tür gözenekler içinde serbestçe hareket edebilir, ancak yüksek oranda mezogözenek belirli yüzey alanı kaybına neden olmaktadır (Wu ve diğerleri, 2005). AC'lerin dokusal özellikleri ve yüzey alanı dışında, yüzey fonksiyonel grupları, absorpsiyon oranını artırmak için adsorbat moleküllerinin bağlanmasını teşvik etmektedir. Aktivasyon işlemi sırasında oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu nedeniyle çoğu aktif karbonda karboksil ve fenol fonksiyonel grupları baskındır (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021); (Demiral ve diğerleri, 2021). Biyokütle bazlı aktif karbonun süperkapasitör uygulamalarında kullanımı, sadece ekonomik faktörlere değil, aynı zamanda nitrojen, oksijen ve kükürt gibi heteroatomların içsel özelliklerine de dayanır; çünkü bunlar yüksek kapasiteye mükemmel bir şekilde katkıda bulunmaktadır (Rashidi ve diğerleri, 2022). Hiyerarşik gözenek yapısı, AC'nin çeşitli uygulamalarına katkıda bulunur ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşımak için iyi bir ortamdır (Liu ve diğerleri, 2020; Treeweranuwat ve diğerleri, 2020). Amorf karbonun aktif formlarda işlenmesi, kimyasal reaksiyonlar ve emilim için geniş yüzey alanı sağlayan zenginleştirilmiş gözenekli içerikle sonuçlanır. Günümüzde AC esas olarak hava ve gazların filtrelenmesi, atık suyun arıtılması, organik kirleticilerin, ağır metallerin, organik boyaların (altın, gümüş, cevher gibi) uzaklaştırılması ve katalizör/katalizör desteği

sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Yüksek performanslı katmanlı kapasitörde yüksek gözenekli aktif karbon kullanılmaktadır (Hamza ve diğerleri, 2021).

Ek olarak, yalnızca karbon öncüllerinin seçimi değil, AC sentezi için çevreye zarar vermeyen yolun uygulanması da “yeşil ve sürdürülebilir kimya” ilkeleriyle uyum sağlamak açısından önemlidir. "Yeşil ve sürdürülebilir kimya" yaklaşımı teorik olarak, tehlikeli maddeler veya toksik süreçler olmadan üretimi teşvik etmek için yenilenebilir hammaddelerin ve uygun teknolojilerin kullanımına odaklanmaktadır (Sheldon, 2018; Rashidi ve diğerleri, 2022).

Bu aktif karbonların süperkapasitörler olarak yararları nedeniyle, bu alanla ilgili bilimsel araştırmalara artan bir ilgi vardır. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi **Web of Science'a** bakıldığında, “**activated carbon for supercapacitor**” konusu ile ilgili yayınların sayısı, hızlanma eğilimi göstermiştir,



Şekil 2.8. AC’den elde edilen süperkapasitör ile ilgili yayınlarının yıllara göre dağılımı

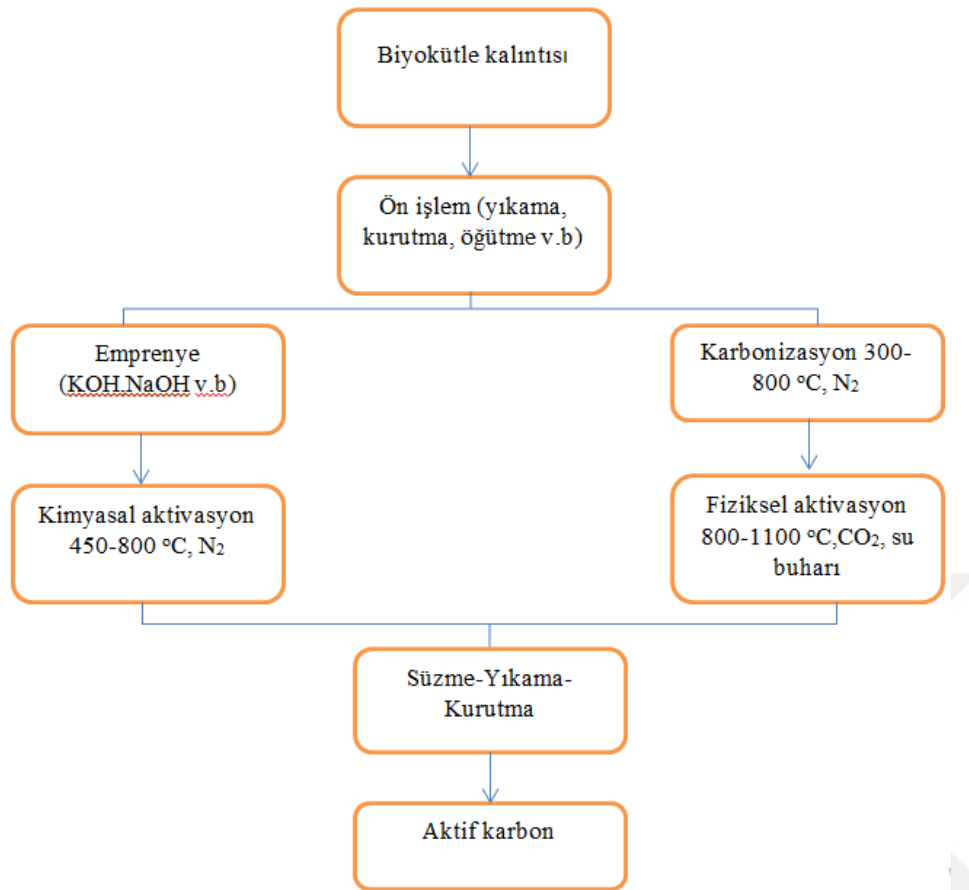
AC elde etmek için fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntem vardır (Mamaní ve diğerleri, 2019; Lobato-Peralta, ve diğerleri, 2021b). Karbonun aktivasyonu, hem fiziksel hem de yumuşak ve sert şablon teknikleri gibi kimyasal bir işlemle yapılabilir (Tripathy ve diğerleri, 2021).

AC'lerin dokusal ve kimyasal özellikleri, öncülerine, üretim koşullarına ve aktive edici ajanın tipine bağlıdır. Piroliz ile kullanılan hammaddenin tek ve iki aşamalı fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile termal bozunmasıyla üretilirler. Kimyasal

aktivasyonda, inorganik asitler (H_3PO_4 , HCl ve H_2SO_4), alkali hidroksitler ($NaOH$, KOH) alkali karbonatlar (Na_2CO_3 , K_2CO_3) ve metal tuzlar ($ZnCl_2$, $FeCl_3$) aktifleştici olarak kullanılmaktadır (Shen ve Fu, 2018; Gao ve diğerleri, 2020; Koyuncu ve diğerleri, 2022).

Fiziksel süreçle aktivasyon, iç karbon kütlesinin büyük miktarlarda çıkarılmasını gerektirir ve bu da iyi gelişmiş karbon yapılarına yol açmaktadır. Kimyasal süreç ise ayrışmayı kullanır ve bu da karbon verimini artırır. Ayrıca, aktivasyon sürecinin gözenek yapısını ve morfolojisini spesifik yüzey alanında kapsamlı bir artışla tersine çevirmesi anlaşılır bir durumdur, ki bu gelişmiş bir elektriksel çift katmanlı kapasitans için çok kritiktir (Zhu ve diğerleri, 2018; Song ve diğerleri, 2019).

Son zamanlarda yayınlanan literatürün çoğunluğu, süperkapasitör uygulamaları için kimyasal olarak aktifleştirilmiş karbon yerine fiziksel AC kullanımına ilişkin araştırma eksikliği olduğunu göstermektedir. Fiziksel aktivasyon, biyokütlenin oksijensiz koşullarda karbonizasyona tabi tutulması ve daha sonra 800 ila 1100°C arasındaki sıcaklıklarda oksitleyici bir madde olarak buhar ve karbon dioksit kullanılarak reaksiyona girmesiyle iki işlemi içermektedir. Bu fotoaktivasyon olarak bilinmektedir (Gonzlez-García, 2018; Rashidi ve diğerleri, 2022). şekil 2.9’da AC retim yöntemleri verilmiştir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021).



Şekil 2.9 AC üretim yöntemleri

a) Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, öncünün inert bir atmosferde karbonize edildiği iki adımı takip etmektedir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021; Khuong ve diğerleri, 2021). Karbonizasyon işleminin ilk aşamasında, hammaddeler orta sıcaklıkta inert bir atmosferde ilkel gözenek yapısına sahip kömürlere karbonlaştırılmaktadır (Gao ve diğerleri, 2017). Aktivasyon sürecinin ilk aşamasında şu işlemler gerçekleşir: katran birikintilerinin ortadan kaldırılması, piroliz sırasında oluşan gelişmemiş gözeneklerin açılması ve yeni gözeneklerin geliştirilmesi olarak sıralanabilir (Pallarés ve diğerleri, 2018).

İkinci aşamada, kimyasal olarak aktifleştirilmiş ve/veya kimyasal olarak aktif olmayan hammaddenin inert bir atmosfer altında karbonizasyonunu takiben, hava, karbon dioksit veya buhar gibi oksitleyici gazların mevcudiyetinde ortaya çıkan kömürün yüksek sıcaklıkta pirolizi ile gerçekleştirilmektedir (Shen ve Fu, 2018; Koyuncu ve diğerleri, 2022). Belirtildiği gibi, fiziksel aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonun dokusal özelliklerinin kontrolü sorumludur ve oksitleyici ajan olarak buhar kullanıldığında

heteroatomlar kaybolmaktadır (Méndez ve diğerleri, 2005; Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021; Khuong ve diğerleri, 2021; Lopes ve diğerleri, 2021). Uzun bir aktivasyon periyodundan sonra gözenek genişlemesi baskın etki haline gelirken, gözenek derinleşmesi ve yeni gözenek oluşumu ciddi şekilde azalmaktadır (Pallarés ve diğerleri, 2018).

b) Kimyasal Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığında, kimyasal aktivasyon daha düşük dönüşüm sıcaklığı, daha kısa aktivasyon süresi, daha yüksek karbon verimi, daha büyük spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik gibi birçok üstün özelliğe sahiptir (Gao ve diğerleri, 2017).

ZnCl₂, KOH, K₂CO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, vb. gibi bir kimyasal aktifleştirici ajan, karbon öncüsünün aktivasyonunu sağlamak için yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca kimyasal aktivasyon yöntemi, fiziksel aktivasyon yöntemine göre iyi gelişmiş gözenekler, daha yüksek karbon verimliliği ve daha düşük sıcaklık gerektiren aktif karbon üretmektedir. Ek olarak kimyasallar, daha yüksek adsorpsiyon hızlarına olanak tanıyan çok sayıda fonksiyonel aktif grup sağlayan yüzey heteroatomlarının veya karboksil, fenol ve hidroksil gruplarının dahil edilmesini sağlamaktadır (Zhang ve diğerleri, 2021). Aktivasyon işleminde ham biyokütlenin KOH ile aktive edilmesinin yanı sıra CaCl₂, NaCl, ZnCl₂, KCl, K₂FeO₄ ve H₃PO₄ gibi diğer aktive edici ajanlar da kullanılmıştır. Thangavel ve diğerleri (2017), farklı aktive edici reaktifler (KOH, ZnCl₂ ve H₃PO₄) tarafından hazırlanan aktif karbonun elektrokimyasal özellikleri ile yapısı arasındaki ilişkiyi incelemiştir (Thangavel ve diğerleri, 2017). J. Wang ve diğerleri (2020) ise, KOH ile yapılan deneysel çalışmaların, aktive edici maddenin yüzeylerdeki gözeneklerin dağılımını güçlü bir şekilde etkilediğini gösterdiğini belirtmişlerdir. KOH tarafından aktive edilen numune yüzeyindeki gözenekler genellikle büyük, açık ve hiyerarşiktir. ZnCl₂ tarafından aktive edilen numune yüzeyindeki gözenekler net bir şekilde görülmemektedir. Numune yüzeyinin H₃PO₄ ile aktive edildiği numuneler, içine küçük gözenek gömülü olan büyük boşluklar göstermiştir (Wang ve diğerleri, 2020).

Son çalışmalar, KOH'nin yüksek oranda mikro ve gözenekli aktif karbonun hazırlanması için etkili bir aktivasyon ajanı olduğunu göstermiştir. Önemli bir şekilde, KOH'nin molar oranı, üretilen aktif karbonun gözenekliliğini ve işlevselleşmesini kontrol etmede iyi bir rol oynamıştır. Bu işlem sırasında K⁺ iyonları, çok sayıda gözenek ve ayrıca hidroksil ve

karbonil grupları dahil olmak üzere oksijenli fonksiyonel gruplar oluşturmak için biyokömürün yüzeylerindeki karbon atomları ile etkili bir şekilde reaksiyona girer ve böylece potansiyel olarak AC'nin yüzey hidrofiliğini arttırmaktadır (Bharath ve diğerleri, 2021).

H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyonda asit, biyokütlerde bulunan hemiselüloz ve selüloz polisakkaritleri arasındaki glikozidik bağın hidrolizini yaymaktadır. Bu işlemde dağlama gerçekleştirilir ve H₃PO₄ moleküllerinin ayrışma sonrası parmak izi gözenekleri oluşturmaktadır (Kan ve diğerleri, 2017; Khanday ve diğerleri, 2019). H₂SO₄ üretilen karbonun yüzeyinde karboksilik, fenolik ve laktonik asitler gibi fonksiyonel bölgeler gözlenmiştir. Ayrıca, artan emprenye oranı ile mikro gözeneklilik azalmıştır. Düşük yüzey alanının atık malzemelerindeki düşük lignin içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir (Cui ve Atkinson, 2017). KOH ve NaOH, iyi oluşturulmuş gözenekleri ve kayda değer yüksek yüzey alanlı aktif karbonu geliştirmek için yaygın alkali aktive edici ajanlardır. Örneğin, KOH, biyokütle karbonizasyonu sırasında katran oluşumunu engeller ve 700 °C'nin altındaki sıcaklıklarda K₂O ve K₂CO₃ oluşturmak için karbon öncüsü ile 2 aşamada reaksiyona girmektedir. Daha sonra, sıcaklık ~800°C'ye ulaştığında, bu bileşikler öncü ile reaksiyona girerek CO₂, CO ve K üretir, bu da işlemde yüksek yoğunlukta mikro gözenek hacmi ve dar gözenek boyutu dağılımı oluşturmaktadır (Nam ve diğerleri, 2018; Spessato ve diğerleri, 2019; Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021);

Kimyasal aktivasyon yöntemi, üretim maliyetlerinin daha düşük olmasını sağlar ve fiziksel aktivasyon yöntemine kıyasla gelişmiş gözenek yapısına ve daha geniş yüzey alanına sahip ürünler üretilmektedir (Ao ve diğerleri, 2018). KOH, genellikle H₃PO₄ ve ZnCl₂ gibi diğer kimyasal aktivatörlere göre çevreye daha az zararlı olmakla birlikte, yüksek yüzey alanına ve gelişmiş mikro gözeneklere sahip AC üretmek için tercih edilmektedir (Mamaní ve diğerleri, 2019). KOH kullanmanın bir diğer avantajı, KOH ve karbon arasındaki etkileşimden sonra oluşan K₂CO₃'ün numunenin aşırı yanmasını önleyebilmesi ve bunun sonucunda yüksek verimlilik ve iyi gelişmiş iç gözeneklilik sağlamasıdır (Hui ve Zaini, 2015). Daha önce yapılan çalışmalara göre KOH ile aktivasyon süreci üç aşamada gerçekleşmektedir. Öncelikle potasyum, kömürün karbon bileşenleriyle reaksiyona girerek gözenekli ağ mimarisine sahip bir karbon yapısı oluşturur. İkinci aşamada ise üretilen su buharı ve karbondioksit, karbon içeren malzeme ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girer. Bu, karbon gözenekliliğinin gelişmesine katkıda bulunan fiziksel bir aktivasyon sürecidir.

Üçüncü adım, elde edilen metalik potasyumun karbon-matrisine difüzyonunu içerir ve bu da karbon kafeslerinin oluşmasına yol açmaktadır (Muthanna Ahmed ve Theydan, 2012); (Gao ve diğerleri, 2017).

KOH aktivasyonunun daha geniş spesifik yüzey alanına ve iyi gözenek gelişimine sahip AC ürettiği açıktır. Bunun nedeni muhtemelen potasyum metal iyonlarının karbon ağına dahil edilmesi yoluyla karbon kaybını hızlandıran gözeneklerin oluşmasıdır (Joseph ve diğerleri, 2006; Hui ve Zaini, 2015). Aktivasyon işlemi sırasında aşağıdaki Eş 2.1, Eş 2.2, Eş 2.3 reaksiyonlar gerçekleşir:



Aktivasyon sırasında potasyumun karbon ağına karışmasının bir sonucu olarak hem mezogözenekler hem de mikro gözenekler oluşmaktadır. Ayrıca, aşağıda Eş 2.4 de gibi ikincil bir reaksiyonun meydana gelme olasılığı da vardır (Hui ve Zaini, 2015).



2.2.2. AC üretim teknolojileri

Aktivasyon için üretim stratejileri, AC hazırlığının çok önemli bir yönüdür çünkü enerji tüketiminin karmaşıklığını ve tekno-ekonomik fizibilitiyi ölçmek ve yapısal özellikleri kontrol etmek mümkündür. Biyokütle kalıntılarından AC üretmek için geleneksel (döner fırın, akışkan yataklı, sabit yataklı), mikrodalga destekli ve güneş reaktörleri gibi reaktörler kullanılmıştır (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021).

Hidrotermal Karbonizasyon (HTC)

HTC işlemi, Bergius tarafından selülozdan sentetik kömür denendiğinde keşfedilmiştir (Pauline ve Joseph, 2020). Hidrotermal Karbonizasyon (HTC) çöp, biyo katılar, tarım gibi çok çeşitli organik atıklardan hidrokömür olarak katı yakıt üretmek için biyokütlenin sulu

ortamda 180–300 °C sıcaklıklar ve kendi ürettiği basınç altında arıtıldığı termokimyasal bir işlemdir (Pauline ve Joseph, 2020). Bu termokimyasal dönüştürme işlemi, hammaddeyi sıvı yakıta dönüştürmek için suyun mevcudiyetiyle birlikte yüksek basınç ve sıcaklığı kullanılmaktadır. Diğer biyokütle dönüştürme biçimlerine kıyasla çeşitli avantajlar sunmaktadır. Islak biyokütle de dahil olmak üzere daha geniş bir hammadde yelpazesini işleme kapasitesine sahiptir ve hammadde birimi başına daha yüksek miktarda biyoyakıt verebilir (Zakaria ve diğerleri, 2023). Nihai ürün, proses koşullarına bağlı olarak katı (hidrokömür), sıvı (biyo-yag) veya gaz (syngaz) olabilmektedir (Libra ve diğerleri, 2011; Pauline ve Joseph, 2020).

Hidrokömürün, ağırlıkça yaklaşık %26-38 içeren piro-kömür ile karşılaştırıldığında minimum kül içeriğine (~1.9 ila %3.1) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, hidrokarbon ürünlerinden AC sentezinin avantajlı olduğu, çünkü hidrokarbonun karboksil, karbonil ve fenol grupları gibi oksijen açısından zengin fonksiyonel gruplarla olağanüstü yüzey işlevselliklerine sahip olması nedeniyle daha sonraki aktivasyon sürecini iyileştirebileceği de rapor edilmiştir. Biyokütlenin hidrokarbonlara dönüştürülmesi karmaşık fakat uygulanabilir bir süreçtir çünkü biyokütlenin ana bileşenleri selüloz ve lignin gibi çeşitli polimer zincirleridir. Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin içerdiği hemiselüloz hidrolize olur ve polimerizasyon yoluyla hidrokömür oluşumuna yol açmaktadır. Ayrıca biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu, hidrokarbon ürünlerinin kimyasal özelliklerini de geliştirir. Literatüre dayanarak, lignoselülozik biyokütlenin, yüksek sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyondan dolayı yüksek miktarda oksijen fonksiyonel grubu ile karakterize edildiği sonucuna varılabilir (Falco ve diğerleri, 2013; Jian ve diğerleri, 2018; Rashidi ve diğerleri, 2022).

Hidrotermal proseslerde, kuru pirolizde olduğu gibi reaksiyonun sıcaklığı ve basıncı ürünün dağılımını belirler. 220 °C'ye kadar proses sıcaklıklarında ve yaklaşık 2 bar'a kadar karşılık gelen basınçlarda, çok az miktarda gaz (%1 ila %5) üretilir ve organik maddenin büyük bir kısmı katı kalır veya katıya dönüşmektedir. Sıcaklık ve basınç artmaya devam ederse su süperkritik hale gelir ve birincil ürün gaz haline dönüşmektedir (hidrotermal gazlaştırma). Proses koşullarına bağlı olarak daha fazla metan veya hidrojen üretilmektedir (Libra ve diğerleri, 2011).

Mikrodalga Destekli Üretim

Bugüne kadar, mikrodalga ısıtma, yüksek AC verimi nedeniyle ısıtma amaçları için tercih edilen yöntemlerden biridir. Yatay mufla fırını veya döner fırın yaklaşımı yoluyla geleneksel ısıtma göz önüne alındığında, daha yüksek sıcaklık ve daha yüksek ağırlık kaybıyla sonuçlanan kapsamlı aktivasyon süresi içermektedir (Gao ve diğerleri, 2013; Rashidi ve diğerleri, 2022). Teorik olarak, frekansı 0,3 ila 300 GHz ($\lambda = 1$ mm ila 100 cm) arasında değişen bir elektromanyetik radyasyon şekli olan mikrodalga enerjisi (Li ve diğerleri, 2016; Rashidi ve diğerleri, 2022). Dielektrik ısıtma yoluyla mikrodalga enerjisinin dönüştürülmesi yoluyla malzemelere doğrudan ısı verildiği bir işlemdir. Dielektrik ısıtma mekanizması, malzemelerin dipol dönüşü ve parçacıkların içindeki iyonik iletim yoluyla mikrodalga enerjisi aldığı dipolar ve arayüzey polarizasyon etkilerini içermektedir (Yek ve diğerleri, 2019).

Mikrodalga ısıtmayla üretilen ısı, polar moleküllerin dönmesine ve dipolar polarizasyon adı verilen belirli bir frekansta dipolleri indüklemesine neden olmaktadır. Ayrıca artan parçacık rotasyonu, daha güçlü bir mikrodalga ısıtma etkisine yol açarak karbonlu malzemelerde tek tip ve hacimsel mikrodalga ışınlamaya neden olmaktadır. Frekansı değişen yüksek hızlı elektromanyetik dalgalarla birleştirilen temassız enerji aktarım işlemi teknolojisi, katı parçacıklara kısa sürede büyük miktarda ısı aktarılabildiğini göstermiştir. Mikrodalga ısıtmada malzemenin merkezinden dış yüzeye doğru başlayan sıcaklık gradyanı ile ısı geçişi olmaktadır (Ao ve diğerleri, 2018); (Rashidi ve diğerleri, 2022).

Yapılan önceki çalışmalarda, fırından ve mikrodalgadan AC veriminin sırasıyla %29,1 ve %40,2 olduğu bildirmiştir. Bu durum, mikrodalga'nın yüksek verim, daha düşük sıcaklık ve daha az aktivasyon süresinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bir elektrikli fırın kullanan aktivasyon işleminin mikrodalga işlemeye kıyasla yaklaşık 3-20 kat daha fazla enerji tükettiği de bildirilmiştir (Ao ve diğerleri, 2018); (Rashidi ve diğerleri, 2022).

FIRIN/REAKTÖR İle Üretim

Fırın teknolojisi yıllardır alternatif akım üretimi için geleneksel bir ısıtma yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bir fırında, ısı kaynağı kömür yatağının dışındadır ve burada ısıtma mekanizması iletim ve konveksiyon yoluyla ısı transferini içermektedir. Özellikle, üretilen

ısı, karbonlu malzemelerin dış yüzeyi ile etkileşime girer ve bu daha sonra termal gradyan nedeniyle yavaş yavaş parçacıkların iç kısmına yayılmaktadır (Rashidi ve diğerleri, 2022).

Fırın teknolojisi, üstün yüzey özelliklerine sahip AC üretmek için karbonlu malzemeleri yüksek bir sıcaklıkta ısıtmayı içermektedir. Temel olarak, hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel ölçekte, borulu fırın, mufla fırını, çoklu ocak, döner fırınlar ve akışkan yataklı reaktör gibi çeşitli fırın türleri mevcuttur (Rodrguez-Reinoso, 2008; Rashidi ve diğerleri, 2022). Fırın yatay veya dikey olarak kategorize edilebilir. Borulu fırın genellikle küçük ölçekli laboratuvar çalışmalarında kullanılırken, hem döner fırın hem de akışkan reaktör genellikle pilot tesis AC sentezinde ve ayrıca endüstriyel tesislerde uygulanmaktadır (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021).

İkinci tip fırın teknolojisi, laboratuvar ölçeğinde de en sık kullanılan mufla fırınıdır (imbikli fırın olarak da bilinir). Bir kanat veya kaldırma kapısı ile donatılmış mufla fırını, harici ısının ısıtılan numunelere yayıldığı, elektrikle ısıtılan küçük bir kapalı odadır. Birinci tip fırının aksine, bu mufla fırını, giriş veya çıkış gaz portu olmadığı için hava varlığında kullanım için idealdir. Bundan dolayı, böyle bir fırının, aktive edici ajan olarak buhar veya CO₂'nin gerekli olduğu fiziksel aktivasyon yöntemi için pratik olmadığı söylenmektedir. Kül fırınının diğer dezavantajları şunları içermektedir: istenen sıcaklığa ulaşmak için uzun süre, yavaş ve homojen olmayan ısıtma hızı ve ayrıca kontrol edilemeyen fırın atmosferidir (Rashidi ve diğerleri, 2022).

Son olarak, yükseltme ve endüstriyel AC sentezi için uygun fırın teknolojisi, döner fırın, çok ocaklı fırın ve akışkan yataklı reaktördür (Ortiz ve diğerleri, 2005; Rashidi ve diğerleri, 2022). Döner fırın, katı yatağın eksenel yer değiştirmesini kolaylaştırmak için uzunlamasına eksen etrafında yavaşça dönen ve tahliye ucuna doğru yaklaşık %2-6 eğimli olan yatay bir silindiri ifade etmektedir (Rashidi ve diğerleri, 2022).

Reaktör/fırın yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu teknik, yüksek bakım maliyeti, gaz ve enerji tüketimi, ısı fırının içindeki her şeyi hedeflediğinden düşük ısı transfer verimliliği ve uzun aktivasyon süresi ve uzun aktivasyon süresi nedeniyle azalan AC verimi nedeniyle daha az verimlidir (Liew ve diğerleri, 2018; Yek ve diğerleri, 2019; Rashidi ve diğerleri, 2022).

Özetle, yukarıda bahsedilen teknolojilerin karşılaştırmalı tartışması kapsamlı bir şekilde sunulmuştur. Reaktör/fırın ve hidrotermal karbonizasyon teknolojileri gibi geleneksel alternatif akım üretim teknolojileri, daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun tepki süreleri gerektirir ve bunlar genellikle işletme maliyeti açısından istenmeyen bir durumdur. Geriye dönüp bakıldığında, mikrodalga aktivasyon teknolojisi, daha düşük güç tüketimiyle AC gücü üretmek için daha basit ve daha hızlı çözümler sunmaktadır (Rashidi ve diğerleri, 2022).

PLAZMA İle Üretim

Plazma işlemi, son zamanlarda ısıtma ve yakma teknolojilerin de kullanımı artan bir yöntemdir. Gözenekli karbon adsorbanlarının yüzey kimyasını veya dokusal özelliklerini değiştirmek için başka bir stratejidir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021).

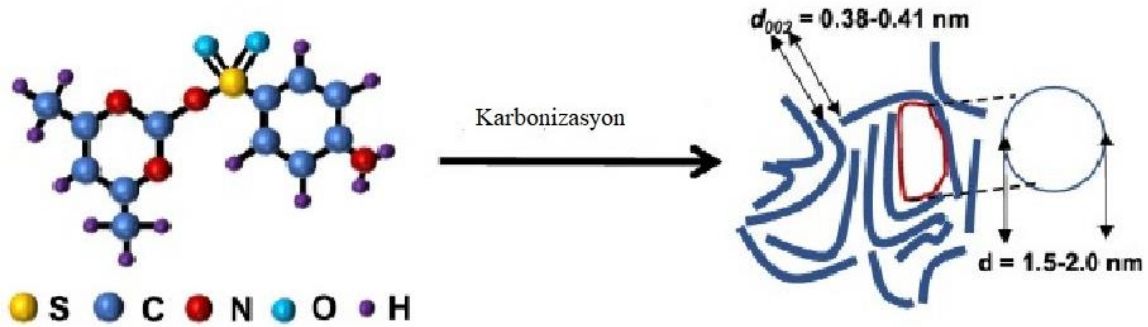
2.2.3. Hard karbon ve yapısı

Hard karbon (HC) malzemeler genellikle karbon açısından zengin öncü malzemelerin (ham maddelerin) pirolizi ile elde edilir. Tipik öncüller biyokütle ve organik polimerlerdir; biyokütle Dünya üzerinde yaygındır ve yenilenebilir. Bu nedenle yenilenebilir biyokütlenin pirolizi, karbonlu malzemelerin üretimi için uygun maliyetli ve kolayca ölçeklenebilir bir yöntem haline gelmiştir. Farklı karbon öncüllerinin seçilmesiyle biyokütleden elde edilen hard karbonun elektrokimyasal özellikleri tamamen farklıdır (Lu ve diğerleri, 2020).

Son yıllarda, (HC) malzemeler, Na-iyon piller için anot malzemeleri olarak önemli bir ilgi kazanmıştır (Nita ve diğerleri, 2021). Son araştırmalar, heteroatomların mevcut olan elektriksel iletkenliğe, yüzey aktivitesine, kimyasal enerji depolamasına ve mekanik özelliklere katkıda bulunduğunu göstermiştir (Arvas ve diğerleri, 2022).

(HC)'nin yapısı, yanlış hizalanmış grafen katmanları ve gözeneklerden oluşan karmaşık bir kompozit matris olarak tanımlanabilir. Çoklu yanlış hizalanmış ve küçük grafen katmanlarına genellikle turbostratik alanlar denir. Bu alanlar çapraz bağlıdır ve genellikle ultramikrogözenekler (ortalama gözenek boyutu <1 nm) olarak adlandırılan nanoboşluklar oluşturur. Bu nedenle sert karbonlar esas olarak sp^2C 'den ve daha az oranda kusurundan ve O, H ve N gibi heteroatomlardan oluşmaktadır (del Mar Saavedra Rios ve diğerleri, 2022).

Şekil 2.10'da biyokütlenin karbonizasyon sonrası hard karbona dönüşümünün basit görseli verilmiştir (Huang ve diğerleri, 2023).



Şekil 2.10. Hard karbonun d002 yapısal alanı

Büyük d002 alanı ve kusurları olan düzensiz bir yapıya sahip olan hard karbonun Na girişi için özellikle etkili olduğu kanıtlanmıştır. Na eklenmesi, bir galvanostatik/şarj deşarj eğrisinde gözlemlendiği gibi iki aşamada gerçekleşir: yüksek voltajda ($> 0,1$ V) eğimli bir bölge ve düşük voltajda ($< 0,1$ V) bir plato bölgesi. Eğimli ve plato bölgelerinin kesin olarak atfedilmesi literatürde hala çok tartışılan bir konu olsa da, Na'nın grafen katmanları, karbon gözenekleri ve kusurlar arasına girmesi önerilen ana mekanizmadır (Nita ve diğerleri, 2021).

(HC) Üretim Yöntemi

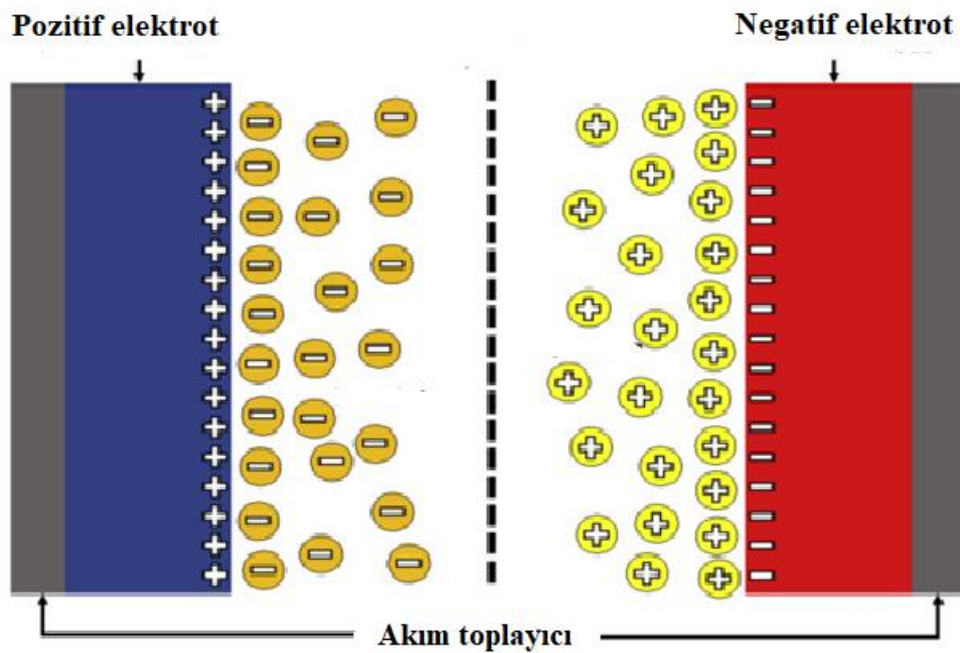
Biyokütle atıkları, yüksek sıcaklıklarda (genellikle > 1000 °C) piroliz yoluyla HC elde etmek için kullanılabilir (Nita ve diğerleri, 2021; del Mar Saavedra Rios ve diğerleri, 2022). Bu çalışmalar, belirli bir sıcaklık için, elde edilen karbonların özelliklerinin öncüye ve onun ilk makromoleküler ve kimyasal yapısına bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, piroliz sıcaklığı da HC'lerin özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Genel olarak, sıcaklık artışından sonra (1000–1600 °C) spesifik yüzey alanı, grafit ara katman alanı, fonksiyonel gruplar ve kusurlardaki azalmalar meydana gelmektedir (Nita ve diğerleri, 2021).

2.3. Süperkapasitörler

Tarihsel olarak Helmholtz, Stern ve Gouy Chapman tarafından bir metal elektrotun yüzeyine yakın iyonların dağılımı için ilk modeli tasarlamışlardır. Stern, çözeltideki iyonların nokta yükler gibi davranmadığını düşünmüş ve iyon yüklerinin merkezinin metal yüzeyden biraz uzakta olduğu modelini öne sürerken, Gouy-Chapman modelinin dağılımı benimsenmiştir. Sonunda, 1947'de Grahame, bir iyonun çözülüp çözülmediğine veya doğrudan katı duvarla etkileşime girmesine bağlı olarak elektrot yüzeyine farklı en yakın yaklaşım düzlemlerini öngörerek bir metal/çözelti arayüzü modeli önermiştir. Bu nedenle, Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeli (elektronik çift katman) doğmuş ve günümüzde hala niteliksel olarak kabul edilmektedir (Conway, 1999).

Uygulama açısından, Becker ve Ferry, karbon malzemelerin en eski ve ufuk açıcı patentini 1957'de General Electric depolanabilir enerji voltajın karesi ile arttığı için 4 V'a kadar daha yüksek çalışma voltajları ve daha büyük enerji yoğunluğu sağlayan elektroliti bulmuştur (Conway, 1991).

1990'lardan beri, süperkapasitörlerin araştırma ilgi alanları yıldan yıla artmıştır. Pillerin ve süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu üzerindeki avantajlarını birleştirmek için, 2000'li yıllarda yeni bir hibrit süperkapasitör konsepti büyük ilgi görmüştür (Dubal ve diğerleri, 2015). Elektrokimyasal kapasitör veya süperkapasitör terimi, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörleri (EDLC'ler) ifade etmektedir (Lewandowski ve diğerleri, 2010; Dong ve diğerleri, 2023). Ultra kapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler, yüksek şarj-deşarj, yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve olağanüstü döngüsel kararlılık sunmaktadır. Bu nedenle, büyük ölçekli enerji depolamada kullanım için umut verici adaydırlar (Ahmed ve diğerleri, 2018). Süperkapasitörler, güçlü elektrikli araçlar ve elektrik enerjisi dönüştürme ve depolama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluğu, pratik uygulamalarının daha fazla genişlemesini sınırlamaktadır (Manjakkal ve diğerleri, 2023). Şekil 2.11'de Süperkapasitör cihazları, kısa devreleri önleyen bir zarla aralarında ayrılmış ve akım toplayıcılara bağlanan 2 elektrot ile birleştirilmiş basit montajı görülmektedir. Bu elektrotlar, katı veya sıvı olabilen ve çözünmüş iyonlar içeren bir elektrolit içine daldırılır ve cihaz içinde yük transferine izin vermektedir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021); (Zhou ve diğerleri, 2021).



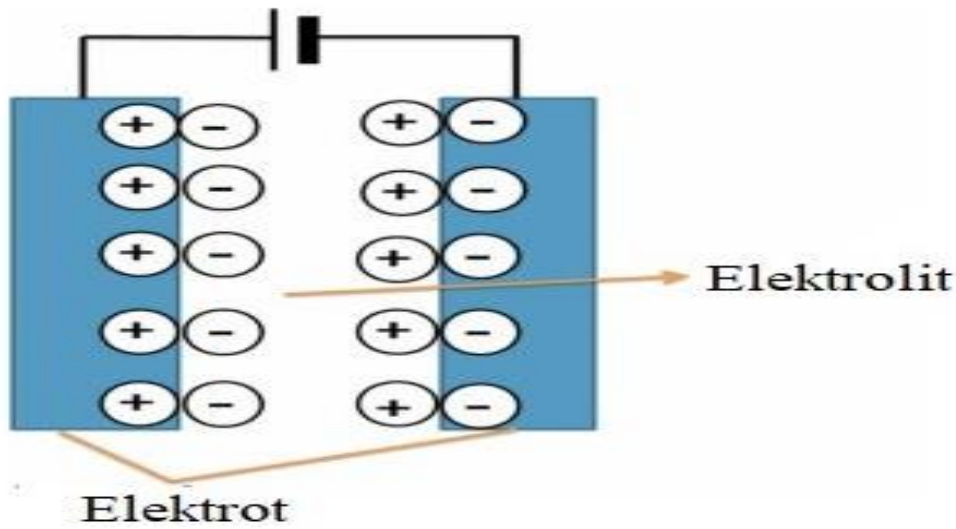
Şekil 2.11. Süperkapasitör montaj şeması

Bir pile kıyasla yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüyle süperkapasitör (SC), keşfedilmeyi bekleyen umut verici bir enerji depolama cihazıdır (Kuo ve diğerleri, 2022). SC'nin enerji yoğunluğu da geleneksel kapasitörden daha yüksektir. SC'nin enerji depolama mekanizması, elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC) ve psödokapasitör olmak üzere iki çeşit olarak sınıflandırılmaktadır (Muzaffar ve diğerleri, 2019; Kuo ve diğerleri, 2022). EDLC, döngüsel stabiliteyi destekleyen ancak Faradeis redoks reaksiyonlarının eksikliği nedeniyle düşük enerji yoğunluğuna neden olan bir iyon adsorpsiyonu ve desorpsiyon mekanizması aracılığıyla yükleri depolamaktadır (Kuo ve diğerleri, 2022).

Mezogözenekli karbon, AC ve nanolifler, nano bobinler, nanokonlar ve nanotüpler dahil olmak üzere farklı morfolojilere sahip grafit nanokarbonlar gibi karbon nanomalzemeler, elektrot malzemeleri olarak EDLC'lerde yaygın olarak uygulanmaktadır (Kim ve diğerleri, 2021; Kuo ve diğerleri, 2022; Vinodh ve diğerleri, 2022).

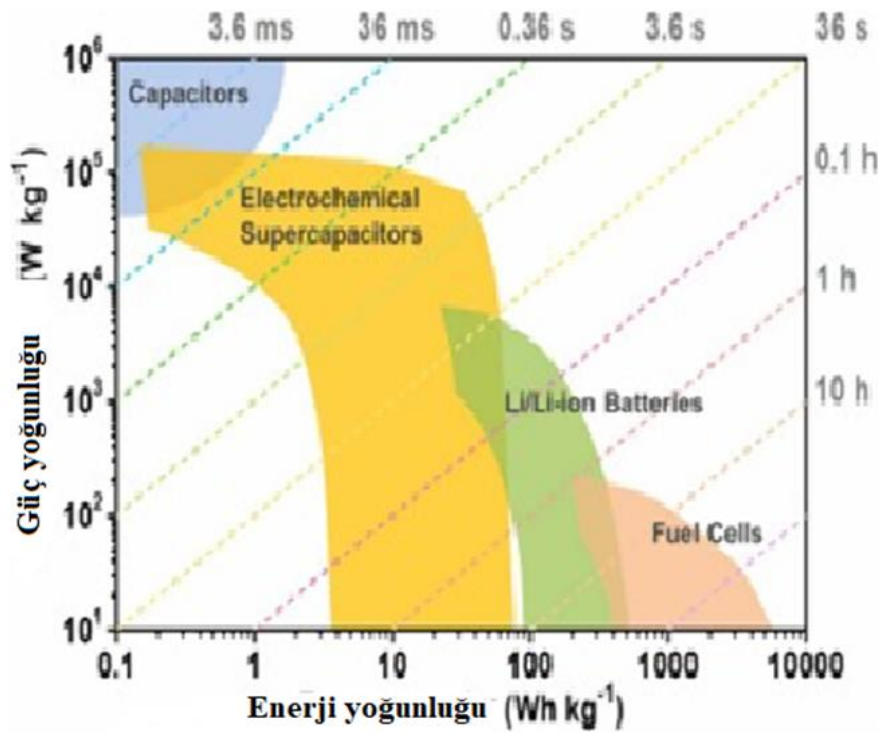
AC malzemeler, geniş yüzey alanları, kontrol edilebilir gözenek boyutları ve yüksek kimyasal stabiliteleri nedeniyle süperkapasitör elektrotları olarak büyük ilgi görmektedir. Ne yazık ki, düşük iletkenlikleri ve benzersiz mikro gözenekli yapıları, elektrolitin iç gözeneklere tam erişimi olmadığından kapasitif performansları üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir, bu da düşük kapasiteye ($< 200 \text{ Fg}^{-1}$) ve düşük enerji yoğunluğuna ($5-8 \text{ W hkg}^{-1}$) neden olmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2018).

Son zamanlarda, geliştirilmiş iletkenliğe ve uygun gözenek boyutuna sahip birkaç yeni karbon temelli malzeme geliştirilmiştir. Bunların arasında biyokütle-karbon malzemeleri, sürdürülebilir ve yenilenebilir oldukları ve doğal gözenekli yapıları (yüksek yüzey alanı) ve yüksek iletkenlikleri nedeniyle olağanüstü elektrokimyasal performans sergileyebildikleri için özel ilgi görmektedir (Zhang ve diğerleri, 2018). Şekil 2.12’de AC malzemenin süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanımı verilmiştir.



Şekil 2.12. Süperkapasitör uygulaması için elektrot malzemesi olarak aktif karbon

Enerji depolama sistemleri arasında olan Elektrokimyasal kapasitörler (EC'ler) olarak da adlandırılan süperkapasitörler, uzun çevrim ömrü, yüksek güç kapasitesi, hızlı şarj/deşarj oranları, ultra uzun çevrim ömrü, düşük bakım maliyeti ve geniş bir sıcaklık aralığında performans kaybı olmadan çalışabilme gibi birçok avantajı nedeniyle son zamanlarda derinlemesine araştırılmakta ve daha fazla dikkat çekmektedir (Choi ve diğerleri, 2018; Zang ve diğerleri, 2019; Kumar ve diğerleri, 2021; Arvas ve diğerleri, 2022). Aşağıda Şekil 2.13’de aktif karbonun enerji depolamada uygulama alanlarının enerji yoğunluğu ve gün yoğunluğu verilmiştir.

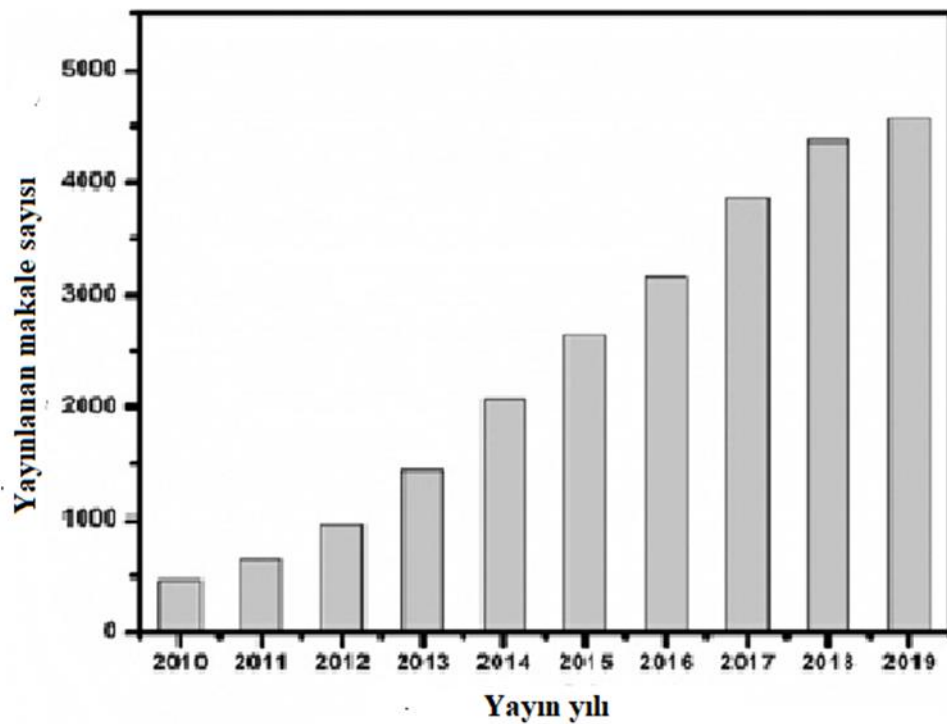


Şekil 2.13. AC'nin enerji depolamada uygulama alanları ve enerji yoğunluğu

Bazı popüler enerji depolama cihazları için Ragone grafiği, kapasitörler, elektrokimyasal süperkapasitörler, lityum-metal/lityum-iyon piller ve yakıt hücrelerini içermektedir. Yukarıda belirtilen cihazlar dışında, süperkapasitörler ultra yüksek güç yoğunluğu (maksimum değer $>100 \text{ kW kg}^{-1}$) avantajlarına sahiptir, diğer elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinden üstün, uzun ömürlü, düşük maliyetli ve çevre dostudur (Dong ve diğerleri, 2023). Taşınabilir elektronik cihazlar, hibrit araçlar vb. gibi kapsamlı uygulamalara sahip olduğu için enerji depolama sisteminin bir parçası olan süperkapasitör (SC'ler) aslında, tahmin edilen SC'lerin pazarının 2025 yılına kadar 3,5 milyar dolara ulaşacağı öngörülmektedir (Sudhakar ve diğerleri, 2020; Rashidi ve diğerleri, 2022).

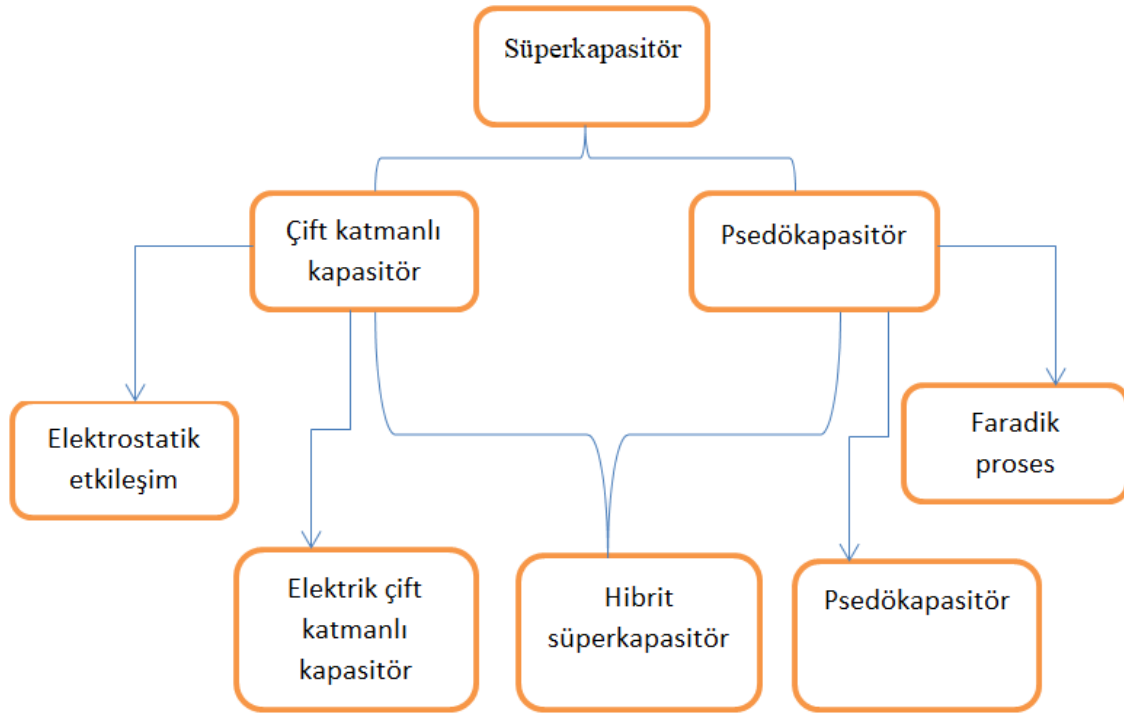
Karbon bazlı süperkapasitörler, esas olarak elektrot/elektrolit çift katmanlı arayüzlerinde yük biriktirerek elektrik enerjisini depolar (Zang ve diğerleri, 2019). Süperkapasitörler aynı zamanda elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılır ve alternatif kaynaklardan toplanan elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama cihazları olarak bilinirler (Simon ve Gogotsi, 2020). Bu cihazlar, enerjiyi elektrolit (sıvı veya katı gibi) ve aktif elektrot arayüzlerinde depolayan yüksek bir güç yoğunluğuna ($>10 \text{ kW/kg}$) sahiptir.

Ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler, mükemmel güç yoğunluğu, olağanüstü darbe şarj ve deşarj verimliliği, daha uzun ömrü ve düşük bakım maliyetleri nedeniyle elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda umut verici enerji depolama cihazları olarak ortaya çıkmıştır (Gao ve diğerleri, 2017). Aşağıda Şekil 2.14’de süperkapasitörlerle ilgi web of science da yayınlanan makale sayısı gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Web Of Science'dan "Süperkapasitör" anahtar kelimesi kullanılarak yayınlanan makalelerin sayısı

Yük depolama mekanizmasına veya hücre konfigürasyonuna bağlı olarak, süperkapasitörler esas olarak iki kategoriye ayrılır; elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve sözde kapasitörler (Ji ve diğerleri, 2014). Aşağıdaki Şekil 2.15’de ise, süperkapasitörlerin gruplandırılması verilmiştir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021).



Şekil 2.15. Süperkapasitörlerin enerji depolamada gruplandırılması

2.3.1. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDCL)

Süperkapasitörler (SC'ler), geleneksel pillere umut verici bir alternatif sunmaktadır. Özellikle, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), elektrik enerjisini, oldukça gözenekli bir elektrot ile bir elektrolit arasındaki elektrikli çift katmanda hızlı tersinir yük birikimi yoluyla depolamaktadır. Geleneksel bir kapasitörde olduğu gibi, EDLC çift katmanlı kapasitans C , Eş 2.5 de şu şekilde verilir (Morengi ve diğerleri, 2022).

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.5)$$

Bununla birlikte, bir EDLC'de biriken karşılık gelen özgül enerji (ES) şu şekilde verilir:

Bir süperkapasitörün depolayabileceği enerji miktarı, Eş 2.6 da gösterilen ilişki ile belirlenir (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021a).

$$E_s = \frac{1}{2} C_s V^2 \text{ yada } E = \frac{1}{2} C V^2 \quad (2.6)$$

Burada E süperkapasitörde depolanan enerjidir, C kapasitansdır ve V hücrenin çalışma voltajıdır (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021a).

2 elektrotlu hücreler söz konusu olduğunda, aynı veya farklı malzemelerden yapılabilen bir pozitif ve bir negatif elektrot kullanılarak birleştirilirler. 2 elektrotlu hücreler, sadece bir elektrot yerine tüm sistemin kapasitansını belirlemek için kullanılır. Bir cihazın kapasitansı Eş 2.7 modeli aşağıdaki gibidir (Chu ve diğerleri, 2020; Lee ve diğerleri, 2020. Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021a).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_P} + \frac{1}{C_N} \quad (2.7)$$

Burada C_T , cihazın toplam kapasitansdır, C_P , pozitif elektrotun kapasitansdır ve C_N , negatif elektrotun kapasitansdır. Eş 2.7 ye göre, simetrik cihazın kapasitansı, elektrotların her birinin bireysel kapasitansının yarısıdır.

Bu elektrotu görselleştirmenin başka bir yolu, yalnızca herhangi bir faradaik işlem olmaksızın tamamen elektriksel bir çift katmanla enerji depolayan malzemeler için geçerli olan Eş 2.8 de sunulan matematiksel ifadeye göre

$$C_{\text{elektrot}} = \frac{2C_{SC}}{0.5 m_{\text{elektrot}}} \quad (2.8)$$

Burada C_{elektrot} elektrotun kapasitansdır, C_{SC} süperkapasitörün kapasitansdır ve m_{elektrot} elektrotun aktif kütlesidir (Laheäär ve diğerleri, 2015; Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021a).

E_S kullanılan elektrolitin elektrokimyasal pencere voltajı (V) ile sınırlıdır ve tipik olarak 1–10 Wh/kg aralığındadır. Bu nedenle EDLC'ler, biriktirebilecekleri enerji hala çok daha düşük olmasına rağmen, Li-ion pillerden çok daha hızlı ve güvenilir bir depolama aygıtıdır. Bu nedenle, şimdiye kadar, kinetik enerji geri kazanım sistemi (KERS) veya güç kaynağı (UPS) ve yük dengeleme sistemlerinde olduğu gibi, çoğunlukla pillerle birlikte ve yalnızca bazı özel durumlarda pillerin yerine kullanılır (Simon ve Gogotsi, 2008; Simon ve Gogotsi, 2009; Morengi ve diğerleri, 2022). SC'lerin özgül kapasitansı, elektrotlarda meydana gelen hızlı yüzey redoks reaksiyonlarından, yani sözde kapasitans ve/veya pil benzeri reaksiyonlardan yararlanılarak daha da artırılabilir (Morengi ve diğerleri, 2022).

Kısaca, süperkapasitörler genellikle depolama mekanizmalarına göre iki türe ayrılır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve psödokapasitörler. EDLC'ler, elektrot-elektrolit arayüzünde tersinir iyon adsorpsiyonu yoluyla yükleri depolarken, psödokapasitörler, redoks reaksiyonu yoluyla yükleri depolar (Wang ve diğerleri, 2020).

EDLC'lerdeki mekanizma, elektrolit iyonlarının hazırlanan elektrot malzemesinin gözeneklerine adsorpsiyonudur. Dolayısıyla, yapı ne kadar gözenekli olursa, iyon depolaması için o kadar fazla alan olur (Tripathy ve diğerleri, 2021).

Konvansiyonel kapasitörlerle karşılaştırıldığında, AC elektrot tabanlı EDLC'ler, yüksek spesifik yüzey alanları, termal stabiliteleri ve yüksek elektrokimyasal stabiliteleri nedeniyle büyük enerji yoğunluğu değerleri sergilerler (Wang ve diğerleri, 2019).

Gözenek boyutu dağılımı ve spesifik yüzey alanı, EDLC'lerin direncini ve kapasitansını büyük ölçüde etkiler. Ayrıca AC partiküllerinin boyutu ve morfolojisi de EDLC'lerin özelliklerini etkiler. Bugüne kadar, farklı morfolojilere ve yapılara sahip tozlar, monolitler, lifler, tüpler ve aerogeller gibi çeşitli gözenekli karbon malzemeleri hazırlanmıştır (Liu ve diğerleri, 2010).

2.3.2. Psödokapasitörler (Pseudocapacitor)

EDLC'lerdeki kapasitans, esas olarak elektrolit iyonlarının elektrot malzemesinin gözeneklerinde adsorpsiyonundan kaynaklanırken, psödokapasitörlerde kapasitans, elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen tersinir reaksiyondan kaynaklanır (Ahmed ve diğerleri, 2018). EDLC, pseudokapasitöre kıyasla daha yüksek güç yoğunluğu ve daha uzun döngüsel kararlılık sunar (Ahmed ve diğerleri, 2018). Daha ayrıntılı olarak, (sözde) kapasitans, oksit süperkapasitörler olarak adlandırılan RuO_2 ve MnO_2 gibi bazı oksit malzemelerinde gözlenen iki boyutlu difüzyon sınırlı hızlı ve tamamen geri dönüşümlü yüzey redoks reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu süreç, bir pil malzemesi nano ölçekte tasarlanırken ortaya çıkan, pil benzeri "dış" sözde kapasitans ile karıştırılmamalıdır (Augustyn ve diğerleri, 2014). Psödokapasitörlerde, iletken polimerler, metalik hidroksit ve metalik oksitler/sülfürler gibi farklı malzemeler temel adaylardır. Faradaik süperkapasitörlerde veya psödokapasitörlerde, uygulanan potansiyel altında elektrot

malzemelerinin yüzeyinde hızlı ve geri dönüşümlü Faradaik reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Kumar ve diğerleri, 2021).

Yaygın olarak incelenen EDLC'ler, iki özdeş karbon bazlı elektrot tarafından üretilen simetrik konfigürasyonlara sahiptir. Ayrıca, simetrik süperkapasitör geliştirmek için ucuz geçiş metal oksitleri de incelenmiştir; ancak uygulamaları, düşük potansiyel pencereleri ve zayıf enerji yoğunlukları nedeniyle sınırlıdır (Mohamed ve diğerleri, 2014; Yu ve diğerleri, 2015; Kumar ve diğerleri, 2021).

Asimetrik süperkapasitörler (ASC'ler), iyi ayrılmış potansiyel pencereleri olan iki farklı elektrot malzemesi kombinasyonuna sahip bir cihaz olarak tanımlanabilir. ASC'ler, yüksek enerji ve güç yoğunluğu ile genişletilmiş hücre voltajına sahip yeni nesil gelişmiş bir süperkapasitör olarak kabul edilmektedir (Khalid ve diğerleri, 2016; Kumar ve diğerleri, 2021). Psödokapasitörlerde, iletken polimerler, metalik hidroksit ve metalik oksitler/sülfürler gibi farklı malzemeler temel adaylardır. Faradaik süperkapasitörlerde veya psödokapasitörlerde, uygulanan potansiyel altında elektrot malzemelerinin yüzeyinde hızlı ve geri dönüşümlü Faradaik reaksiyonlar gerçekleşir (Kumar ve diğerleri, 2021). Faradaik süreçler yalnızca açık bir çalışma potansiyeli aralığı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda süperkapasitörlerin kapasitans değerini de artırır. Elektrokimyasal proses, elektrot yüzeyi üzerinde/yakınında meydana geldiği için geniş bir reaksiyon yelpazesine sahiptir. Bu nedenle, psödokapasitör, EDLC'ye kıyasla daha yüksek kapasitans ve enerji değerleri sergiler (Conway, 1991; Kumar ve diğerleri, 2021).

Yukarıdaki sonuçlar, psödokapasitif malzeme ile 2D grafenin varlığının hibritin elektrokimyasal performansını arttırdığını doğruladı; ancak, yine de performans çok ezici değil. Bu bağlamda, N, S, P ve B heteroatomları katkılı grafen, hibritin süper kapasitif performansını daha da artırmak için psödokapasitif malzeme ile bozulmamış grafen yerine kullanılabilir (Kumar ve diğerleri 2021).

2.3.3. Hibrit kapasitörler

Karbon malzeme ve psödokapasitif malzeme ile birleştirilmiş hibrit kompozit elektrotta, karbon ağı hibritin genel elektrokimyasal performansını iyileştirirken psödokapasitans

metalik oksitlerden/hidroksitlerden veya iletken polimerlerden kaynaklanır (Kumar ve diğ erleri 2021).

2.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeler

Elektrot malzemesi, süperkapasitörlerin enerji yoğ nluğ nu belirleyen en önemli faktördür. Bu nedenle,  evre koruma gereksinimlerini karşılarken süperkapasitörlerin enerji yoğ nluğ nu artıracak uygun elektrot malzemelerinin bulunması aktif bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Yüksek  zg l yüzey alanına sahip aktif karbon, süperkapasitörler için en önemli elektrot malzemesidir (Hao ve diğ erleri, 2013). Sentez yöntemi ve elektrolit tipi, elektrolitin iletkenliğı, bağılayıcı bileşimi ve cihaz tasarımı, ayırıcı kalınlığı ve elektrot malzemesi gibi diğ er parametreler, s perkapast r (SC)'lerin genel performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca, SC'lerde elektrot malzemeleri kritiktir. Elektrot malzemelerinde, büyük termokimyasal kararlılığı, düşük toksisiteye, üstün elektriksel iletkenliğı ve geniş bir özgül yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler çok ilgi çekmiştir. Öte yandan, gözenekli malzemeler yüksek yüzey alanı sergilese de, düşük enerji yoğ nluğ  ve özgül kapasitans gibi kusurlar sergileme eğılimindedir, bu da onları ticari SC'lerde kullanım için uygun hale getirmez. Sonuç olarak, bilim adamları yüksek performanslı gözenekli elektrot malzemeleri üretmede önemli bir sorunla karşı karşıyadır. Yüksek  zg l yüzey alanına ve levha benzeri morfolojiye sahip karbon bazlı malzemeler, hızlı iyon taşınmasına neden olmaktadır (Purkait ve diğ erleri, 2017; Sawant ve diğ erleri, 2022).

Kapasitans değ eri elektrotun yüzey alanı ile orantılıdır. Elektrotlar genellikle karbon temelli malzemelemelerdir. Elektrotlar akım toplayıcı ile kaplı kalarak ve elektrolit içine daldırılmaktadır (Guardia ve diğ erleri, 2019). Genel olarak, sözde kapasitif malzemeler, elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC) elektrotlarından daha yüksek bir spesifik kapasitans sergilemektedirler. Bununla birlikte, karbon temelli malzemeler daha iyi bir döngü stabilitesine ve hız kapasitesine sahip olma eğılimindedir. Bu nedenle, gözenekli malzemeler, SC'ler için gelişmiş elektrot malzemeleri arayışında odak noktası olmuştur (Wang ve diğ erleri, 2020), Spesifik yüzey alanı, yüzey morfolojisi ve grafitleşme derecesi dahil elektrot malzemelerinin makul tasarımları, m kemm l performans elde etmek için önemli faktörlerdir (Wang ve diğ erleri, 2020).

2.4.1. Metal/Oksitler, sülfürler, kükürtler, nitrürler, karbürler

Metal oksitler diğer elektrot bileşenlerine göre daha düşük dirence sahiptir ve yüksek güç yoğunluğunun oluşmasını sağlar; ancak bunların üretimi ve kullanımı yüksek maliyetli süreçlere neden olmaktadır (Wang ve diğerleri, 2020; Arvas ve diğerleri, 2022). Fosfor, nitrojen, oksijen ve kükürt (P, N, O ve S) gibi heteroatomların varlığı, süperkapasitör malzemelerinin kapasitansını artırır (Lobato-Peralta ve diğerleri, 2021). RuO_2 , iyi iletkenliği, yüksek çevrim kararlılığı, mükemmel özgül kapasitansı ve daha geniş potansiyel aralığında olağanüstü sözde kapasitans davranışı nedeniyle en çok çalışılan metal oksitlerden biridir (Wu ve diğerleri, 2010; Kumar ve diğerleri, 2021). Bununla birlikte, yüksek toksik doğası ve Ru temelli malzemelerin nispeten yüksek maliyeti, süperkapasitör olarak uygulanmasını sınırlar. Bu nedenle, MnO_2 , Co_3O_4 , NiO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Ni(OH)_2 ve Co(OH)_2 gibi diğer daha ucuz metal oksit/hidroksit süperkapasitör için elektrot malzemeleri olarak incelenmiştir (Kumar ve diğerleri, 2021).

Metal oksitler, çoklu oksidasyon durumları nedeniyle daha yüksek enerji yoğunluğu sergileyebilir; ancak düşük iletkenlikleri elektron taşıma özelliğini sınırlar. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, son yıllarda NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , MnMoO_4 , NiMoO_4 ve CoMoO_4 vb. gibi farklı ikili metal oksitler ve bunların hidroksitleri, tek bileşenli oksit ile karşılaştırıldığında daha yüksek elektriksel iletkenlikleri ve elektrokimyasal aktiviteleri nedeniyle araştırılmaktadır (Kumar ve diğerleri, 2021).

Metal sülfürler ayrıca, metal oksitlerine kıyasla daha yüksek elektrik iletkenliği, zengin redoks kimyası ve daha yüksek termal ve mekanik kararlılık gibi benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle süperkapasitör uygulaması için bilim camiasının dikkatini çekmiştir. MoS_2 , NiS_x , CuS , CoS_x gibi farklı metal sülfidler ve karışık metal sülfidler M-Co-S ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ve Mn), M-Fe-S ($\text{M} = \text{Co}$ ve Ni) kullanılmıştır (Guo ve diğerleri, 2017; Yu ve Lou, 2018; Kumar ve diğerleri, 2021). Bu metal sülfidlere ek olarak, metal nitrürler (Mo_2N , TiN , VN , FeN , CoN , CrN), fosfitler (NiCoP , CoP , ZnNiP) ve karbürler (Ti_3C_2), mekanik kararlılık ve üstün elektriksel iletken olmaları nedeniyle süperkapasitörler için ortaya çıkan elektrot malzemeleri olarak araştırılmıştır (Nguyen ve diğerleri, 2018; Kumar ve diğerleri, 2021).

2.5. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler

Elektrolit sulu, organik ve iyonik sıvı bazlı olabilir. Yüksek voltaj çıkışı, sulu olmayan elektrolitler tarafından sentezlenebilir. Çözücülerde çözünmüş iletken tuzlardan oluşmaktadır (Ahmed ve diğerleri, 2018).

2.6. Süperkapasitörlerde kullanılan seperatörler

Ayırıcı elektrotlar arasına yerleştirilmiştir ve kısa devreyi önlemek için yalıtkan ve iyonlar için şeffaf malzemeden yapılmıştır (Zhao ve diğerleri, 2020). Süperkapasitörlere voltaj uygulandığında, bir elektrik alanı gelişmektedir. Voltaj uygulandığında, toplayıcıların her biri zıt yüklü iyonları çeker, ardından toplayıcıların yüzeyinde biriken elektrolit iyonları gelir. İki yüklü katmanın oluşumu nedeniyle, süperkapasitörler Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC) olarak da adlandırılabilir (Tan ve diğerleri, 2018).

2.7. Literatür Özetleri

Tez çalışması kapsamında, biyoatıkların enerji depolamada kullanılabilirliği hakkında bazı güncel literatür özetleri aşağıdaki gibidir:

Ahmed, Ahmed ve Rafat (2018), Aktif karbonu, kimyasal aktivasyon yöntemi ve aktivasyon maddesi olarak $ZnCl_2$ kullanılarak inert atmosfer altında farklı aktivasyon sıcaklık değerlerinde çürük havuçtan elde etmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığının gözenek boyutu ve yüzey alanı üzerindeki etkisi analiz edilmiş ve optimize edilmiş AC'nin yüksek spesifik yüzey alanı ($1253 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ve gözenek hacmi ($0.95 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) bulunduğunu belirtmişlerdir. Sentezlenen AC tabanlı elektrotun sulu elektrolitte en yüksek özgül kapasitans ($10 \text{ mHz'de } 135.5 \text{ Fg}^{-1}$) ve en yüksek özgül enerji ($2.2 \text{ Ag}^{-1}\text{'de } 29.1 \text{ Whkg}^{-1}$) ve özgül güç ($2.2 \text{ A g}^{-1} \text{'de } 142.5 \text{ kWkg}$) gösterdiğini bulmuşlardır (Ahmed ve diğerleri, 2018).

Suhaimi ve diğerleri (2022), Mikrodalga destekli $ZnCl_2$ aktivasyonu kullanılarak havuç posası ve nar kabuğu karışımından geniş yüzey alanlı AC üretimi çalışmasında, kristal menekşe boyasının optimize edilmiş bir çıkarma işlemi ve uyarlanmış adsorpsiyon mekanizması çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Ev tipi samsung marka mikrodalga ile 600 W da 15 dk sürede $150 \text{ cm}^3/\text{L}$ N_2 akışkanında (1/1:2) oranında $ZnCl_2$ ile aktivasyon yapmış

oldukları aktif karbonun yüzey alanının $1202.2 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu ve kristal menekşe boyasının adsorpsiyonu için %90 oranında arzu edilen fonksiyon düzeyinde olduğunu ve $211,8 \text{ mg/g}$ adsorpsiyon kapasitesi belirlemişlerdir (Suhaimi ve diğerleri, 2022).

Bo ve diğerleri (2019), biyokütle atıklarından olan kamelya oleifera bitkisini, mikrodalga destekli KOH ile aktivasyona tabi tutarak mezogözenekli aktif karbona dönüştürmüşlerdir. Mezogözenekli aktif karbonun yüzey alanı $1726 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Çalışmada elektolit olarak $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ kullanılmıştır. Yüksek spesifik kapasitans değeri 367 F/g , kapasite 275 F/g , $9,55 \text{ Wh/kg}$ büyük enerji yoğunluğu (478 W/kg güç yoğunluğunda) ve 10.000 sürekli şarj-deşarjdan sonra %99 kapasitans tutma ile mükemmel döngü stabilitesi gösterdiğini belirtmişlerdir (Bo ve diğerleri, 2019).

Uçar, Erdem, Tay ve Karagöz (2009), nar çekirdeğini 600 ve $800 \text{ }^\circ\text{C}$ de ZnCl_2 ile aktivasyon yaparak AC elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada yüzey alanı $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik karbonizasyon sıcaklığında $2,0$ emprenye oranı kullanıldığında, ortaya çıkan karbonun özgül yüzey alanı $978,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kadar yükselttiklerini belirlemişlerdir. Sonuçlar, en düşük emprenye oranı ve karbonizasyon sıcaklığında aktif karbonların yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin $709,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $0,329 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gibi yüksek değerlere ulaştığını göstermiştir. Yüzey alanı, aktivasyon reaktifinin emdirme oranından ve müteakip karbonizasyon sıcaklığından güçlü bir şekilde etkilenmiştir (Uçar ve diğerleri, 2009).

Akkari, Spessato, Graba, Bezzi ve Kaci (2023), Sulu bir ortamda tekstil kirleticilerinin saflaştırılması için nar kabuklarından sürdürülebilir şekilde üretilmiş bir hidroçar (HTC) çalışması yapmışlardır. Üretilen hidrokömür, ideal koşullarda sırasıyla sadece 5 ve 60 dakika içinde 286.90 ve 367.72 mg g^{-1} adsorbe ederek katyonik boya Basic Red 46'yı (BR46) sulu bir ortamdan uzaklaştırmada iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, hazırlanan hidroçar, etkinliğini kaybetmeden beş defaya kadar yeniden kullanılabilirdi için iyi bir yeniden kullanılabilirlik ortaya koyduğu sonucuna varmışlardır (Akkari ve diğerleri, 2023).

Maphetu, Unuofin, Masuku, Olisah ve Lebelo (2022), Punica granatum L. (nar) bitki özlerinin tıbbi kullanımları, farmakolojik aktiviteleri, bitkikimyası ve moleküler mekanizmaları inceledikleri çalışmada, narda bulunan aktif bileşiklerin ve kimyasal yapıların çeşitliliğini, sayısız etkili biyoaktif bileşiklerin harika bir kaynağı olduğunu

belirtmişlerdir. Son zamanlarda, in silico moleküler yerleştirme çalışmaları, nar özü ve/veya fitokimyasallarının şiddetli akut solunum sendromu koronavirüs 2 (SARS-COV-2) başak proteini ve anjiyotensin dönüştürücü enzim 2 (ACE2) reseptör temasının potansiyel inhibitörleri olduğunu gösterdiğini inceleme çalışmasında belirtmişlerdir (Maphetu ve diğerleri, 2022).

Zhang, Chen ve Guo (2018), bambu biyokütlesinden AC elde ederek süperkapasitör de elektrot kullanımını incelemişlerdir. Aktif biyokütle karbonunun spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu, aktivasyon sıcaklığının 700 ila 1000°C arasında farklı sıcaklık parametrelerinde üretmişlerdir. 900°C'de aktifleştirilen karbon malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanı ($2221.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), en yüksek kapasitans (3M KOH sulu elektrolitte 0.5 A g^{-1} 'de 293 F g^{-1}) ve optimum gözenekli yapıya sahip ve mükemmel hız kapasitesinde (20 A g^{-1} 'de $193,8 \text{ F g}^{-1}$) olduğunu belirtmişlerdir. Optimum elektrotlardan yapılmış simetrik süperkapasitörler, 63 W kg^{-1} (105 WL^{-1}) güç yoğunluğunda $10,9 \text{ Wh kg}^{-1}$ ($18,2 \text{ Wh L}^{-1}$) değerinde yüksek enerji yoğunluğu ve 10.000 döngü oranında %91,8 olağanüstü kapasitans tutma sergilediğini belirtmişlerdir (Zhang ve diğerleri, 2018).

Gajalakshmi, Kalaivani, Chi ve Brindhadevi (2023), casuarina kabuğunu (CBS) mikrodalga da AC yaparak süperkapasitör performanslarını ölçmüşlerdir. CBS, 9 M konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ile karbonize edilmiş ve basit mikrodalga pirolizinde KOH konsantrasyonu ayarlanarak bir kimyasal aktivasyon işlemi ile aktive edilmiş. Elde edilen AC numunesi, yaklaşık $4588 \text{ m}^2/\text{g}$ tanımlanmış bir yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ağırlıkça %3'lük bir KOH solüsyonunda casuarina kabuğundan elde edilen AC malzemesi, 333 F/g 'lik yüksek bir özgül kapasitansa ve 0.5 A/g 'lik bir akım yoğunluğuna sahip olduğunu ve 5000 döngü testinden sonra üretilen AC aşırı dayanıklılık göstermiş. Bulgulara göre, casuarina kabuğu gibi biyokütle, süperkapasitör uygulamalarında geleneksel anot malzemelerinin yerine kullanılabilen AC üretmek için kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir (Gajalakshmi ve diğerleri, 2023).

Tu ve diğerleri (2023), Amerikan Ginsengi Biyoatığından üretmiş oldukları Aktif Karbonu yüksek performanslı süperkapasitör de kullanımı üzerine yapmış oldukları çalışmada, 3:1'lik bir KOH/karbon oranında yüksek bir spesifik yüzey alanı ($2.187 \text{ m}^2/\text{g}$) ve iyi gözenek dağılımı elde etmişler ve 6 M KOH elektrolitinde 268 F/g 'lik yüksek bir spesifik kapasitans sağladığını bulmuşlardır. Simetrik bir sulu süperkapasitör, 20 A/g 'de 18.6

Wh/kg'lık yüksek bir enerji yoğunluğuna ve 10 kW/kg'lık bir güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Ayrıca elde edilen süperkapasitör, 10.000 döngüden sonra ilk kapasitansın %97,47'sini koruyarak olağanüstü bir elektrokimyasal stabilite göstermiştir (Tu ve diğerleri, 2023).

Darjazi ve diğerleri (2023), zeytin yapraklarını hard karbona dönüştürerek Li/Na- iyon piller ve süperkapasitörler için sürdürülebilir çok yönlü elektrot malzemesi elde etmişlerdir. 970 °C'de argon atmosferi altında 6 saat boyunca 5 °C/dak'lık bir ısıtma hızında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon ile elde edilen bilgilere göre, düzensiz bir yapı sentezlenen hard karbon için dğrlanmıştır. LIB'ler ve NIB'ler için anot olarak test edildiğinde, sırasıyla 331,0 mAh/g ve 265,4 mAh/g (küçük tersinmezlik ile) deşarj kapasiteleri gösterdiğini ve mit vaat eden döngü kararlılığı göstermiştir. Süperkapasitör uygulamasında elektrot, 0,5 A/g'de 169,6 F/g'lik yüksek bir özgül kapasitans ve 10 A/g'de 20.000'den fazla döngüden sonra %96,7'lik olağanüstü bir kapasite tutma sağlamıştır (Darjazi ve diğerleri, 2023).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında meyve suyu fabrikası atıklarından olan nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posası silindirik fırında ve ev tipi mikrodalga fırında ayrı ayrı karbonizasyon yapılarak AC numuneleri elde edilmiştir. Daha sonra söz konusu meyve suyu fabrikası atıkları hidrotermal yöntem kullanılarak ayrı ayrı karbonizasyon yapılmış ve daha sonra silindirik fırında (HC) numuneleri elde edilmiştir. Son olarak hem AC hemde HC numuneleri enerji depolamada kullanılan süperkapasitör üretiminde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır.

3.1. Materyal

Deneyler de kullanılan meyve suyu fabrikası atıklarından nar kabuğu ve nar çekirdeği Adana GÖKNUR meyve suyu fabrikasından, siyah havuç posası ise Mersin TARGİD meyve suyu fabrikasından temin edilmiştir. Numuneler taze sıkılmış sulu halde hiçbir biyokütle atığı ile karışmadan fabrikalardan elde edilmiştir. Meyve suyu fabrikası atıkları olan nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posası sırasıyla Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneyde Kullanılan Ham Örnekler

3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

AC ve HC üretimi deneylerinde kullanılan kimyasallar; Argon (Ar - %99,99 saflıkta), KOH (merck marka), HCl (merck marka), saf su (3 μ S/cm iletkenlik) kullanılmıştır. Ayrıca süperkapasitör elektrot malzemesi üretimindeki deneylerde ise karbon siyahı (super p), N-metil-2-pirolidon ve Polivinilidin Florür (PVDF) kullanılmıştır. Deneyde kullanılan kimyasalların özellikleri Çizelge 3.1 verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyler de kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasal adı	Formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (g/m ³)	Kaynama noktası (°C)	Kullanım amacı
Hidroklorik Asit	HCl	36,458	1,18	110	Demineralizasyon için
Potasyum hidroksit	KOH	56,1056	2,12	1,327	Kimyasal Aktivasyon için
Polivinilidin Florür (PVDF)	(C ₂ H ₂ F ₂) _n	-	1,78	177	Bağlayıcı
N-metil-2-pirolidon (NMP)	C ₅ H ₉ NO	99,13	1,03	202	Homojen çözücü
Argon gazı	Ar	39,948	0,001784	-186,0	Hard karbon deneylerinde inert atmosfer oluşturmada
Azot gazı	N	28,01	0,808	-195,8	Karbonizasyon deneylerinde inert atmosfer oluşturmada

3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenekler

Deneysel çalışmalarda tartımlar hassas terazi (RADWAG AS B2/220.R2), AC ve HC üretiminde silindirik fırın (MSE Furnace), kül analizi ve hidrotermal karbonizasyon deneylerinde kül fırını (KERR SYBRON 14X3), saf su cihazı (GFL 2001/2) kurutma etüvü (ELE 172 L), manyetik ısıtıcı (Velp Arc), Ph metre (WTW Ph315İ) ve iletkenlik ölçüm cihazı (WTW LF 330) kullanılmıştır. Ayrıca elektrot sentezi ise silindirik fırın (MSE Furnace) ve mikrodalga fırın (Arçelik- MD554) ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar

Cihazlar	Kullanım Amacı
Kurutma etüvü (ELE 172 L)	Örneklerin kurutulması
Kül fırını (KERR SYBRON 14X3)	HTC deneyleri ve kısa analizler de kullanılmıştır
Saf su (GFL 2001/2)	Yıkama
Silindirik fırın (MSE Furnace)	Karbonizasyon, Kimyasal Aktivasyon, AC ve HC üretiminde kullanılmıştır
Manyetik ısıtıcı (Velp Arc)	Çözeltilerin ısıtılmasında kullanılmıştır
Mikrodalga fırın (Arçelik- MD554)	AC ve karbonizasyon üretiminde kullanılmıştır
Hassas terazi (RADWAG AS B2/220.R2)	Numunelerin tartımında
Ph metre (WTW Ph315İ)	Yıkama işlemlerinde pH ı belirlemede
Vakumlu Etüv (Nüve EV) 018)	Elektrot malzemelerin kurutulması
İletkenlik ölçümü (WTW LF 330)	Saf suyun iletkenliğini belirlemede
Döngüsel voltametri (Ivium marka Octostat30)	Batarya CV ölçümleri

3.2. Yöntem

3.2.1. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) deneyleri

Hidrotermal Karbonizasyon (HTC), biyokütleyi katı yakıta ve diğer uygulamalara ekonomik olarak dönüştürmek için potansiyel termokimyasal arıtma seçeneği olarak ortaya çıkmıştır (Libra ve diğerleri 2011; Pauline ve Joseph, 2020). Biyokütle atıklarının kömüre karbonizasyonu, çok çeşitli ürünlerin üretimi için çevresel açıdan sağlıklı bir dönüşüm süreci olma konusunda güçlü bir potansiyele sahiptir. Kömür ve diğer enerji vektörlerinin üretimi için geleneksel kullanımına ek olarak, piroliz çevresel, katalitik, elektronik ve tarımsal uygulamalar için ürünler üretebilir (Libra ve diğerleri, 2011). Glikoz, sakaroz, nişasta, selüloz, ksilan, lignin ve furfural gibi bireysel organik atık bileşenleri, HTC işlemi ile yüksek karbon ve enerji içerikli hidrokömüre dönüştürülebilir (Pauline ve Joseph, 2020). Birçok biyokütle bazlı aktif elektrot malzemesi, hidrotermal karbonizasyon, kimyasal veya fiziksel aktivasyon yoluyla hazırlanmıştır (Wang ve diğerleri, 2020). Bu nedenle, kurutulmuş malzeme gerektiren olağan karbonizasyondan farklı olarak, hidrotermal karbonizasyon, ham biyokütlenin (önceden kurutma yapılmadan) kritik altı bir suda 160-280 °C civarında çok daha düşük bir sıcaklıkta ısıtıldığı bir işlemdir (Merzari ve diğerleri, 2018; Sharma ve Chun, 2019; Rashidi ve diğerleri, 2022).

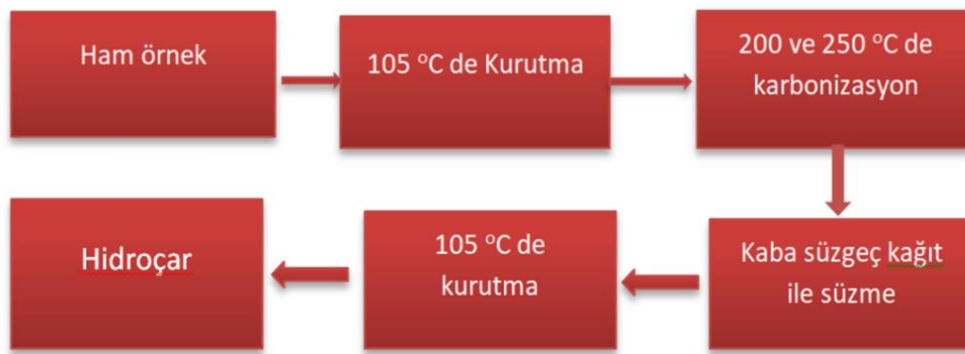
Bu tez çalışmasında, HTC deneyleri için yüksek sıcaklığa dayanıklı 0.75 L'lik paslanmaz çelik vida kapaklı bir otoklav cihazı tasarlanmıştır. Deney düzeneği, görüntü işleme

kameraları ile 20 kez 350 °C’de test edilmiştir. Herhangi bir kaçak tespitinin olmadığından emin olunduktan sonra deneyler yapılmıştır. Şekil 3.2’de HTC deneylerinin yapıldığı otoklav ve kül fırın düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.2. HTC Deney Düzeneği

Öncelikle başlangıç (ham) örnekler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, 105 °C’de, kurutma etüvünde kurutulmuştur. Daha sonra, her bir deney, kütle/saf su oranı 1/5 olacak şekilde, farklı sıcaklıklarda (200 ve 250 °C) ve farklı sürelerde (2, 3, 4 saat) yapılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğuyan otoklav, kaba süzgeç kağıtında süzülerek saf su ile işlem görmemiş katı ve organik endüstriyel için sıvı ürün elde edilmiştir. Saf su ile birkaç kez yıkanan hidroçar 105 °C’de 24 saat boyunca kurutulduktan sonra 100 mesh tanecik boyutuna kadar öğütülmüştür. Son olarak ise, ağzı kapalı şişelerde hard karbon ve karakterizasyon işlemleri için muhafaza edilmiştir. Her bir deney 3 kez tekrarlanmıştır. Şekil 3.3’de HTC deneylerinin basit akım şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.3. HTC deney akım şeması

3.2.2. Silindirik fırında karbonizasyon işlemi ve AC sentezi

Başlangıç maddeleri, hiçbir ön işleme uğramadan önce laboratuvar koşullarında kurutuldu, daha sonra ise 105 °C de kurutma etüvünde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Böylece, temin edilen ürünler deneyler de kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Seramik küvetlerin içinde 100'er gram malzeme silindirik fırına yerleştirilerek çift kapak kapatılmıştır. Kapatılan silindirik fırından 100 ml/dk N₂ gazı geçirilerek inert atmosfer ortamı tüm deney süreçlerinde oluşturulmuştur. Başlangıç örnekleri silindirik fırında N₂ gazı ortamında sırasıyla 400, 500, 600, 700, 800 °C sıcaklıklarda 10 °C/dk ısıtma hızında 1 saat sabit sürede karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur (Önal, 2006), (Depci ve diğerleri, 2014), (Başar ve diğerleri, 2022). Katı ürün silindirik fırının soğumasından sonra alınmış ve işlem süresince ortaya çıkan sıvı ürün soğutucu düzeneğinden alınıp tartım yapılarak yüzde verim hesaplanmıştır. Son olarak ise, toplam dönüşümden gaz miktarı hesaplanmıştır. Karbonize ürünlerin verim hesabı aşağıdaki Eş 3.1de hesaplanmıştır.

$$E = \frac{a}{b} \times 100 \quad (3.1)$$

E= Verim

a = karbonizasyon sonrası tartılan örnek (g)

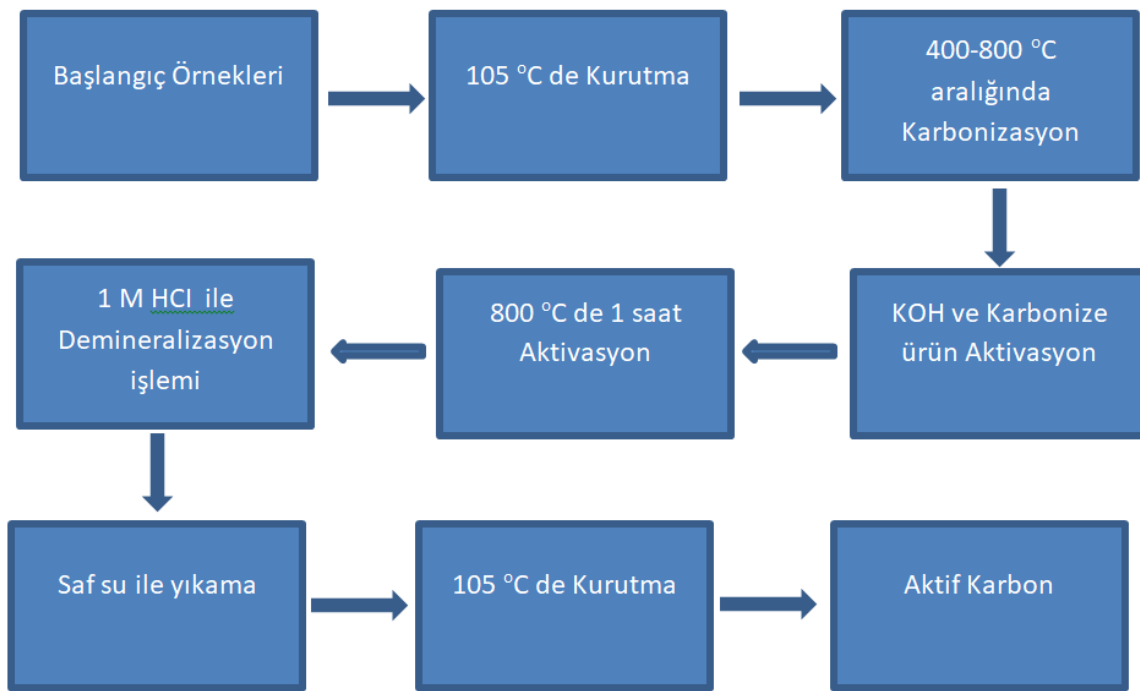
b = karbonizasyon öncesi ham biyokütle miktarı (g)

Diğer taraftan karbonize deneylerinin yapıldığı silindirik fırın Şekil 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3.4. Deneylerin Yapıldığı Silindirik Fırın

Farklı sıcaklıklarda elde edilen karbonize ürünler bir behere alınarak kütlege 1/3 ve 1/4 oranında KOH ilave edilmiştir. Beherde karbonize örnek ve KOH'ın homojen karışımının sağlanması için çözünbileceği miktarda saf su ilave edilmiştir. Homojen karışım sağlanan beher 105°C deki etüve konulmuş ve suyun tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Bu süre 1/3 oranında 2 gün 1/4 oranındaki karışım için 3 gün sürmüştür. Her bir deney 3 kez tekrarlanmıştır. Suyu uzaklaştırılan KOH ile aktive edilmiş örnekler 100 ml/dk azot gazı akışkanındaki silindirik fırına yerleştirilmiş ve 10 °C/dk ısıtma hızında 1 saat 800 °C de aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Her bir aktivasyon işlemi için deney 3 kez tekrarlanmıştır. Aktivasyon işleminden sonra silindirik fırından çıkan ürün 1 litrelik behere koyulmuş ve üzerine reaksiyon süresince seyreltilmiş 1M HCl asit ilave edilmiştir. 1 litrelik beher de 12 saat bekletildikten sonra saf su ilave edilip ısıtıcı yardımı ile beher içerisindeki malzeme kaynayacak seviyeye kadar ısıtılmıştır. Laboratuvar koşullarında soğuduktan sonra süzgeç kağıdından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, pH 6.5-7.0'ye gelinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Son olarak ise, 105 °C'de 24 saat kurutma gerçekleştirildikten sonra kapaklı cam şişeler de karakterizasyon ve süperkapasitör deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. Aşağıda Şekil 3.5 de karbonizasyon işlemi ve AC üretim basit akım şeması verilmiştir.



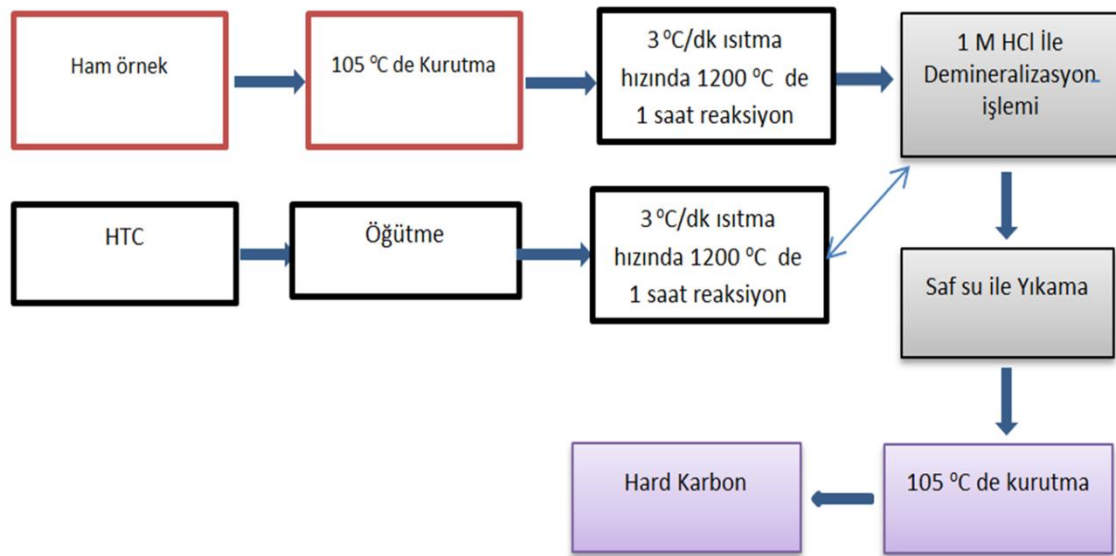
Şekil 3.5. AC Üretimi Basit Akım Şeması

3.2.3. HC karbon sentezi

HC deneyleri 2 farklı yöntemle üretilmiştir:

1. Başlangıç maddeleri hiçbir ön işleme tabi tutulmadan, 105 °C’de kurutulmuştur. Ham örnekler 15 L/h Argon gazı akışkanında, 3 °C/dk ısıtma hızında, 1200 °C’de 1 saat boyunca silindirik fırında bekletilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra oda sıcaklığı koşullarına gelen silindirik fırındaki malzeme 1 litrelik beherlere alınarak seyreltilmiş 1 M HCl asit ilave edilerek demineralizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Asit ile yıkanan malzeme, pH nötralize olana kadar saf su ile yıkanmış sonra ise, 105 °C’de 24 saat boyunca kurutma etüvün de kurutulmuştur. Her bir deney 3 kez tekrarlanmıştır.

2. HTC örnekleri, 15 L/h Argon gazı akışkanında, 3 °C/dk ısıtma hızında, 1200 °C’de 1 saat boyunca silindirik fırında bekletilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra oda sıcaklığı koşullarına gelen silindirik fırındaki malzeme 1 litrelik beherlere alınarak seyreltilmiş 1 M HCl asit ilave edilerek demineralizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Asit ile yıkanan malzeme, pH nötralize olana kadar saf su ile yıkanmış sonra ise, 105 °C’de 24 saat boyunca kurutma etüvün de kurutulmuştur. Her bir deney 3 kez tekrarlanmıştır. Şekil 3.6’da Hard karbon sentezinin basit akım şeması verilmiştir.

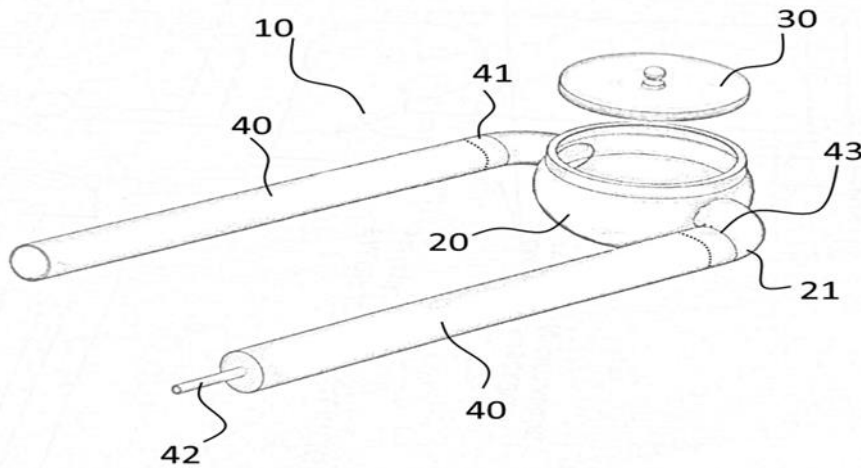


Şekil 3.6. Hard Karbon Üretim Akım Şeması

3.2.4. Mikrodalga fırında karbonizasyon işlemi ve AC sentezi

Fiziksel ve kimyasal aktivasyonlar, AC'leri hazırlamak için yaygın tekniklerdir. Kimyasal aktivasyon basitliği, aktivasyon süresinin kısalığı, veriminin yüksek olması, sıcaklığın düşük olması ve gözenekli yapının daha iyi gelişmesi nedeniyle genellikle tercih edilir. Son zamanlarda, mikrodalga aktivasyonu, temel olarak hızlı, seçici, üniform ve hacimsel ısıtma, anında ve doğru kontrol, ısıtma kaynağı ve ısıtma kaynağı arasında doğrudan olmayan temas gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, AC'lerin hazırlanmasında geleneksel yöntemlere uygun bir alternatif haline gelmiştir. Isıtılmış malzemeler, mikrodalga ışınlama altında hızlı reaksiyon hızı nedeniyle ekipman boyutu küçülür (Ahmed, 2016). Mikrodalga ısıtma, daha kısa aktivasyon süresi gibi bazı avantajlara sahip olabilmektedir (Hui ve Zaini, 2015). Tek tip iç ısıtma, yüksek ısıtma hızı, daha düşük işlem zamanı, seçici ısıtma, başlatma ve kapatmanın hassas ve anında kontrolü, ısıtma kaynağı ile ısıtılan malzemeler arasında doğrudan temas olmaması ve daha düşük ekipman boyutu gibi avantajlara sahiptir (Muthanna ve Ahmed, 2016).

Tez çalışmasında, ev tipi mikrodalga fırın modifiye edilmiş ve içerisine Türk Patent Enstitüsüne başvuru numarası 2022/015985 olan “*Mikrodalga Fırın ile Kullanılmak Üzere Karbon Üretim Aparatı*” tasarlanmıştır. Şekil 3.7’de mikrodalga fırın vasıtasıyla ürün elde edilmesini sağlayan karbon üretim aparatının genel perspektif görünüm çizimi gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Karbon Üretim Aparatı

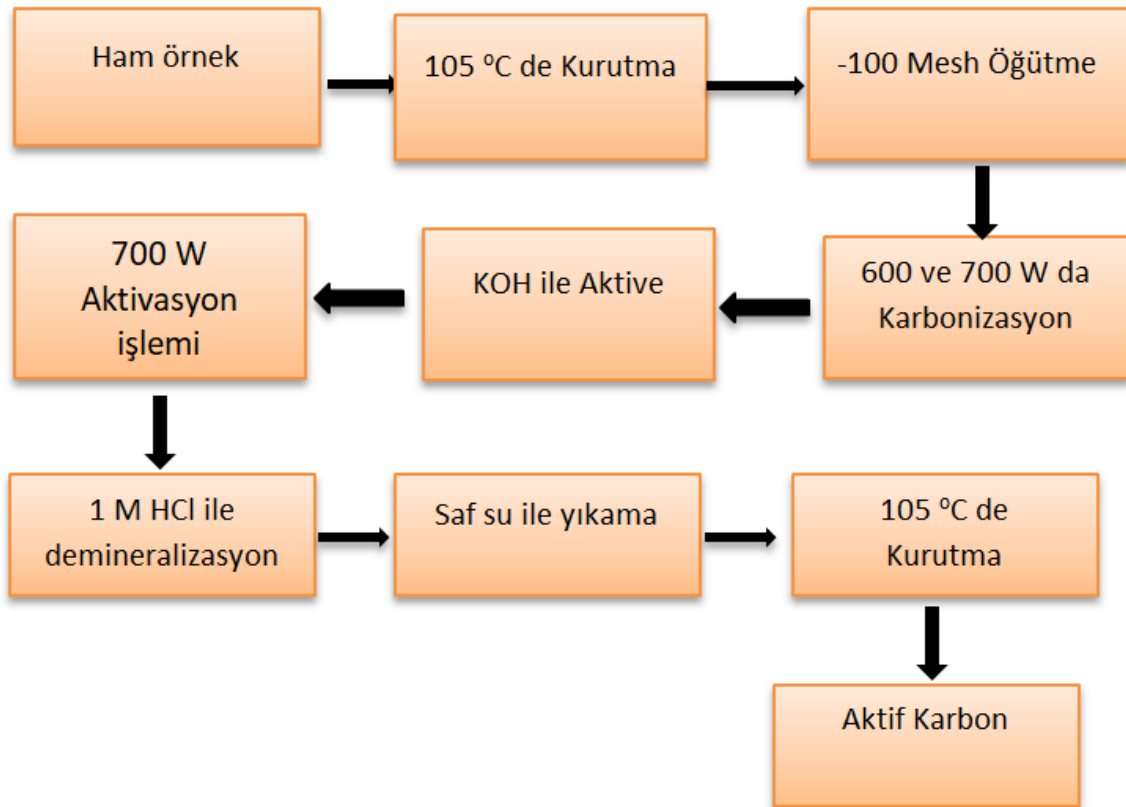
Parça Numaraları

10- Karbon üretim aparatı, 20- Ana gövde, 21-Montaj yuvası, 30- Kapak, 40- Kol, 41- Tutamak, 42- Bağlantı ucu, 43- Montaj ucu'nu ifade etmektedir.

Mikrodalga fırını deneylerinde kullanılmak üzere başlangıç maddeleri, hiçbir ön işlem yapılmadan 105 °C de kurutulduktan sonra öğütücüden geçirilerek 100 mesh elek altına kadar öğütülmüştür. 10 gr örnek karbon üretim aparatının içine koyularak inert ortamın oluşması için 100 ml/dk akışkanında N₂ gazı ortama verilmiştir. Daha sonra, 600 ve 700 W 'da 10 dakika boyunca karbonize ürün elde edilmiştir. Deney sonunda elde edilen karbonize ürün behere koyularak kütlece 1/4 oranında KOH ile muamele edilmiş ve aktivasyonun gerçekleşmesi için yeteri kadar saf su ilave edilmiştir. Bu işlemin ardından, 105 °C'de saf suyun uzaklaşması için 3 gün boyunca kurutma etüvün de kurutulmuştur. Daha sonra bu örnek 700 W'da 15 dk boyunca aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Örnekler tüm bu işlemlerden sonra, 1 litrelik behere alınarak seyreltilmiş HCl asitle demineralizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. HCl ilave edilmiş ürün 12 saat bekletildikten sonra saf su ilave edilerek ısıtıcıda kaynatılmış ve soğuduktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Saf su ile örnekler pH nötr (pH 7.0) oluncaya kadar yıkanmıştır. Son olarak ise, 105 °C'de 24 saat boyunca kurutma etüvün de kurutulmuştur. Şekil 3.8'de mikrodalga fırın deneylerinde kullanılan mikrodalga deney düzeneği gösterilmiştir. Şekil 3.9'da ise mikrodalga deney akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.8. Modifiye Edilmiş Mikrodalga Destekli Karbon Üretim Deney Düzeneği



Şekil 3.9. Mikrodalga Fırın ile AC Üretim Akım Şeması

3.3. Örneklerin Analizi

3.3.1. Kısa analizler

Nem tayini: TS 1051'de verilen destilasyon yöntemine göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılan yaklaşık 10 g örnek su ile doyurulmuş 200 ml ksilen içerisinde konularak su tayin cihazındaki su seviyesi sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Daha sonra su toplama kabındaki sıvı seviyesi okunup kalibrasyon grafiğinden de yararlanarak su miktarı belirlenmiştir. Numunenin nem miktarı aşağıda verilen Eş 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Nem} = \frac{a}{b} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

a: Düzeltilmiş su seviyesi (ml H₂O),

b: Örnek miktarı (g)

Kül tayini: BS 1016'da verilen yöntemine göre yapılmıştır. Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1 g numune 800 °C'de yakılarak sabit tartıma getirilmiştir. Numunenin kül miktarı aşağıda verilen Eş 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Kül} = \frac{a}{b} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

a:Kül miktarı, (g)

b: Örnek ağırlığı, (g)

Uçucu madde tayini: BS 1016'da verilen yöntemine göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılmış yaklaşık 0,5 g örnek kapaklı bir kroze içerisinde, 900 °C sıcaklıktaki kül fırınında 7 dakika ısıtılıp tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğin uçucu madde miktarı aşağıda verilen Eş 3.4 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% \text{ UM} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 - M_1 \quad (3.4)$$

Burada;

m1: Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g),

m2: Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ile birlikte krozenin ağırlığı (g),

m3: Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ile birlikte krozenin ağırlığı(g),

M1: Örneğin nem içeriği (%),

UM: Örneğin uçucu madde miktarı (%).

Sabit karbon: Nem, uçucu madde ve kül yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\%UM + \%K\ddot{u}l + \%Nem)$$

3.3.2. Kalorifik değer analizi

Ham örneklerin kalorifik değer ölçümleri U-THERM YX-ZRQ marka tam otomatik kalorimetre cihazıyla yapılmıştır. Analiz metodu izoperibol, sıcaklık ölçüm hassasiyeti 0.0001 °C'de dir.

3.4. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1. Raman spektroskopisi

D bandı ve G bandı, sırasıyla çift rezonanslı Raman sürecinden ve grafit kafesin düzlem içi titreşiminden kaynaklanır. Çift rezonanslı Raman süreci, tek fonon elastik olmayan saçılma ile birlikte kusurlardan elastik saçılma nedeniyle oluşmaktadır. Böylece grafit malzemelerdeki kusurların ve yapısal bozuklukların belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Grafitleşme derecesi ve karbon çerçeve üzerindeki kusurlu bölgenin doğası, D bandının (ID) ve G bandının (IG) yoğunluk oranı ile belirlenmektedir. ID/IG oranı, karbon malzemelerin kusur yoğunluğunu tahmin etmektedir (Wang ve diğerleri, 1990).

Raman Spektroskopisi Organik ve inorganik maddelerin kimyasal bağları hakkında kalitatif ve kantitatif bilgilerin yanı sıra, ilgili fonksiyonel gruplar hakkında da bilgi verir.

Katı, sıvı veya toz malzemeler ile kullanılabilir. Raman ölçümleri, Yıldırım Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Jasco Nrs4500konfokal Mikroskoplu Raman Spektrometre cihazı ile ölçülmüştür. Raman ölçümleri, değiştirilebilir ızgaralara sahip bir Origen Jasco monokromatöre bağlanmış sıvı nitrojen soğutmalı 532 nm'de çalışan bir cihaz ile yapılmıştır. Raman analizi ile AC ve HC örnekleri incelenmiştir.

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılım X- spektrometresi (EDX)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzeyi odaklanmış bir elektron ışınıyla tarayarak bir materyalin görüntülerini oluşturan bir tür elektron mikroskobudur. Elektronlar, malzemedeki atomlarla etkileşime girerek malzemenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi veren çeşitli sinyaller üretmektedirler. Hazırlanan malzemelerin SEM görüntüleri ve EDX verileri İskenderun Teknik Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi kapsamında Thermo Fisher Scientific Apreo S marka/model taramalı elektron mikroskobu, Alan Emisyonlu Elektron Tabancası'na sahip olup, 1 kV'da 1 nm görüntü çözünürlüğü büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskobuyla alınmıştır.

3.4.3. Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı (BET)

Bruneur – Emmet – Teller (BET) yöntemiyle 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçülmüştür. Gözenek boyut dağılımı DFT Plus yazılımı ile verilmiştir. BET yüzey alanı ölçümleri İnönü Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında ve Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapılmıştır. Bu analiz yöntemi ile başlangıç maddeleri, AC ve HC örneklerinin yüzey alanları belirlenmiştir.

3.4.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin fonksiyonel grupları, İskenderun Teknik Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan FTIR (Jasco/FT/IR-6700 FTIR Spectrometer) cihazı ile yapılmış ve ölçümler 400-4000 bant aralığında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin FTIR

spektrumları genellikle Ge/KBr pelet yapılarak belirlenmiş olup hem başlangıç maddeleri hem de AC ve HC örneklerin fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

3.4.5. X-Işını toz kırınım (XRD)

Başlangıç maddeleri, AC ve HC örneklerinin kristal yapılarını tespit etmek için X-ışını toz kırınım yöntemi kullanılmıştır. X-ışınları toz kırınım desenleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan, Rigaku Miniflex 600 bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ aralığında 0.05 derece steple, dakikada 2 derecelik hızla kaydedilmiştir.

3.4.6. Elementel analiz

Başlangıç maddeleri, AC ve HC örneklerinin C, H, N ve S açısından elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz yapılırken, boş numune cihaza konularak ilk önce standart kalibrasyon yapıldı. Malzeme numune yoluna koyularak cihaz çalıştırılır ve fırına geçer. Fırın sıcaklığı 1100°C ve numunenin okunma süresi yaklaşık 3 dk 'dır. Örneklerin elementel analizleri İBTAM'da bulunan LECO marka CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. C, H, N ve S yüzdeleri toplamının 100 'den çıkarılmasıyla yüzde oksijen "O" miktarı Eş 3.5 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (3.5)$$

3.4.7. Diferansiyel termal analiz (DTA), Termogravimetrik analiz (TGA)

İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu TGA ve DTA-50 cihazlarıyla, başlangıç maddelerinin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı ve davranışları incelenmiştir. Bu analizlerde, dakikada 10°C hızla ısıtılarak 800°C 'ye kadar çıkılmıştır. DTA yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisine benzer bir termoanalitik tekniktir. Materyal ve inert bir referans arasındaki sıcaklık farkı kaydedilerek analiz edilir. DTA eğrisi veya termogram, numunedeki ekzotermik veya endotermik değişiklikleri gösterir. TGA ise, bir numunenin kütlesinin sıcaklık değişimine göre zaman içinde ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. TGA'nın amacı, hammaddenin uçucu hale getirme özelliklerini belirlemektir. Her bir başlangıç numunesi için, yaklaşık $10\text{-}20 \text{ mg}$ 'lık bir kurutulmuş biyokütle, dairesel silindirik

bir numune kabına (6 mm çap ve 3 mm yükseklik) yerleştirilmiştir. Daha sonra numune, taşıyıcı gaz olarak 20 mL dk⁻¹ akış hızında inert azot gazı kullanılarak 10  C dk⁻¹ ısıtma hızında oda sıcaklığından 800  C'ye ısıtıldı ve her bir başlangıç örnek, tekrarlanabilirliği sağlamak için üç kez test edilmiştir.

3.4.8. Hemiselüloz, selüloz ve lignin analizi

Deneylerde kullanılan başlangıç örneklerinin analizleri, Konya Tarım ve Gıda niversitesinde bulunan Stratejik rnler Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM)'de bulunan ANKOM-200 FİBER ANALYZER cihazında yapılmıştır. Başlangıç rneklerinin Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin yapısal yüzdeleri aşağıdaki deneysel tayinlere göre yapılmıştır:

Nötral deterjan fiber (NDF) ve Asit deterjan fiber (ADF) miktarı, hücre duvarını oluşturan selüloz, hemiselüloz, lignin, lignin - N bileşikleri gibi yapı taşlarının miktarlarını belirlemek amacıyla tayin edilmektedir (Van Soest vd., 1991).

Deneyin Yapılışı: 1 mm'lik elekten öğütülmüş numuneden iki paralel halinde (1 mg) tartılıp 600 ml'lik behere konur. zerine 100 ml nötral deterjan solusyonu ve 2 ml dekalin ilave edildikten sonra beherler ağızları soğutucu balonla kapatılarak ocak üzerine yerleştirilir. 5-10 dk süre ile kuvvetli şekilde kaynatma işleminden sonra kaynama hızı yavaşlatılır. Toplam 1 saat süreyle kaynatılan numune vakum erlenine yerleştirilmiş cam filtrelerden süzülür. Beherin içi kaynar saf su ile yıkanıp filtreye bütün partiküllerin alınması sağlanır. Filtredeki partiküller de sıcak saf su ile yıkandıktan sonra işlem asetonla tekrarlanır. Kurutma dolabında 105 C'de en az 3 saat kurutulan filtreler desikatörde soğutulup tartılır (A). Daha sonra kül fırınında 500 C'de en az 2 saat tutulan filtreler soğutulup tekrar tartılır (B). Yapılan alışma Eş 3.6 den hesaplanmıştır.

$$\%NDF = \frac{A-B}{Numune\ Miktarı} \times 100 \quad (3.6)$$

ADF miktarı, hücre duvarlarının yapı taşlarını oluşturan sellüloz, lignin, lignin-azot bileşiklerinin miktarlarını belirtmek amacı ile tayin edilmektedir (Soest ve diğerleri, 1991).

1 mm gözenekli elek takılmış değirmende öğütülmüş numuneden 2 paralel halinde l'er gram tartılarak 600 ml'lik beherlere konulur. Üzerlerine 100 ml AD solusyonu ve 1 ml dekalın ilave edildikten sonra beherler ağızları soğutucu balonlarla kapatılarak ocak üzerine yerleştirilir. Beherler önce 5-10 dakika kuvvetli sonra yavaş olmak üzere toplam 1 saat süre ile kaynatılır. Kaynama sırasında buharlaşma yoluyla kaybolan su aynı miktar sıcak su ile tamamlanır. Kaynatma işleminden sonra numune vakum erlenine yerleştirilen ve darası belirlenmiş filtre yardımıyla süzülür. Beherglas kaynar saf su ile yıkanıp bütün partiküllerin filtre edilmesi sağlanır. Filtredeki partiküller de kaynar su ile yıkandıktan sonra aynı işlemler aseton ile tekrarlanır. Aseton berrak hale gelince yıkama işlemi durdurulur. Vakum işlemine bir müddet daha devam edilerek filtredeki numunenin hava ile kuruması sağlanır. Filtreler 105 °C'de en az 3 saat kurutma dolabında kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartılır (A). Daha sonra kül fırınında 500°C'de en az 2 saat tutulan filtreler soğutulup tekrar tartılır (B). Yapılan bu çalışma Eş 3.6 den hesaplanmıştır.

$$\%NDF = \frac{A-B}{\text{Numune Miktarı}} \times 100 \quad (3.6)$$

Ham Selüloz (HS) tayini: Numunenin asitlerle kaynatılarak, alkol ve benzenle muamele edildikten sonra kül hariç kalan miktarının ham selüloz olarak ifade edilmesidir (Soest ve diğerleri, 1991).

Deneyin yapılışı: 1 g civarında numune tartılır, santrifüj tüpüne konur. Üzerine 12.5 ml glasiyel asetik asit ve 2.5 ml nitrik asit ilave edilir ve su banyosuna yerleştirilir. 20-30 dk süreyle kaynatılır. Bu süre sonunda içerisinde deniz kumu bulunan cam filtrelerden su trompu vasıtasıyla süzülür, tüpün içerisi sıcak saf su ile yıkanır. Sonra sırayla sıcak alkol ve sıcak benzenle yıkanır. Süzme işlemi bitince filtre 105 °C de 3-4 saat tutulur. Soğutulur, tartılır (A) ve kül fırınında 550 °C'de 2-4 saat yakılır. Soğutulur ve tartılır (B). Son olarak Eş 3.7 den hemiselülöz miktarı hesaplanmıştır.

$$\%HS = \frac{A-B}{\text{Numune Miktarı}} \times 100 \quad (3.7)$$

3.5. Elektrot Malzemelerin Hazırlanması

3.5.1. Süperkapasitör üretimi

Tez çalışmasında üretilen elektrotların yapısal karakterizasyon analizleri yapıldıktan sonra süperkapasitör üretim aşamasına geçilmiştir. AC ve HC agat havanda iyice homojen olarak öğütülmüştür. Süperkapasitör için kütlece %80 oranında aktif malzeme (elektrot), iyi elektriksel iletkenlik için %10 karbon siyahı, %10 bağlayıcı olarak PVDF katılarak homojen olarak karıştırıldıktan sonra çözücü olarak NMP cam çubuk içinde 1 gece boyunca 400 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu homojen karışım literatürde çamur olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler de akım toplayıcı olarak 4 mm çapında nikel köpükler kesilmiş ve üzerine hazırlanmış mürekkep çamur kıvamındaki malzeme aseton ile temizlenmiş fırça ile iyice emdirilmiştir. Her bir ölçüm için simetrik 2 adet elektrot hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar 100 °C’de vakum etüvünde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra vakum etüvünden çıkarılan çözücünün ve nemin giderildiği nikel köpüğe emdirilmiş elektrotlar hassas terazide tartımı alınmıştır. Elektrolit görevi için ise 6 M KOH hazırlanmış ve yaklaşık 12 saat boyunca elektrotlar (nikel köpük) bu çözeltide bekletilmiştir. Hazır hale getirilen elektrot ile kaplı nikel köpükler Şekil 3.10’da gösterilen düğme pilin içerisine yerleştirilmiştir. Kullanılan düğme pil paslanmaz çelik krom CR2032’dir. Düğme pilin alt kısmı katot (+), üst kısım kapak anot (-) kutupludur. Düğme pilin yapım aşaması şu şekilde sıralanmaktadır; Katot kısma nikel üzerine emdirilmiş elektrot koyulur sonra kısa devre olmasını önleyen membran koyulur membranın üzerine 6 M KOH eser miktarda eklenir ve tekrar membran üstüne nikel köpük üzerine emdirilmiş diğer elektrot koyulur. Akım toplayıcı görevi yapan iletken paslanmaz çelik metal koyulduktan sonra üzerine malzemelerin sıkıştırılmasını sağlayan çelik yay koyulur son olarak ise, anot kısım (-) üst kapak kapatılır.



Şekil 3.10. Süperkapasitör Ölçümlerinde Kullanılan Pil Düzenegi

3.6. Elektrokimyasal Ölçümler

3.6.1. Döngüsel voltametri (CV)

Elektrokimyasal ölçümlerin temelinden biride Döngüsel Voltametri (CV) ölçümlerdir. Bir süperkapasitörün şarj edilebilir olduğunu görebilmek için CV analiz sonuçlarına bakıp ona göre diğer elektrokimyasal ölçümler yapılmalıdır. CV ölçüm grafiklerinde piklerin birbirine paralel ve düzgün olması istenmektedir. Elektrotların CV ölçümleri $-0,06$ ile $0,06$ V potansiyel aralığında 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında döngüsel voltametri ölçümleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde aktif olarak kullanılan Zive marka SP1 model cihaz ile yapılmıştır. Şekil 3.11 de CV ölçümlerin yapıldığı cihaz gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Döngüsel Voltmetre Ölçüm Cihazı

3.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)

İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ve Iviumstat model Octostat marka potentiostat cihazı kullanılarak AC ve HC malzemelerinden üretilen süperkapasitör düğme pillerinin voltaj-kapasite ilişkisi ve kapasite döngü sayısı değişimleri incelenmiştir. Ölçümler, süperkapasitör düğme piller için oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

CR2032 düğme pillerinin döngü ömürleri, belirli bir voltaj değerine kadar şarj/deşarj işlemi yaparak sabit akım altında tekrarlanarak elde edilir. Bu işlem sırasında farklı akımlar ve süreler kullanılarak voltaj değişimleri incelenir ve farklı C-oranları (C-rate) belirlenir. Düğme pillerin şarj/deşarj ölçümleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'ne bağlı Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan MTI-BST8 marka pil analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerinde, diğerlerine göre nisbeten daha iyi sonuçlar veren, AC ve HC örneklerinin karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçümleri olan numunelerin kodları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Örneklerin Deney Kodları

Numune Kodu	Numunenin Türü ve Çalışma Şartları
ANK84	Ham Nar kabuğu, 800 °C de 10 °C/dk ısıtma hızında karbonizasyon edilmiş, kütlece 1/4 oranında KOH ile muamele edilerek, 800 °C’de aktive edilmiş
ANÇ84	Ham Nar çekirdeği, 800 °C de 10 °C/dk ısıtma hızında karbonizasyon edilmiş, kütlece 1/4 oranında KOH ile muamele edilerek, 800 °C’de aktive edilmiş
AKH64	Ham siyah Havuç posası, 600 °C de 10 °C/dk ısıtma hızında karbonizasyon edilmiş, kütlece 1/4 oranında KOH ile muamele edilerek, 800 °C’de aktive edilmiş
ANK700W	Ham Nar kabuğu, mikrodalga fırında 600 W’da karbonizasyon edilmiş, kütlece 1/4 oranında KOH ile muamele edilerek, 700 W’da aktive edilmiş
HNK-HC	Ham Nar kabuğu, 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C’de 1 saat işlem süresi sonunda Hard Karbonun elde edilmesi
HNÇ-HC	Ham Nar çekirdeği, 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C’de 1 saat işlem süresi sonunda Hard Karbonun elde edilmesi
HKH-HC	Ham siyah Havuç, 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C’de 1 saat işlem süresi sonunda Hard Karbonun elde edilmesi
NÇ204-HC	200 °C’de 4 saat HTC sonrası Nar çekirdeği Hidroçarının, 3 °C/dk ısıtma hızında, 1200 °C’de 1 saat reaksiyon süresinde HC’nin elde edilmesi
KH202-HC	200 °C’de 2 saat HTC sonrası siyah Havuç Hidroçarının, 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C’de 1 saat reaksiyon süresinde HC’nin elde edilmesi
NK254-HC	250 °C’de 4 saat HTC sonrası Nar kabuğu Hidroçarının, 3 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C’de 1 saat reaksiyon süresinde HC’nin elde edilmesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Hammadde Örneklerinin Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılan başlangıç numuneleri, nicel hesaplamalar yapılarak, yapısal morfolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1’de nar meyvesinin meyve suyu fabrikasından önceki atık yüzdesi verilmiştir.

Fiziksel Analizler

Kabuk ağırlığı (gr): 1 kg meyveden taneler ayrıldıktan sonra meyvenin kabuğu tartılarak gram olarak ifade edilmiştir (Terdal ve diğerleri, 2018; Tozzi ve diğerleri, 2022).

Tane ağırlığı (gr): 1 kg nar meyvesinde bulunan çekirdekler tartılarak gram olarak ifade edilmiştir (Terdal ve diğerleri, 2018; Tozzi ve diğerleri, 2022).

Çizelge 4.1. Nar meyvesinin atık yüzdesi

Nar ağırlığı (g)	Nar çekirdeği ağırlığı (g)	Nar çekirdeği ağırlığı (g)	Kabuk yüzdesi (%)	Çekirdek yüzdesi (%)
1000	472	528	47,2	52,8

Meyvesuyu fabrika atıkları olan nar ve siyah havuç atıklarının atık endeksi Eş 4.1 de ki gibi hesaplanmıştır.

$$Atık\ Endeksi = \frac{meyve\ ağırlığı\ (m) - meyve\ suyu\ ağırlığı\ (m)}{meyve\ ağırlığı\ (m)} \times 100 \quad (4.1)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre, atık endeksi, nar da %82,02 siyah havuç da ise %80,25 olarak bulunmuştur (Terdal ve diğerleri, 2018; Tozzi ve diğerleri, 2022).

4.1.1. Hemiselülöz, selülöz ve lignin yapıları

AC üretmek için yenilenebilir bir alternatif olarak bol miktarda lignoselülozik malzemeler ve biyokütle de ki lignin içeriği ne kadar yüksek olursa, AC verimi de o kadar yüksek olmaktadır. Yürütülen literatür araştırması, AC ve HC’nin fiziksel veya kimyasal yöntemle hazırlamak için kullanılan çeşitli biyokütlelerin farklı dokusal, yüzeysel ve fonksiyonel grup özelliklerini göstermektedir (Lobato-Peralta, ve diğerleri 2021). Aşağıdaki Çizelge 4.2’de başlangıç maddelerinin Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Meyvesuyu atıklarının yaklaşık bileşim analizi (%m/m)

Numune	%Hemiselüloz	%Selüloz	%Lignin	%NDF	%ADF
Nar kabuğu	2,92	12,24	6,20	19,40	16,48
Nar çekirdeği	12,24	26,62	26,49	64,84	52,60
siyah havuç posası	5,04	31,96	4,27	29,26	24,22

Ham örnekler olan nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posasının 400-800 °C’de ki farklı sıcaklıkta karbonizasyon verimlilikleri sırasıyla Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Ham biyokütlelere ait karbonizasyon yüzdeleri

Nar kabuğu	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)	700 (°C)	800 (°C)
Katı Verim (%)	47	40	36	35	32
Sıvı (%)	25	25	26	14	25
Gaz (%)*	28	35	38	51	43
Nar çekirdeği	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)	700 (°C)	800 (°C)
Katı Verim (%)	32	29	27	26	25
Sıvı (%)	31	34	31	36	29
Gaz (%)*	37	37	42	38	46
Siyah havuç posası	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)	700 (°C)	800 (°C)
Katı Verim (%)	30	26	25	23	22
Sıvı (%)	26	31	22	36	33
Gaz (%)*	44	43	53	41	45

*100-Farktan hesaplanmıştır.

4.1.2. Kısa analiz sonuçları

Tablo 4.4 incelendiğinde nar kabuğu ve siyah havuç posasının yüksek nem içeriğine, nar çekirdeğinin ise düşük nem içeriğine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca başlangıç numuneleri büyük ölçüde uçucu maddeye sahiptir. Yüksek sıcaklık karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinde numune de bulunan organik bileşiklerin stabilitesini etkileyerek bağ kırılmasına yol açar. Bununla birlikte, uçucu maddeler, tamamen buharlaşan gaz ve sıvı ürünler olarak salınır ve geriye yalnızca daha yüksek karbon içeriğine sahip malzemeler kalmaktadır. Başlangıç örneklerinden nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posasının düşük kül içerikleri sırasıyla %2,78, %2,79, %4,28’ dir. Ayrıca, başlangıç örneklerinin sabit karbon yüzdesinin, kalorifik değer miktarlarının yüksek olması bu öncü maddelerin enerji depolamada kullanılabilirliğini göstermektedir. Başlangıç örneklerinin kısa analiz sonuçları ve kalorifik değeri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Başlangıç Maddelerinin Kısa Analiz Verileri

Numune adı	%Nem	%Kül	%U.M	%S.C*	Kalori değeri,** Kcal/kg (üst ısı)
Nar Kabuğu	17,47	2,78	61,73	18,02	4,214
Nar Çekirdeği	5,80	2,79	79,35	12,06	4,263
Siyah Havuç	15,86	4,28	65	14,86	4,311

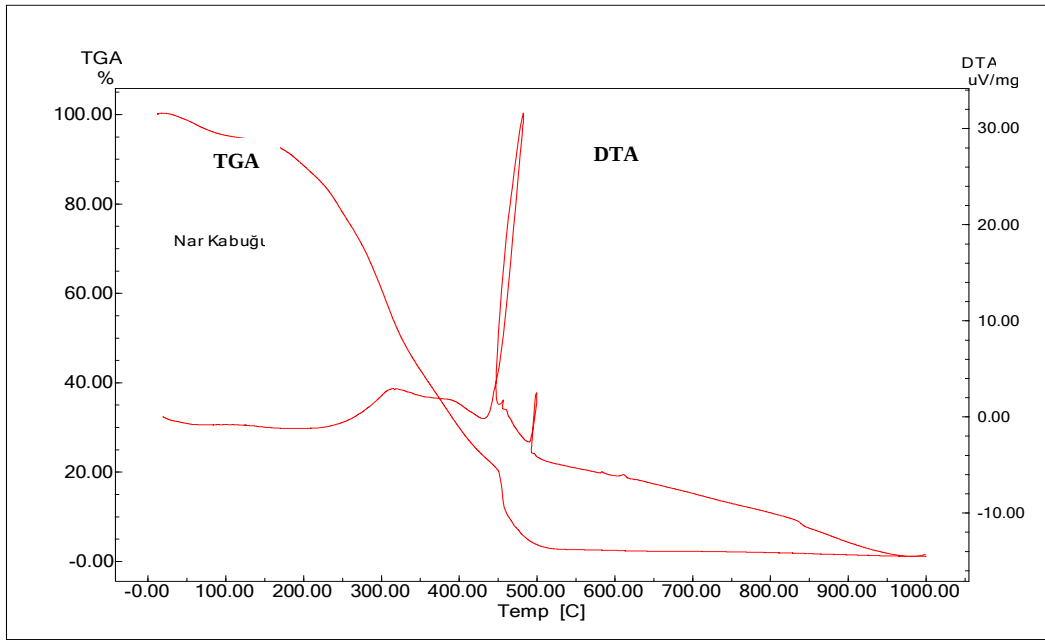
*= 100- Farktan hesaplanmıştır, ** Külsüz kuru temel

4.1.3. DTA-TGA analiz sonuçları

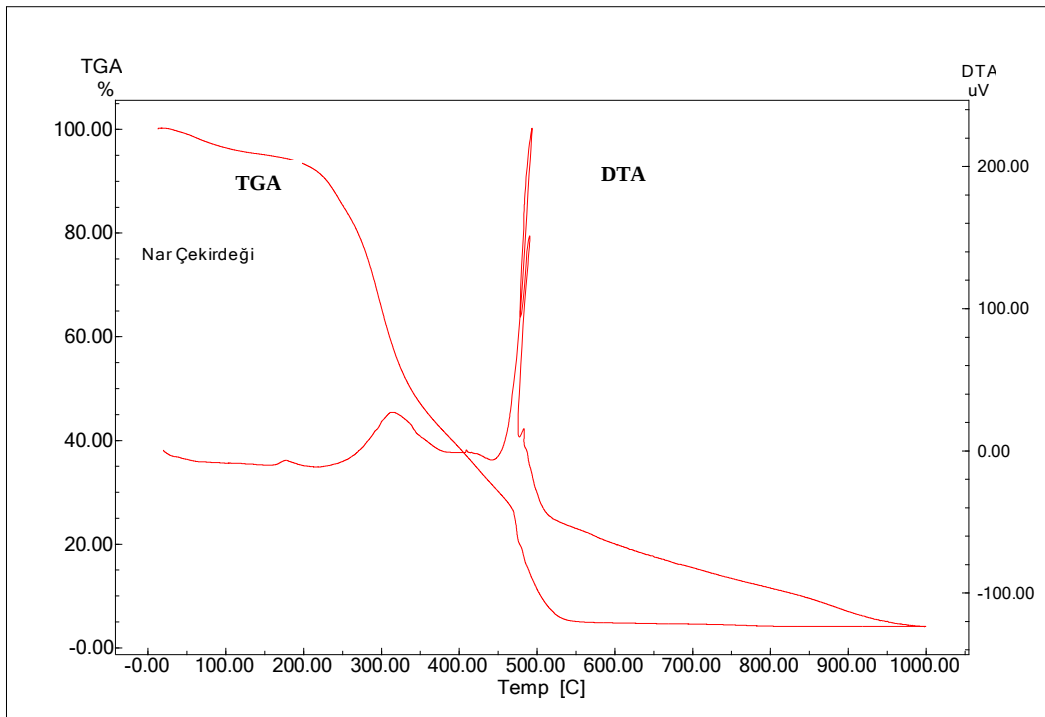
Başlangıç hammadde örneklerinin sıcaklığa bağlı kütleli değişimleri TGA ve DTA analizleriyle belirlenmiştir. TGA ve DTA analiz sonuçları, 10 °C/dk sabit ısıtma hızına sahip tüm numuneler için kütle kaybı eğrilerini gösteren Şekil 4.1-4.3'de gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, başlangıç örneklerinin ağırlık kaybı eğrisi, yaklaşık 80–100 °C ve 250–400 °C sıcaklık aralığında üç ana değişiklik ve ardından 400 °C ile 800 °C arasında kademeli bir düşüş göstermiştir.

1. Aşamada sırasında, kütle kaybı 30 °C – 150 °C sıcaklık aralığında kademeli olarak düşmektedir. Bu kütle kaybı nem ve hafif hidrokarbonlar olarak söyleyebiliriz (Kader ve diğerleri, 2013; Silva ve diğerleri, 2019).
2. Aşamaya doğru, uçucu bileşiklerin ayrışması nedeniyle maksimum kütle kaybı 150 °C – 400 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir (Akhtar ve diğerleri, 2016). Oksidasyon/devolatilizasyon reaksiyonlarına maruz kaldıkları için bu bölge genellikle aktif bir piroliz bölgesi olarak adlandırılır (Amulani ve diğerleri, 2023).
3. Aşamada 400 °C–800 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Burada katı matrikste bozulmalara neden olan ikincil ayrışma reaksiyonlarının devam etmesi nedeniyle kütle kaybı oranı biraz azalır (Amulani ve diğerleri, 2023).

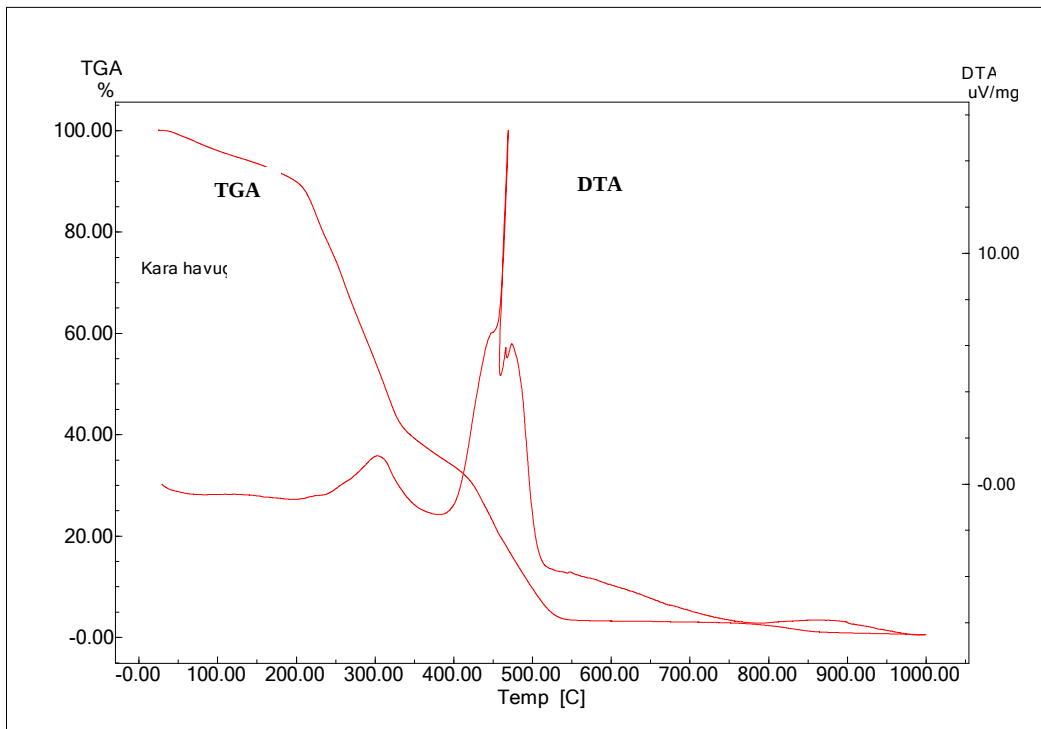
100 °C'nin altındaki nem kurutma bölgesi, DTA gelişim profili eğrilerindeki ilk zirveye karşılık gelir. Başlangıç maddeleri için, termal bozunma DTA analizinde, 340 °C – 480 °C sıcaklık aralıkları arasında daha az gözlemlenebilir profillerine sahiptir. Bu, buharlaşmanın ana zirvesinden sonra DTA eğrisinin sıfır olmayan değeri ile belirtilmiştir. 500 °C'nin ötesinde, başlangıç numunelerinde önemli bir kütle kaybı yoktur. 600 °C'nin üzerinde, uçucu olmayan aromatik bileşiklerin repolimerizasyonu/yoğuşması yoluyla kömür oluşumu başladığından ağırlık kaybı daha az belirgindir (Amulani ve diğerleri, 2023).



Şekil 4.1. Nar kabuğunun TGA/DTA eğrisi



Şekil 4.2. Nar çekirdeğinin TGA/DTA eğrisi



Şekil 4.3. Siyah havuç posasının TGA/DTA eğrisi

4.1.4. Elementel analiz sonuçları

Nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posası başlangıç örneklerinin (kuru külsüz temeldeki) elemental analizleri Çizelge 4.5’de sunulmaktadır. Nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posasının sırasıyla %44,54, %48,28, %42,81 gibi yüksek karbon içeriği ve %0,279, %0,496, %0,403 gibi ihmal edilebilir düzeyde kükürt içeriği bu lignoselülozik atıkları elektrot malzemelerin potansiyel öncüsü yapmaktadır (Tripathy ve diğerleri, 2021).

Çizelge 4.5. Başlangıç Örneklerinin Elementel Analiz Sonuçları

Numune adı	%C	%H	%N	%S	%O*
Nar Kabuk	44,54	5,331	0,863	0,279	48,987
Nar Çekirdek	48,28	6,665	3,803	0,496	40,756
Siyah Havuç	42,81	6,343	1,559	0,403	48,885

* %O = 100- Farktan hesaplanmıştır.

4.1.5. BET analiz sonuçları

Başlangıç örneklerinin BET yüzey alanı, por hacmi ve por çapı hakkında ayrıntılı bilgiler Çizelge 4.6'da sunulmaktadır. Tabloda görüldüğü gibi başlangıç maddeleri nar kabuğu, nar

çekirdeği ve siyah havuç posası örneklerinin yüzey alanlarının sırasıyla 0,1923, 0,051, 0,704 m²/g gibi düşük bir değere sahip olduğu görülmektedir.

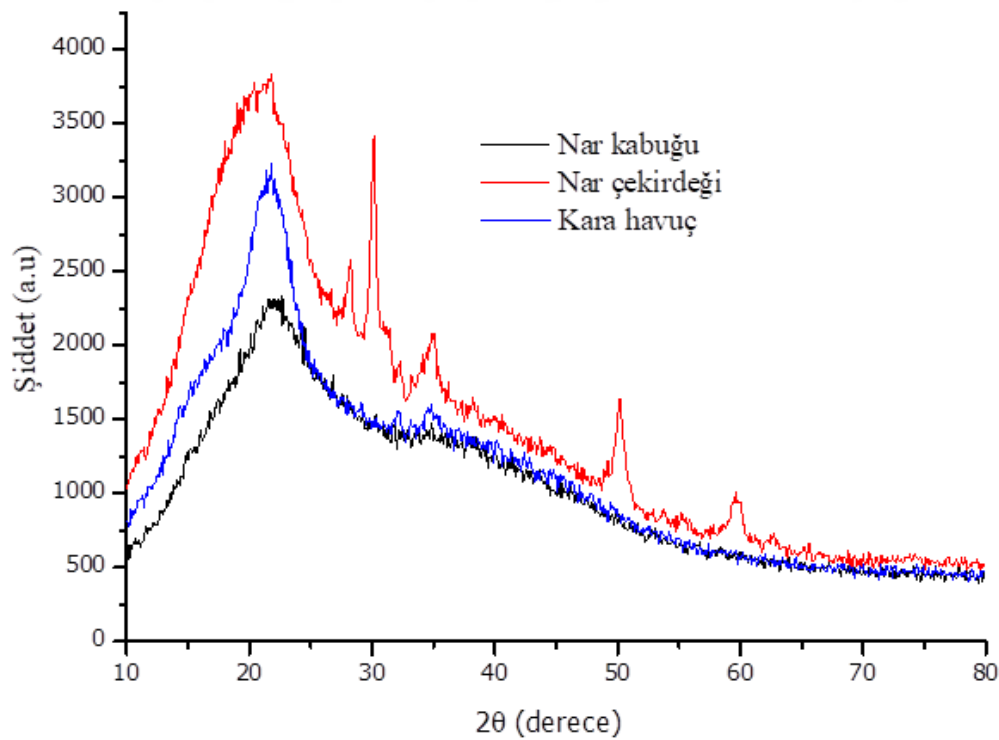
Çizelge 4.6. Başlangıç örneklerin BET değerleri

Numune Kodu	BET yüzey alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Por Çapı* (nm)
Nar kabuğu	0,1923	0,00018	36,60
Nar çekirdeği	0,051	0,00002	17,11
Siyah havuç	0,704	0,00292	165,64

*4V/A BET yöntemiyle

4.1.6. XRD analiz sonuçları

XRD sonuçları, biyokütle de bulunan minerallerin kristal yapısını gözlemlemek için faydalıdır (Mukhambet ve diğerleri, 2022). Şekil 4.4’de ki XRD sonuçlarına göre başlangıç örneklerindeki yaklaşık 21°’de ki keskin pik karbon yapısını işaret etmektedir. Şekilde görülen bazı küçük tepe noktaları ise üretim sırasında bazı minerallerden kaynaklanmış olabilir.

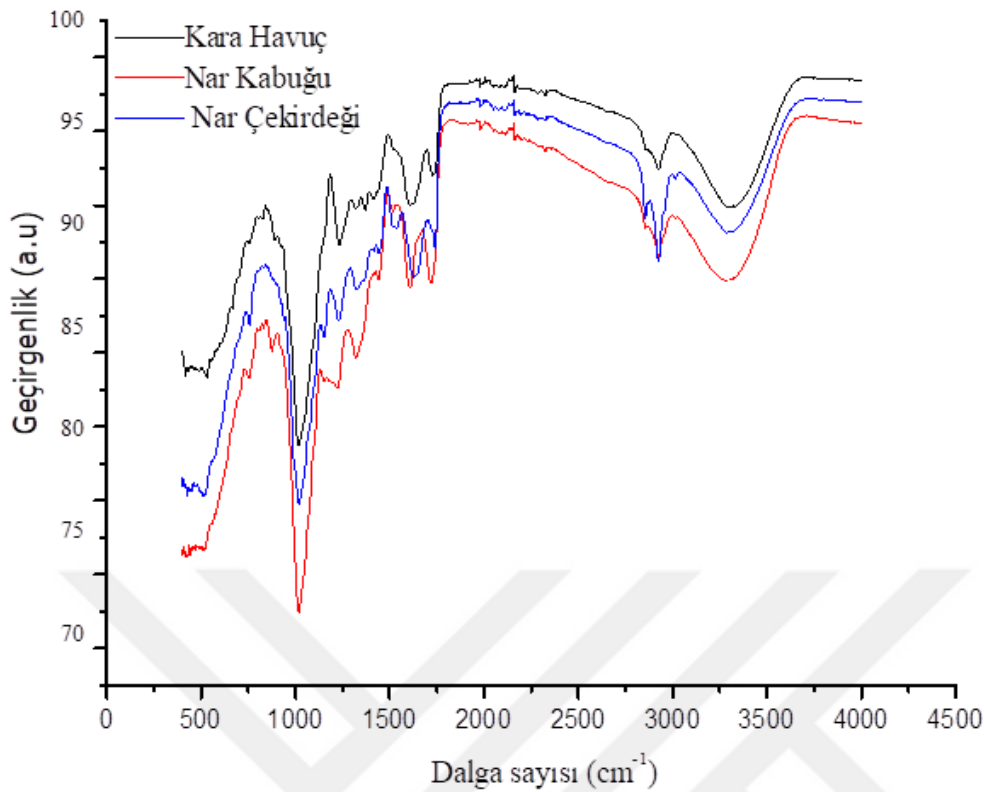


Şekil 4.4. Ham Nar kabuğu, Nar Çekirdeği ve Siyah Havuç XRD Analizi

4.1.7. FTIR analiz sonuçları

FTIR analizi, diğer analitik tekniklerle karşılaştırıldığında hızlı sonuç verebilen, toksik olmayan, kimyasal madde gerektirmeyen, numune hazırlama prosedürü olmayan bir analitik ölçüm tekniğidir. Nanofitozom oluşumu sırasında, biyoaktif bileşikler, stokiyometrik etkileşimler yoluyla bilgisayar tarafından yakalanabilir ve bu biyoaktif bileşiklerin OH grupları ile fosfolipidler (lesitin) arasında oluşturulan kimyasal bağlar anlamına gelmektedir (Dundar ve diğerleri, 2023). Başlangıç maddelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.5’de verilmiştir. Başlangıç maddelerinin her birinin yakın pikler vermesi dikkat çekicidir.

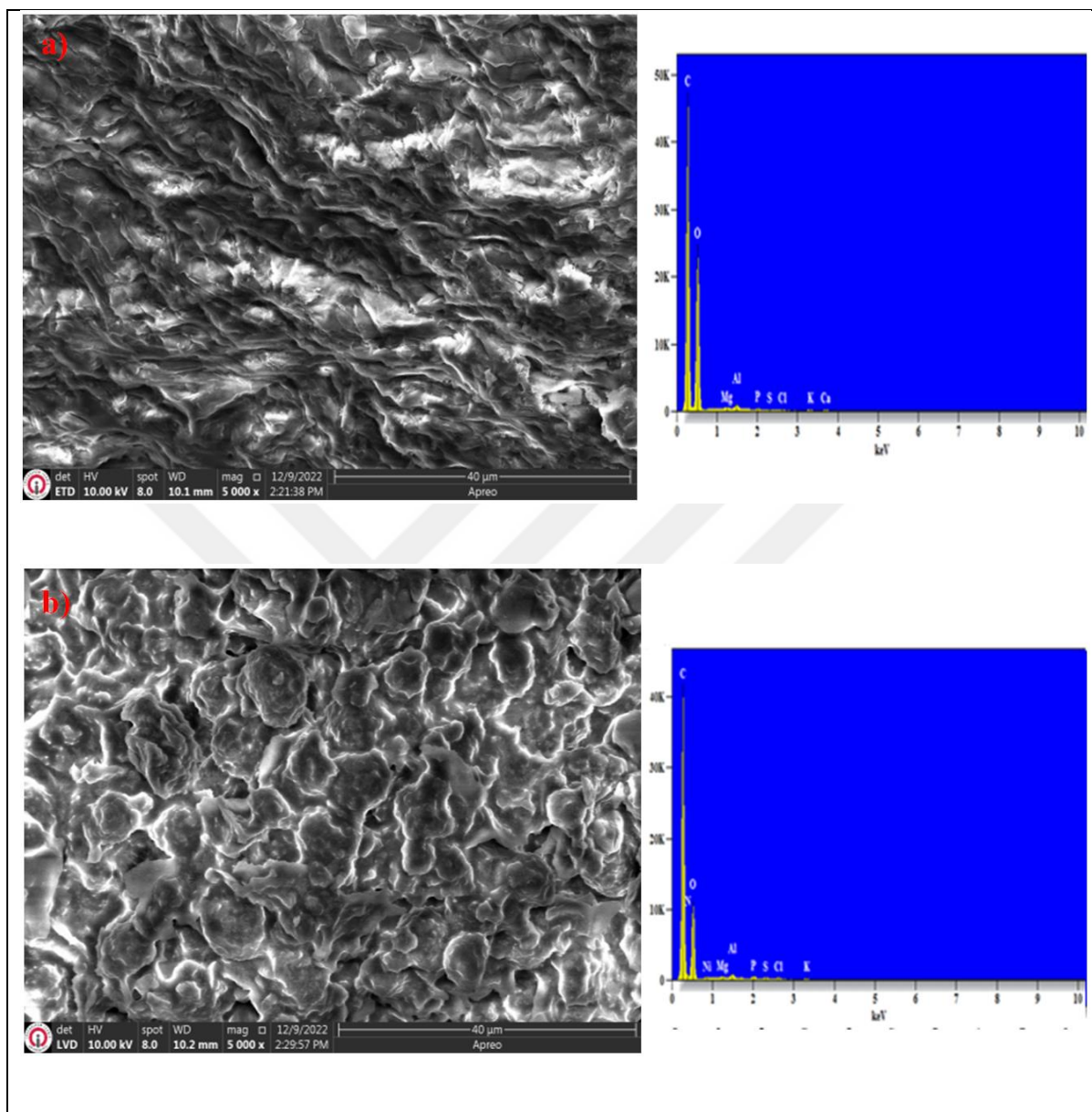
Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, ham örneklerde 3278 ve 2925 cm^{-1} ’de iki geniş pik gözlemlendiği ve bunların da sırasıyla C-CH₂ bağlarını ifade ettiği söylenebilir. 1712 cm^{-1} ’deki pik, karboksilik asidin C=O gruplarını ve keton ve aldehitin COO gruplarını göstermektedir. Aromatik halkanın C=O ve C=C esneyen titreşim bağları ve iskelet titreşimi sırasıyla 1601 ve 1320 cm^{-1} ’de bulunur. 1021 cm^{-1} ’deki bir diğer ana bant, alkolün CO gerilme bağı ve OH deformasyonu ile ilgili olabilir. 872 cm^{-1} ’deki diğer tepe noktası, organik asitlerin OH deformasyonuna atfedilebilir (Cunha ve diğerleri, 2020; Saadat ve diğerleri, 2021; Dundar ve diğerleri, 2023). Ayrıca, 480 cm^{-1} C-Br esneyen alkil halojenürler, $505\text{--}553\text{ cm}^{-1}$ C≡C-H:C-H alkinler de bükülme piklerine denk gelmektedir (Ahmad ve diğerleri, 2020; Hadi ve diğerleri, 2021; Torabi ve diğerleri, 2023).

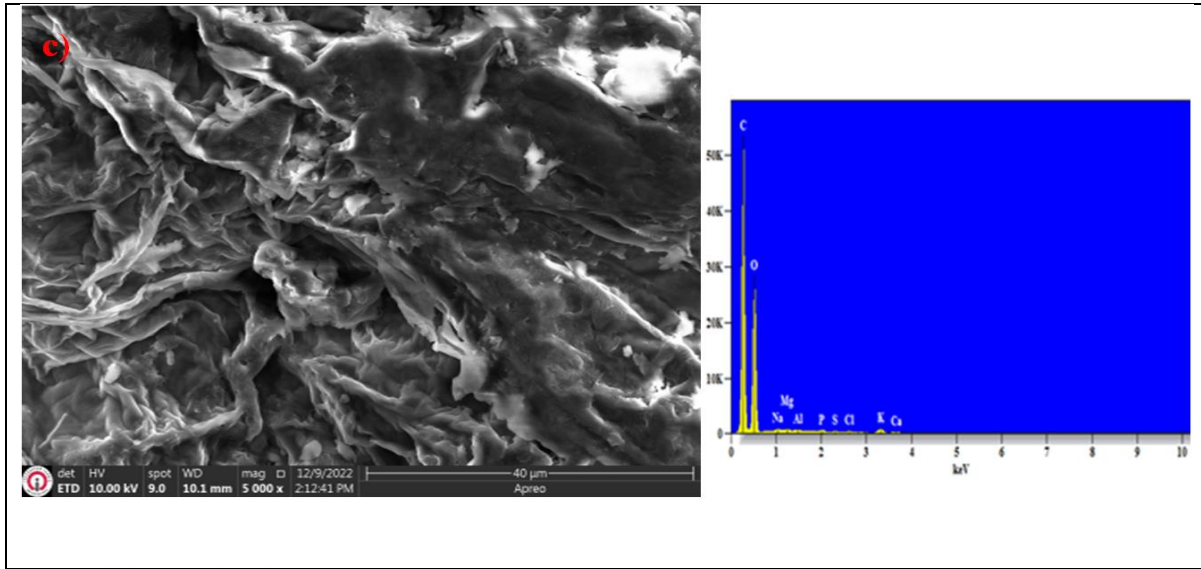


Şekil 4.5. Başlangıç maddeleri olan Nar Kabuğu, Nar Çekirdeği ve Siyah Havuç örneklerinin FTIR analizi

4.1.8. SEM ve EDX analiz sonuçları

Başlangıç maddelerinin morfolojik özellikleri ve temel haritalaması, enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gözlemlenmiştir. Şekil 4.6'da başlangıç örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, homojen olmayan parçacık boyutu ve pürüzlü yüzey yapıları olarak karakterize edildiği görülmektedir. Ayrıca ham başlangıç örneklerin yüzey yapısının, gözeneklerin olmamasıyla kaba olduğu gözlenmiştir. Kabarık yapıların görülmesi başlangıçta uçucu madde ve nem bileşenleri ile boş alanlardan oluşturulan az sayıda gözeneklerinde olduğu kanısı söylenebilir (Ahmad ve diğerleri, 2020). EDX analizi, Mg, Ca, K, Si, O, C, Cl, Al ve Ca gibi biyokütle de bulunan önemli elementlerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Bunların tümü, toprak verimliliğini artırmak için temel unsurlardır ve bu nedenle tarımsal uygulamalar için meyve atıklarının potansiyelini oluşturmaktadır.





Şekil 4.6. Ham örneklerin SEM-EDX (5000X) görüntüleri: (a) Nar Kabuğu, (b) Nar Çekirdeği ve (c) Siyah Havuç Posası

4.2. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Çizelge 4.7’de silindirik fırın ile elde edilen (ANK84, ANÇ84, AKH64) aktif karbonlar ile 700 W’da mikrodalga ile elde edilen (ANK-700W) aktif karbonun ürün verimliliği verilmiştir. AC verimi, kuru bazda aşağıdaki Eş 4.2 de hesaplanmıştır (Ahmad ve diğerleri, 2021).

$$\text{Aktif Karbon Verimi (\%)} = \frac{\text{Aktif karbonun ağırlığı}}{\text{Kuru bazda ham örneğin ağırlığı}} \times 100 \quad (4.2)$$

Çizelge 4.7. Aktif karbonların % verimliliği

	ANK84	ANÇ84	AKH64	ANK-700W
AC Verimi (%)	20	21	19	20

4.2.1. Elemental analizi sonuçları

Yüksek sıcaklık Lignoselülozik malzemelerin parçalanmasına ve ardından uçucu bileşiğin buharlaşmasına yol açmaktadır (Ahmad ve diğerleri, 2020). AC numunelerinin element bileşimi, bir CHNS analiz cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Elemental analiz sonuçları Çizelge 4.8’de görülmektedir. Buna göre başlangıç ham nar kabuğu ile mikrodalga karbonizasyon sonucu elde edilen örneğin karbon elementi oranı karşılaştırıldığında

%44,54'ten %71,34'ye yükseldiği bulunmuştur. Bu da süperkapsitörler için daha iyi performans ve verimlilik göstermektedir. Bununla birlikte, aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri, nem içeriğini ve uçucu maddeyi büyük ölçüde azaltmıştır (Ahmad ve diğerleri, 2020).

Çizelge 4.8'e göre dört farklı örnek olan ANK84, ANK700W, ANÇ84 ve AKH64'lerdeki karbon içeriğinin (ağırlıkça % olarak) sırasıyla 68,97, 71,34, 61,82 ve 66,00 olduğu görülmektedir. Sentezlenen AC'lerdeki gözenekli yapı ve yüksek karbon içeriği sırasıyla, SEM ve CHNS analizi ile doğrulandığı gibi, AC'nin iyi elektrokimyasal performans göstermesi beklenmiştir ve bu, yapılan elektrokimyasal çalışmalardan da doğrulanmıştır (Tripathy ve diğerleri, 2021).

Çizelge 4.8. AC örneklerinin elemental analiz sonuçları

Numune Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*
Nar Kabuğu	44,54	5,33	0,86	0,28	48,99
ANK84	68,97	1,33	0,32	-	29,38
ANK700W	71,34	4,27	1,90	-	22,49
Nar Çekirdeği	48,28	6,67	3,80	0,50	40,75
ANÇ84	61,82	1,96	1,80	-	34,42
Siyah Havuç Posası	42,81	6,34	1,56	0,40	48,89
AKH64	66,00	0,83	1,06	-	32,11

*Farktan hesaplanmıştır

4.2.2. BET analizi sonuçları

BET yüzey alanı genellikle adsorpsiyon sürecinde gözenekli bir malzemenin önemli bir dokusal parametresi olarak kabul edilir (Saadi ve diğerleri., 2022). Aktif karbonun mikro gözenekli yapısının karakterizasyonu için teknikler sonuç olarak potansiyel uygulamaların belirlenmesi için birincil öneme sahiptir. Mikro gözeneklerin tanımı genellikle yüzey fonksiyonel gruplarının yanı sıra adsorptif özelliklerini koşullandıran ana parametrelerden biri olarak sunmaktadır (Zimny ve diğerleri, 2006).

Kimyasal aktivasyon işlemi sırasında suda çözünen KOH'dan metalik potasyum iyonları K_2CO_3 üretilmektedir. Bu potasyum iyonları oldukça hareketlidir, öyle ki char (karbonlu malzeme) üzerindeki boş alanlara erişebilirler ve char çerçevesine derinlemesine sızarlar (Ahmad ve diğerleri, 2020). Aktivasyon sıcaklığından bağımsız olarak, tüm karbon

malzemeler düzensiz şekiller ve çeşitli boyutlar gösterir. Bununla birlikte, karbon malzemelerin özgül yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi, aktivasyon sıcaklığının 400°C'den 800°C'ye artmasıyla belirgin bir iyileşmeye sahiptir. Bu karbon malzemelerde bol miktarda gözenek yapısının hala var olduğunu gösterir ve gözenekli yapının kompaktlığı aktivasyon sıcaklığı ile artar. Ayrıntılı morfoloji ve içi boş yapılar, Şekil 4.8'de de görüldüğü gibi SEM ile daha da doğrulanmıştır. Tipik SEM görüntüleri göreceli kaba morfolojiye ve şekilsiz mikro gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir (Zhang ve diğerleri, 2018).

Daha önce Çizelge 4.6'da ki başlangıç maddelerinin BET yüzey alanı incelendiğinde Çizelge 4.9'daki aktif karbonların toplam gözenek hacmindeki ve BET yüzey alanındaki dikkate değer artış, öncü maddeden uçucu madde ve suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşenler numuneyi buharlaşma yoluyla terk ederek boş alanların gelişmesine ve gözeneklerin yeniden düzenlenmesine yol açar. Gözenek boyutu dağılımı sonuçları, aktif karbonların baskın olarak gözenekli malzemeler olduğunu göstermiştir (Taheri ve diğerleri, 2022). Aktif karbonların yüksek BET yüzey alanına sahip mezo gözenekli bir yapının, nano gözenekli veya mikro gözenekli yapılardan daha aktif alanlar sağladığı ve bunun iyonların taşınmasını ve elektrokimyasal özellikleri iyileştirebileceği bildirilmiştir (Zhang ve diğerleri, 2018). Bu da elektrokimyasal performansa elverişlidir. Geliştirilen elektrotların elektrosorpsiyon verimliliği ve şarj/deşarj kapasitesi, hazırlanan AC'nin yüzey alanına ve gözenekliliğine bağlıdır (Bharath ve diğerleri, 2021).

Ayrıca bu sonuç, KOH'ın aktif karbonun gözenek yapısı üzerinde iyi bir kontrol etkisine sahip olduğunu göstermektedir (Narvekar ve diğerleri, 2021). KOH kullanan termokimyasal aktivasyon işlemi, karbon atomlarının karbon dioksit (CO_2) oksidasyonunu destekleyen ve mikro ve mezogözeneklilik oluşturan karbon atomlarıyla güçlü bir şekilde reaksiyona girmesine neden olmaktadır (Hai ve diğerleri, 2019). Mikrogözenekler ve mezogözenekler, enerji depolama uygulamalarında daha faydalıdır, ancak mevcut birkaç makrogözenek de avantajlıdır. Daha sonra, karbon malzemede taşıma bölgesi rolünü oynarlar, ancak yüzey alanının artmasına çok az katkıda bulunurlar (Tripathy ve diğerleri, 2021).

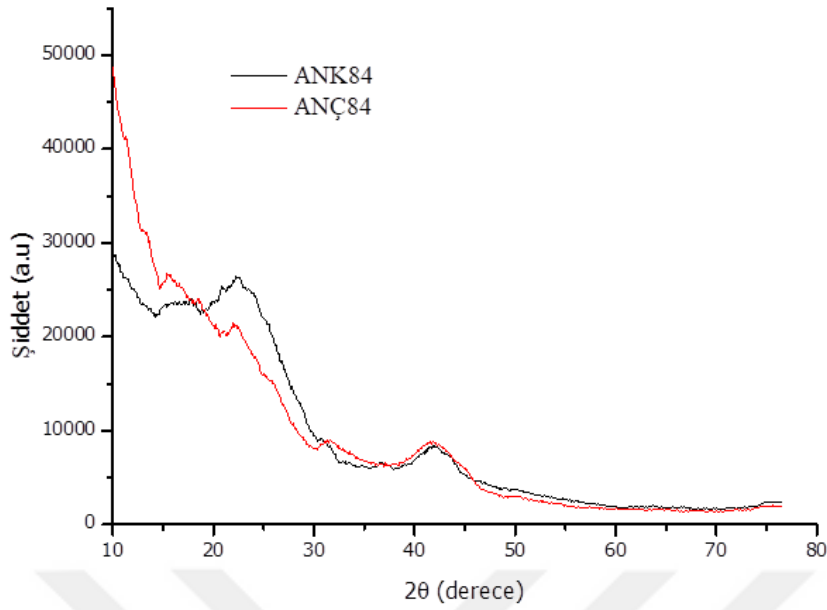
Çizelge 4.9. Aktif Karbonların BET Sonuçları

NUMUNE KODU	BET yüzey alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /gr)	Por Çapı* (nm)
ANK84	692,08	0,43	2,48
ANÇ84	1195,39	0,76	2,53
AKH64	563,65	0,36	2,6
ANK700W	859,20	0,41	1,89

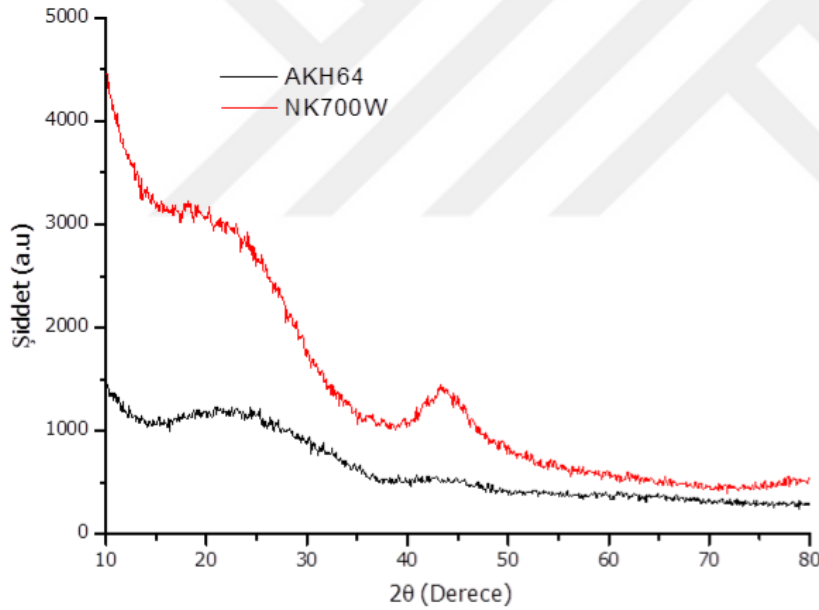
*4V/A BET yöntemiyle

4.2.3. XRD analizi sonuçları

Hazırlanan AC'lerin kristal kafesi ve amorf özellikleri, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterildiği gibi XRD analizi ile belirlenmiştir. XRD eğrilerinde görülebileceği gibi, 800°C'de elde edilen aktif karbonlarda çoğunlukla kristal yapı mevcut değildir, bu da aktif karbonunun esas olarak amorf olduğunu düşündürmektedir. 15° ve 35° arasındaki kırınım tepe noktalarının amorf karbona karşılık geldiğini göstermiştir (Taheri ve diğerleri, 2022). Tüm XRD modellerinde, düzensiz ve amorf karbon yapısında [002] ve [101] kristalografik düzlemlerine atanan yaklaşık 22° ve 43°'de iki geniş tepe karakteristik karbon zirvesi göstermektedir. Zirvelerin konumu neredeyse sabit kalmıştır (Zhu ve diğerleri, 2018; Hai ve diğerleri, 2019; Wu ve diğerleri, 2020; Bharath ve diğerleri, 2021; Pozio ve diğerleri, 2022). Özellikle 43°'deki karakteristik tepe noktası, karbon malzemelerin elektriksel iletkenliği ile ilişkilidir (Zhang ve diğerleri, 2018). İki tepe noktasının genişlemesi, çok düşük bir grafitleşme derecesine ve geniş bir amorf fazın varlığına işaret etmektedir. 43°'deki tepe noktasının konumu KOH ile muameleden sonra sabit kalırken, 22°'deki tepe noktasında küçük bir değişiklik meydana gelerek 23°'ye ulaştırmıştır. Yaklaşık 44°'deki (100) yansıma tepe noktası ve 20° ile 30° arasındaki geniş (002) yansıma tepe noktası, uyumlu ve paralel olarak istiflenmiş grafen tabakalarının bal peteği benzeri yapı ve küçük alanlarını oluşturan sp² hibridize karbonlara karşılık gelmektedir. Daha az yoğun kırınım zirvesi (002), yapıda bol miktarda mikro gözeneklerin varlığını gösterir (Tripathy ve diğerleri, 2021). Yapılan bu X kırınım analizleri SEM görüntüleri ve BET analizleriyle de paralellik göstermektedir.



Şekil 4.7. ANK84 ve ANÇ84 AC örneklerine ait XRD grafikleri

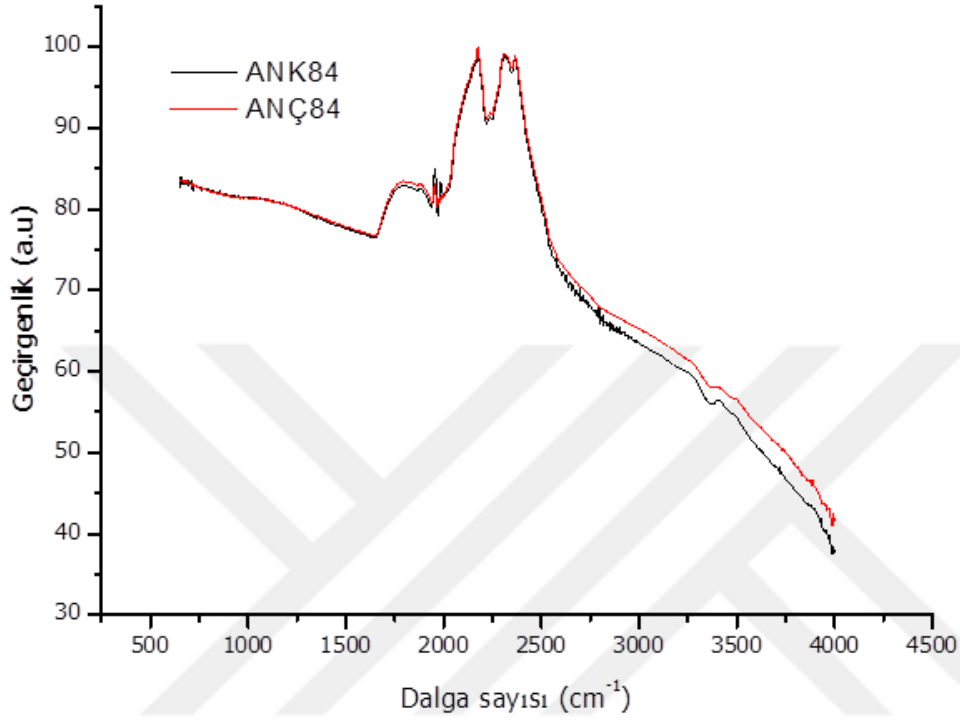


Şekil 4.8. AKH64 ve ANK-700W AC örneklerine ait XRD grafikleri

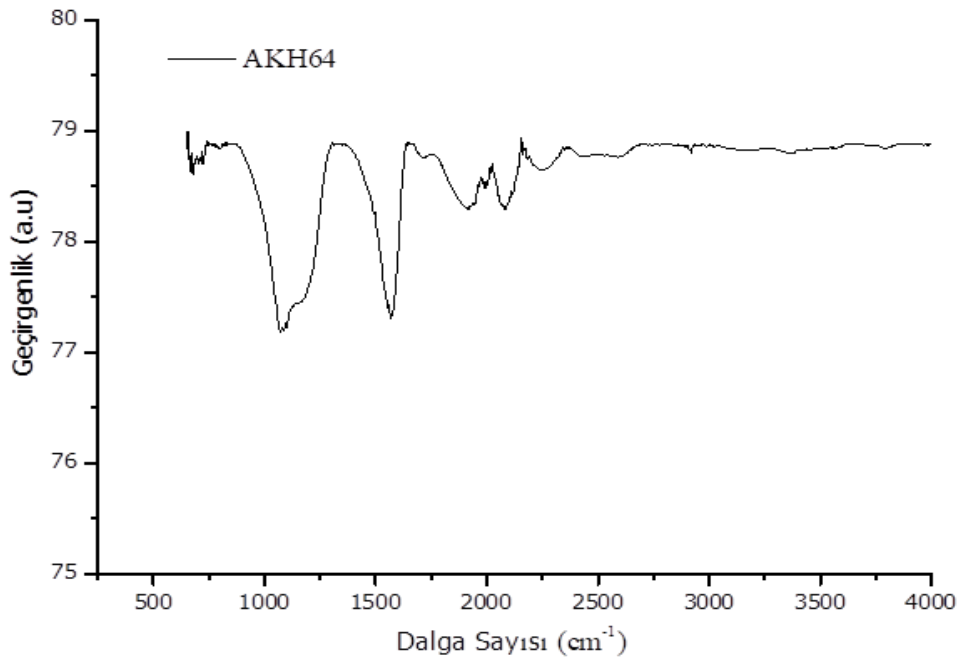
4.2.4. FTIR analizi sonuçları

AC'lerin FTIR spektrumu Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, 3432 cm^{-1} 'deki bant OH gerilmesine atfedilir ve 2924 cm^{-1} 'deki bant muhtemelen metil ve C-H titreşimleriyle ilişkilidir. Metilen grupları karboksilik asitler veya esterlerde $\text{O}=\text{C}$ gerilmesi 1637 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. 1386 cm^{-1} 'de bulunan bant – C-H bandına atfedilir (Umquierres ve diğerleri, 2018). C–O germe bantlarıyla ilişkili 1060--

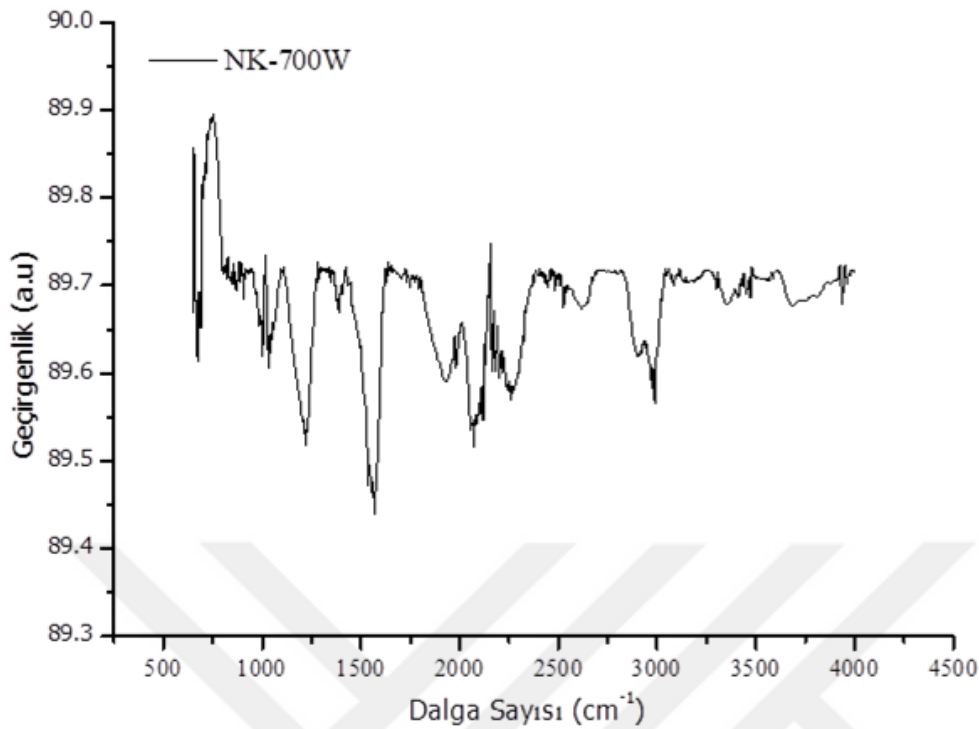
1090 cm^{-1} aralığındaki zayıf bantları da göstermektedir (Karnan ve diğerleri, 2020; Tripathy ve diğerleri, 2021). Fenolik veya ester gruplarının C–O gerilmesi, 1023 cm^{-1} 'de bir bant sunmuştur (Lima ve diğerleri, 2019; Taheri ve diğerleri, 2022).



Şekil 4.9. ANK84 ve ANÇ84 AC örneklerine ait FTIR analizi



Şekil 4.10. AKH64 AC örneğine ait FTIR Analizi



Şekil 4.11. ANK700W AC örneğine ait FTIR analizi

4.2.5. Raman spektroskopisi sonuçları

Aktif karbonun fonksiyonelleştirme davranışı, Raman spektroskopisi kullanılarak gözlemlenir. Çeşitli sp^2 karbon nanoyapı tiplerini ve yapılarındaki bozuklukları karakterize etmek için, Raman spektroskopik analizinden yararlanılmaktadır (Samantray ve Mishra, 2020). Kusurlu olmayan karbon malzeme için ID/IG oranı değeri sıfıra eşit olmalıdır ancak sentezlenen AC numuneleri için yoğunluk oranları standart değerden fazladır. Bu, numunelerin düzensiz bir yapı sergilediğini ve enerji depolama uygulamaları için daha yararlı olabilecek aktif bölgeleri göstermektedir (Tripathy ve diğerleri, 2021).

ANK84= D bandı tepe noktası yaklaşık 1531 cm^{-1} dip noktası yaklaşık 402 cm^{-1} . G bandı tepe noktası yaklaşık 1486 cm^{-1} , dip noktası yaklaşık 505 cm^{-1} , IG=981 ID=1129. ID/IG=1.151

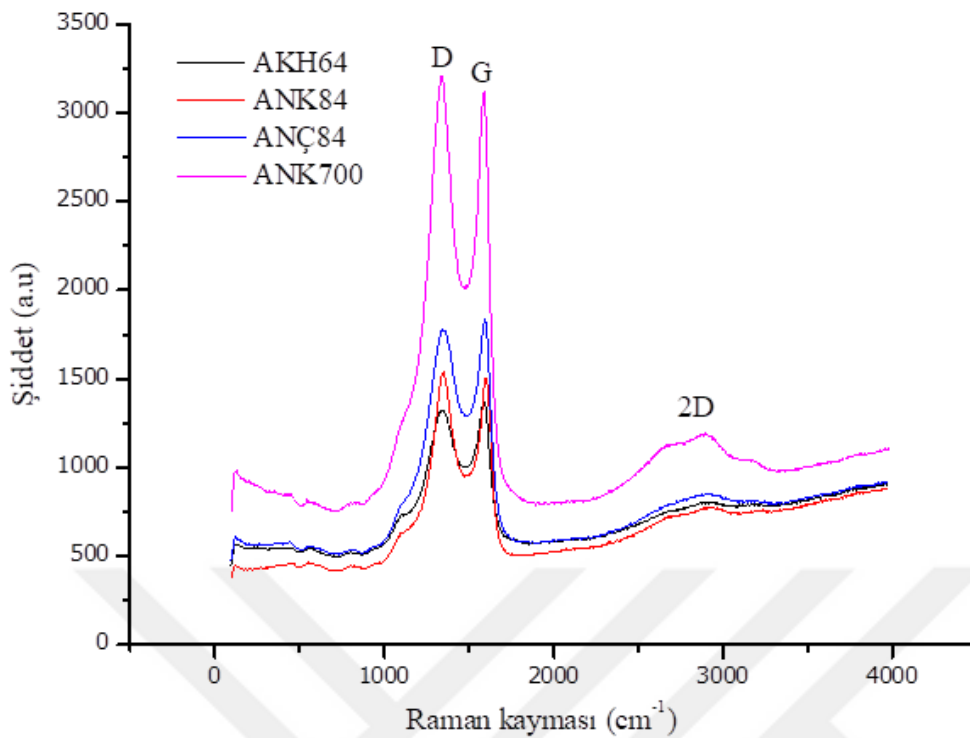
ANÇ84= D bandı tepe noktası yaklaşık 1776 cm^{-1} , G bandı tepe noktası yaklaşık 1823 cm^{-1} , dip noktası 573 cm^{-1} , dip noktası yaklaşık 511 cm^{-1} . IG=1250, ID=1265 ID/IG=1.012

AKH64= D bandı tepe noktası yaklaşık 1316 cm^{-1} , dip noktası yaklaşık 490 cm^{-1} . G bandı tepe noktası yaklaşık 1370 cm^{-1} , dip noktası yaklaşık 560 cm^{-1} , $IG=810$, $ID=826$ $ID/IG=1.019$

ANK700-W = D bandı tepe noktası yaklaşık 3169 cm^{-1} , dip noktası yaklaşık 743 cm^{-1} . G bandı tepe noktası yaklaşık 3085 cm^{-1} , dip noktası yaklaşık 789 cm^{-1} , $IG=2296$, $ID=2426$ $ID/IG=1.057$ ve ID/IG dizilişteki düzensizliğin boyutunu göstermektedir (Zhang ve diğerleri, 2018).

ANK84'ün Raman spektrumları sırasıyla 1531 ve 1486 cm^{-1} 'de D ve G bandı olmak üzere iki yoğun banttan oluşmaktadır. D bandının varlığı, amorf karbon yapılarında daha fazla kusur ve boşluk bulunduğunu düşündürmektedir. 1531 cm^{-1} 'deki D bandı, Brillouin bölge merkezinde E_{2g} simetrisinin dejenere fonon moduna atfedilen sp^2 (C=C) karbon yapısının düzlem içi titreşimi ile ilgilidir (Hai ve diğerleri, 2019; Bharath ve diğerleri 2021).

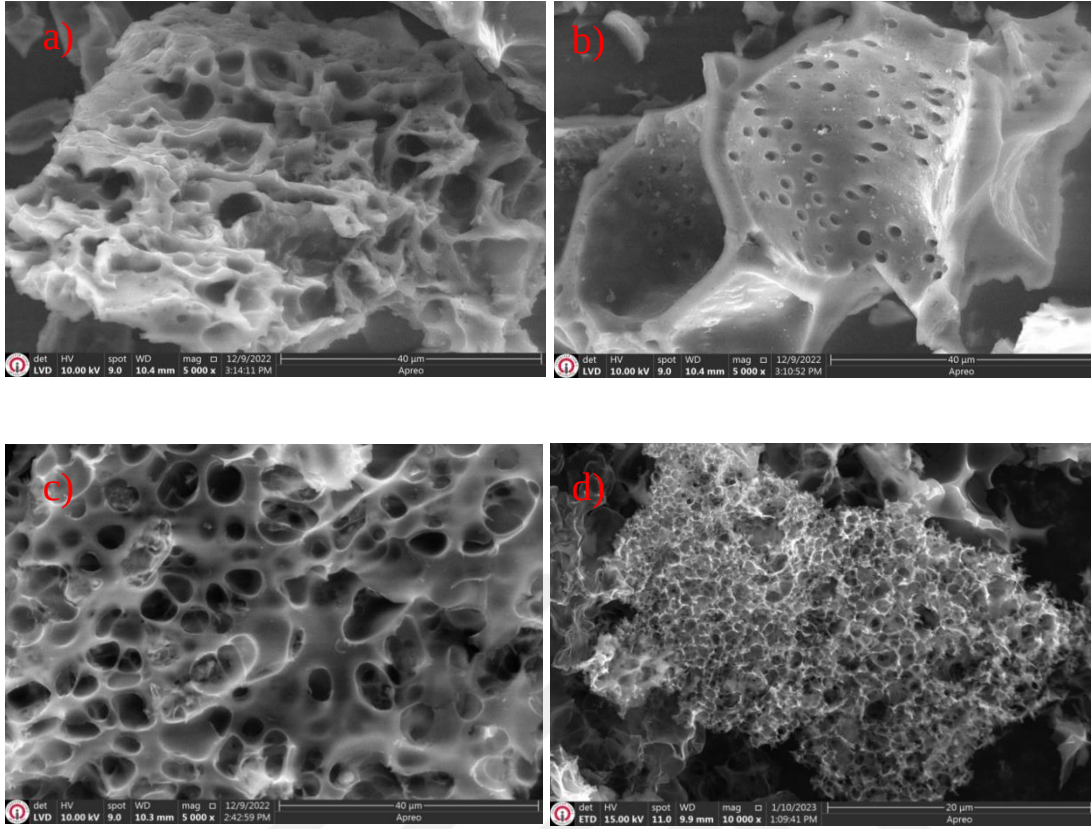
Şekil 4.12'de D bandında (düzensiz grafit kafes (ID)) ve karbon tepe noktalarında G bandında (ideal grafit kafes (IG)) bulunan AC'ler için iki karakteristik tepe noktasını göstermektedir. Piklerin konumlandırılması, numunelerin amorf durumlarını gösterir ve yoğunluk oranı (ID/IG), düzensizlik derecesini ve ayrıca grafitleşme derecesini gösterir. ANK84, ANÇ84, AKH64 ve ANK700W örnekleri için ID/IG 'si sırasıyla 1.151, 1.012, 1.08, 1.019 ve 1.057 oranındadır. ID/IG için daha yüksek değer, daha dar G bandı ile birlikte, yüzey alanı, kusurların dışlanması ve artan aktivasyon sıcaklığı ile daha grafitik davranış dahil olmak üzere daha iyi yüzey özelliklerine bağlanabilir. Aynı sonuçlar FTIR ve XRD'de de fark edilmiştir (Samantray ve Mishra, 2020).



Şekil 4.12. AC Örneklerine Ait Raman Analizi

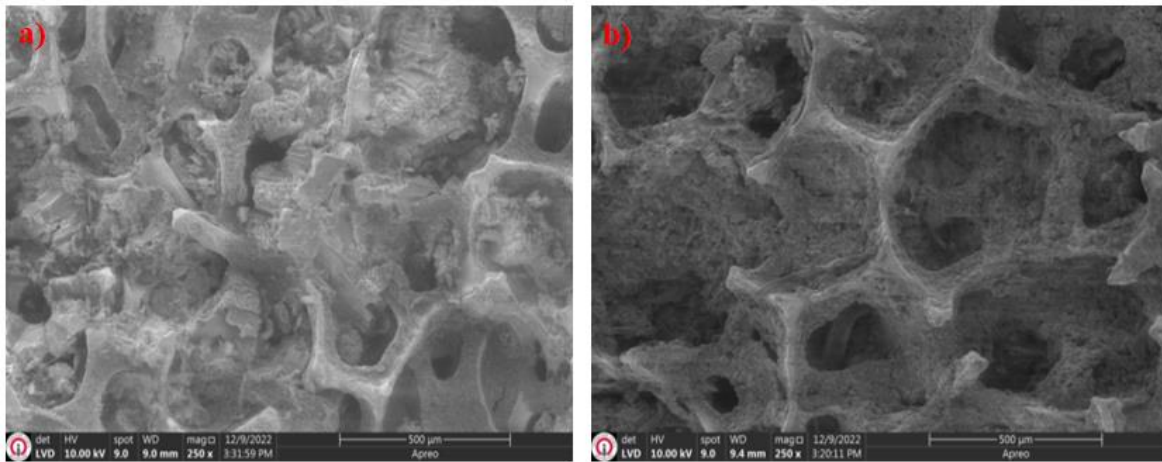
4.2.6. SEM analiz sonuçları

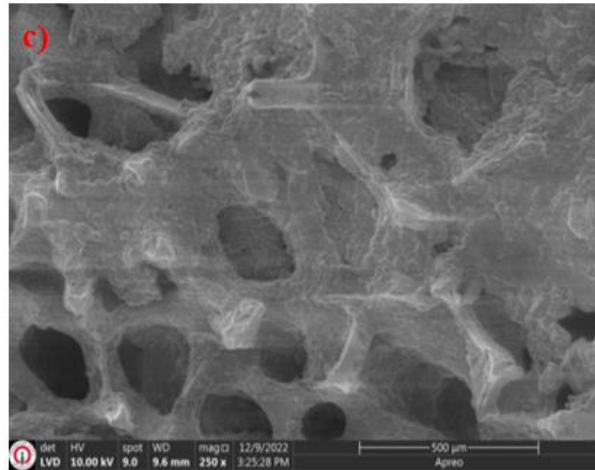
Meyvesuyu fabrika atıklarından elde edilen farklı aktif karbonlar EDX analizi ile birleştirilmiş SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 4.13’de gösterilen SEM mikrografı, AC'nin birbirine bağlı bir mikro gözenekli yapısını göstermektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında kullanılan aktifleştirici ajan, karbonun kömürleşmesine ve aromatisasyonuna yol açan bir dehidrasyon ajanı görevi görür ve böylece gözenek oluşumuna neden olmaktadır. Sentezlenen AC'nin gözenekli ve hasarlı yapısı, piroliz işlemi sırasında hidrojen, oksijen ve azot gibi karbon olmayan elementlerin uzaklaştırılmasına da bağlanabilir. Bu elementlerin kömür yüzeyinden salınması, ilkel gözenek yapısına sahip rijit karbon iskeletinin oluşmasına neden olabilir (Tripathy ve diğerleri, 2021). Bu sayede, sentezlenen aktif karbon çeşitli endüstriyel uygulamalarda etkili olabilir. AC, homojen gözeneklere sahip yatay ve dikey tüplerle iyi tanımlanmış ve eşit dağılmış bir yapı göstermektedir. Yüzey alanını ve pürüzlülüğü, çatlakları, gözenekleri ve aktif bölgeleri geliştiren ve dolayısıyla biyokömürün tutma ve adsorpsiyon kapasitelerini iyileştiren yüksek piroliz sıcaklıklarında uçucuların ortadan kaldırılması nedeniyle gözenekler belirgin, büyük ve görünür olduğunu söyleyebiliriz (Ahmed ve diğerleri, 2020).



Şekil 4.13. (a) ANK84, (b)ANKÇ84, (c) AKH64, (d) ANK700W SEM görüntüleri

Süperkapasitör ölçümlerinden sonra elektrot malzemelerin SEM görüntüsü Şekil 4.14’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, ölçümlerden sonraki AC (elektrot) malzemelerin gözenek yapılarının kısmen dolduğu görülmektedir. Buda KOH’un elektrotun yüzey alanlarını doldurduğu söylenebilir.





Şekil 4.14. (a) ANK84, (b) ANÇ84, (c) AKH64 elektrot malzemelerin SEM görüntüsü

4.3. Hard Karbonun Karakterizasyonu

Başlangıç örneklerinin HC'ye doğrudan dönüştürülmesinden önce hidrotermal karbonizasyonla hidroçar elde edilerek HC için önemsiz olan kül, toz, uçucu madde gibi bazı safsızlıkların giderilmesi sağlanmıştır. Bu amaçla hard karbon eldesinden önce 200 ve 250 °C'de 2, 3 ve 4 saat süre ile söz konusu başlangıç maddeleri hidrotermal karbonizasyona tabi tutulmuştur. Deney sonuçları Çizelge 4.10'da görülmektedir. Bu işlem sonucu elde edilen ürünlerden ise, hard karbon elde edilmesi çalışılmıştır.

HC verim hesabı aşağıdaki Eş 4.3 yardımı ile hesaplanmıştır. Buna göre Çizelge 4.11'de Hard karbonların verim sonuçları verilmiştir.

$$\text{Hard Karbon Verimi (\%)} = \frac{\text{Hard karbonun ağırlığı}}{\text{Kuru bazda ham örneğin ağırlığı}} \times 100 \quad (4.3)$$

Çizelge 4.10. Hidroçar katı verimlilikleri

Başlangıç maddeleri	Nar kabuğu		Nar çekirdeği		Siyah havuç	
Süre (saat)	200 °C	250 °C	200 °C	250 °C	200 °C	250 °C
2	%55,7	%49,21	%69,94	%57,45	%43,71	%40,57
3	%53,89	%44,81	%67,19	%53,21	%43,49	%40,06
4	%53,07	%44,75	%67,09	%53,11	%43,22	%38,93

Çizelge 4.11. HC Örneklerinin Verim Sonuçları

%	HNK-HC	HNÇ-HC	HKH-HC	NK254-HC	NÇ204-HC	KH202-HC
HC Verimi	29	23	19	52	28	31

4.3.1. Elemental analiz sonuçları

HC örneklerinin elemental analiz sonuçları Çizelge 4.12’de görülmektedir. Tabloya göre en yüksek karbon oranı %75,83 olarak HNK-HC numunesinde görüldüğü diğer numunelerin ise karbon oranının oldukça birbirine yakın oldukları tespit edilmiştir. Diğer taraftan tüm numunelerde kükürt elementi içeriği tespit edilememiştir.

Çizelge 4.12. Hard karbon örneklerinin elemental analiz sonuçları

Numune Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*
HNK-HC	75.83	0.71	0,45	-	23,01
HNKÇ-HC	67.68	0,77	0,57	-	30,98
HKH-HC	68,35	0,83	0,50	-	30,32
NK254-HC	64,40	0,10	0,41	-	35,09
NÇ204-HC	67,72	0,10	0,34	-	31,84
KH202-HC	64,36	0,63	0,18	-	34,83

*100-Farktan hesaplanmıştır

4.3.2. BET analizi sonuçları

Çizelge 4.13’de hard karbon örneklerinin BET analiz sonuçları görülmektedir. Tabloya göre BET yüzey alanları incelendiğinde en yüksek yüzey alan HKH-HC’de 359,93 m²/g olarak tespit edilmiştir. Bunlar arasında, NÇ204-HC numunesi için 4,1620 m²/g olarak daha düşük bir spesifik BET yüzey alanı bulunmuştur. Bu durum, katı-elektrolit arayüzü (SEI) katman oluşumunu sınırlandırırken hücrenin elektrokimyasal performansını artırabilir (Rao vd., 2023). Ayrıca örneklerin por çapları 1-3 nm aralığında bulunmuştur. Por hacimleri karşılaştırıldığında ise BET yüzey alanı en düşük olan NÇ204-HC’de 0,0050 cm³/g olarak bulunmuştur.

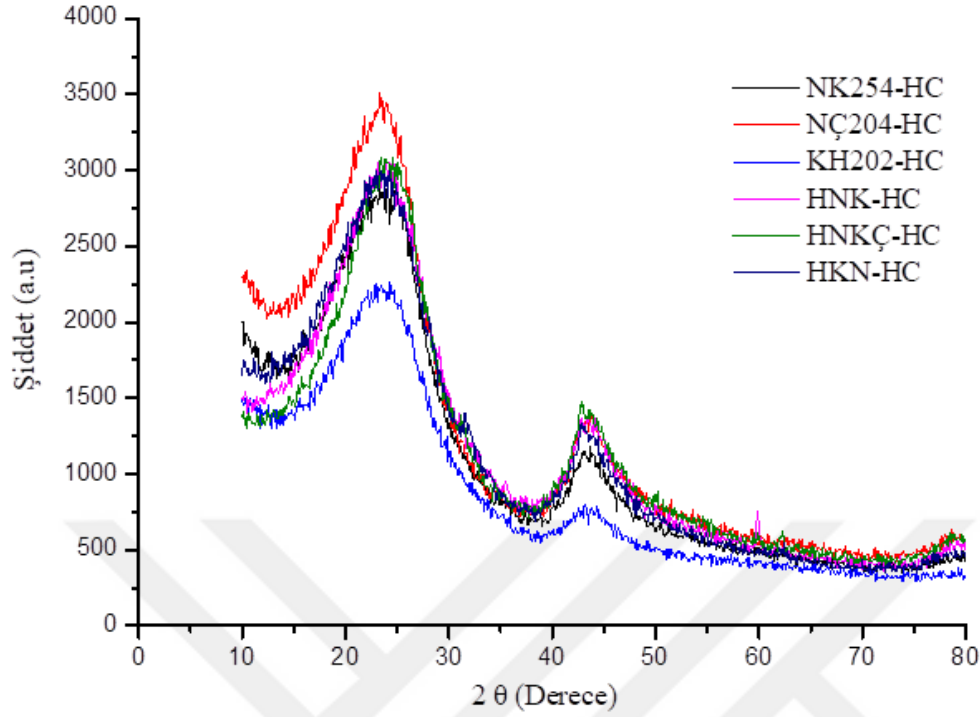
Çizelge 4.13. Hard karbon numunelerinin BET sonuçları

Numune Kodu	BET yüzey alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Por Çapı* (nm)
HNH-HC	55,03	0,022	1,60
HNÇ-HC	61,62	0,021	1,34
HKH-HC	359,93	0,184	2,04
NK254-HC	109,07	0,058	2,11
NÇ204-HC	4,16	0,005	1,4
KH202-HC	44,87	0,018	1,61

*4V/A BET yöntemiyle

4.3.3. XRD analizi sonuçları

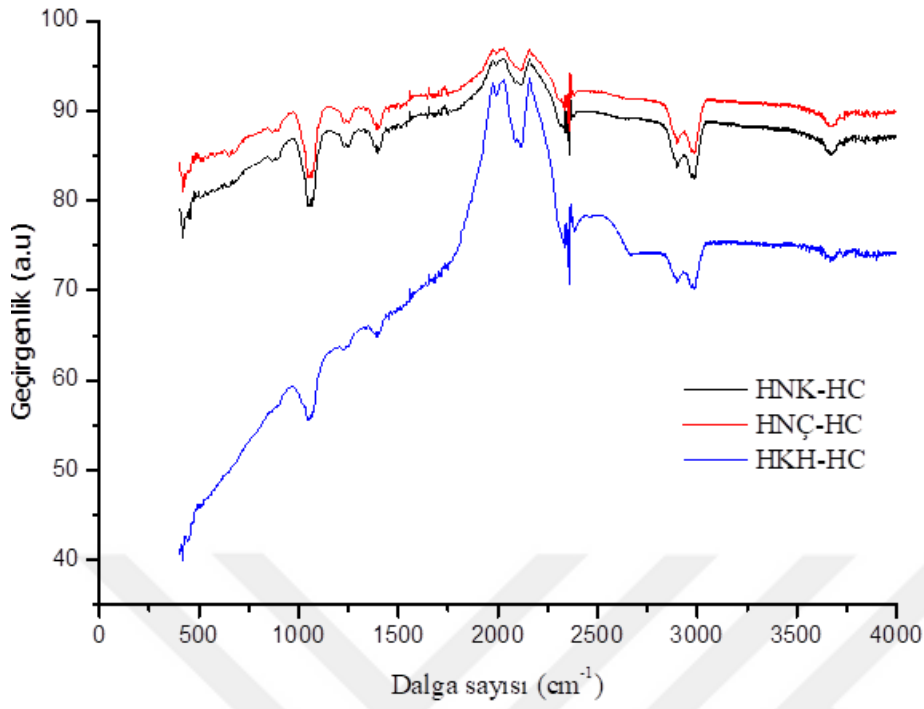
Numunelerinin kristalleşme karakterizasyonu ve grafitleşme derecesi, XRD ile ayrıca tespit edilmiştir. 1200 °C’de elde edilen 6 adet hard karbon örneklerinin XRD analizleri Şekil 4.15’de görülmektedir. Hard karbon malzemelerin nispeten güçlü bir geniş karakteristik tepe noktasının ve zayıf bir geniş karakteristik tepe noktasının olduğunu göstermektedir. Tüm örnekler, sırasıyla [002] ve [100] grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23° ve 43°’de iki geniş karakteristik tepe noktası göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığındaki artış iki pikin şeklini değiştirmez, bu da HC’lerin oldukça düzensiz olduğunu göstermektedir. Tüm örneklerde 23°’de [002] bulunan tepe noktası daha büyük bir açığa doğru hareket etmiştir; bu da mikro yapının giderek daha düzenli hale geldiğini ve grafitleşme derecesinin arttığını göstermektedir (Huang ve diğerleri, 2023).



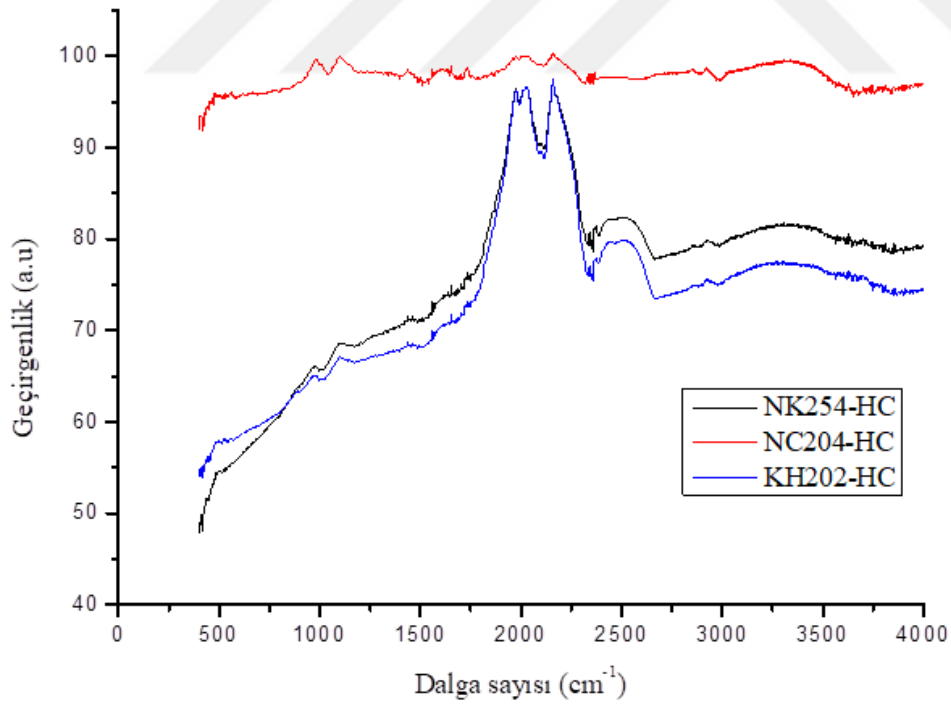
Şekil 4.15. Hard karbon örneklerinin XRD sonuçları

4.3.4. FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.16 ve Şekil 17’de gösterildiği gibi, FT-IR spektrumlarında tüm numuneler yaklaşık 3373 cm^{-1} ’de -OH gerilme titreşimini, 2938 cm^{-1} ’de -CH gerilme titreşimini, 1695 cm^{-1} ’de C=O gerilme titreşimini, 1693 cm^{-1} ’de -CH₂- bükülme titreşimini içermektedir ve benzen halkalarının 1588 , 1507 ve 1314 cm^{-1} ’deki karakteristik zirvelerini ortaya koymaktadır (Shi ve diğerleri, 2023); (H. Zhang ve diğerleri, 2023).



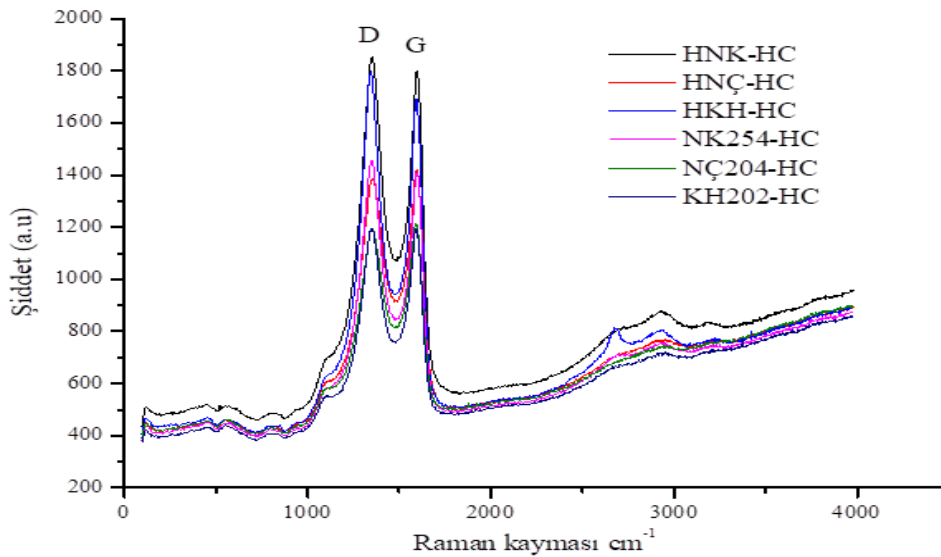
Şekil 4.16. Ham biyokütleden elde edilen Hard karbon örneklerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 4.17. HTC sonrası elde edilen Hard karbon örneklerinin FTIR analiz sonuçları

4.3.5. Raman spektroskopisi sonuçları

Nispi yoğunluk (ID/IG), karbon malzemelerin kusur ve düzensizlik seviyesini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Daha düşük bir ID/IG değeri, daha yüksek bir grafitleşme derecesini göstermektedir. D-bandı, sp^3 -tipi düzensiz karbonu ve kusur bölgelerini yansıtır ve G-bandı, sp^2 -tipi grafit karbon ile ilgilidir (M. Zhang ve diğerleri, 2021). Şekil 4.18’de 6 hard karbon örneklerine ait raman spektroskopisi analiz sonuçları görülmektedir. Buna göre iki karakteristik tepe, karbonun sırasıyla düzensizliğe bağlı bantlarına (D bantları, $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$) ve grafit bantlarına (G bantları, $\sim 1589\text{ cm}^{-1}$) karşılık gelmektedir. D bandı numunelerdeki kusurları ve düzensizliği yansıtırken, G bandı sıralı sp^2 karbon düzlemini temsil etmektedir. D bandının ve G bandının (ID/IG) yoğunluk oranı, karbon malzemelerinin düzensizlik derecesinin ve grafikleştirilmesinin bir ölçüsü olarak alınmaktadır (Ray ve McCreery, 1999). 1345 cm^{-1} (D-bandı) zirveler maddenin düzensiz karakterini temsil ederken, 1589 cm^{-1} ’deki (G-bantları) zirveler karbon’un grafit doğasını yansıtmaktadır. Diğer taraftan numunelerde ID/IG oranı ise yaklaşık olarak 0.89 olarak bulunmuştur.

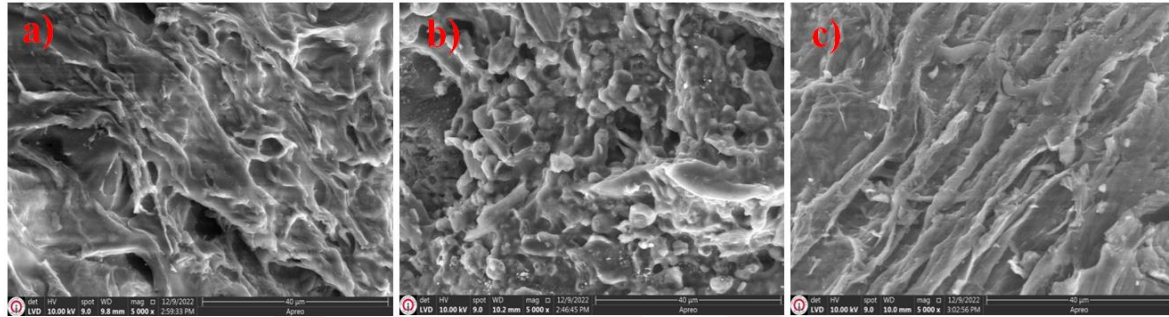


Şekil 4.18. Hard karbon örneklerine ait raman analizi sonuçları

4.3.6. SEM analiz sonuçları

Hard karbonların mikro yapısı SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.19’da nar kabuğu (HNH-HC-H), nar çekirdeği (HNÇ-HC-H) ve siyah havuç posası (HKH-HC-H) hard karbon örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi, HNK-HC, HNÇ-

HC ve HKH-HC örnekleri pürüzlü yüzeyde daha az mezo/makro gözeneklerin gözlemlendiği ve büyük bir tabaka yapısı düzensiz ve grafit karbonun bir arada var olduğunu göstermektedir (H. Zhang ve diğerleri, 2023). Görüntüler incelendiğinde yüzeylerde gözenekli yapıyı açacak kimyasal ajanın kullanılmamasından dolayı düzensiz ve gözeneksiz yapılar görülmektedir.



Şekil 4.19. Hard karbon örneklerinin SEM (5000X) görüntüleri :(a) HNK-HC, (b) HNC-HC, (c) HKH-HC

4.4. Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Ölçümleri

Biyokütleden elde edilen AC ve hard karbonların elektrokimyasal özelliklerini daha fazla araştırmak için, döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ölçümleri yapılarak araştırılmıştır. CV testleri, 6 M KOH sulu elektrolit içinde 7 farklı tarama hızlarında (5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 mV/s) -1,0-0 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ölçümler de referans elektrot kullanılmayarak iki elektrotlu sistemlerde cihaz performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

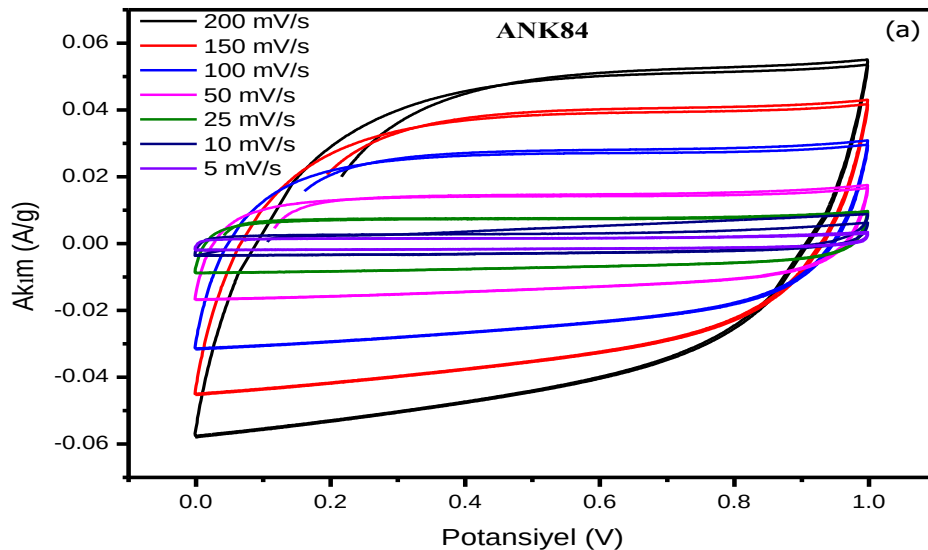
4.4.1. Döngüsel voltametri analiz sonuçları (CV)

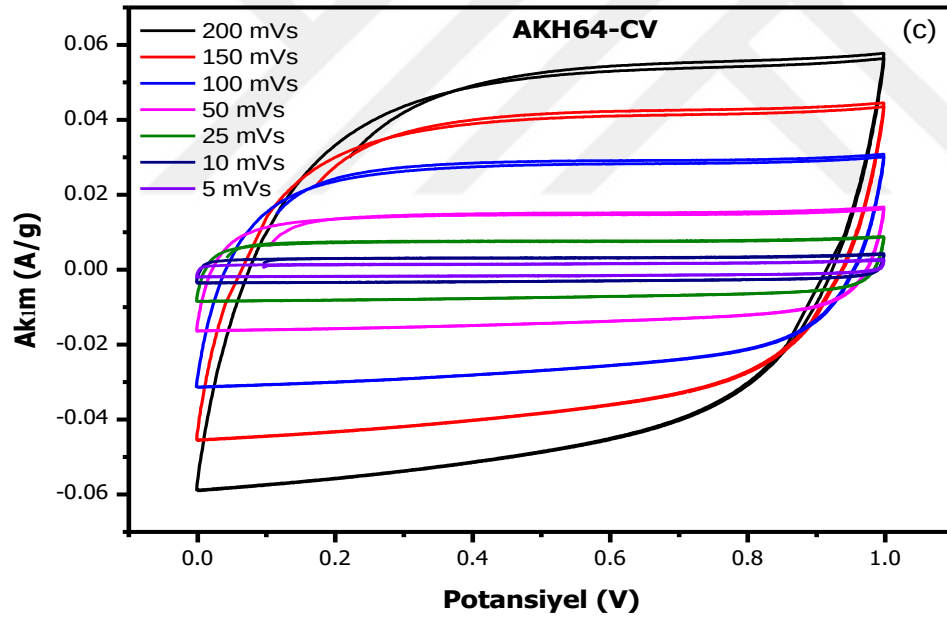
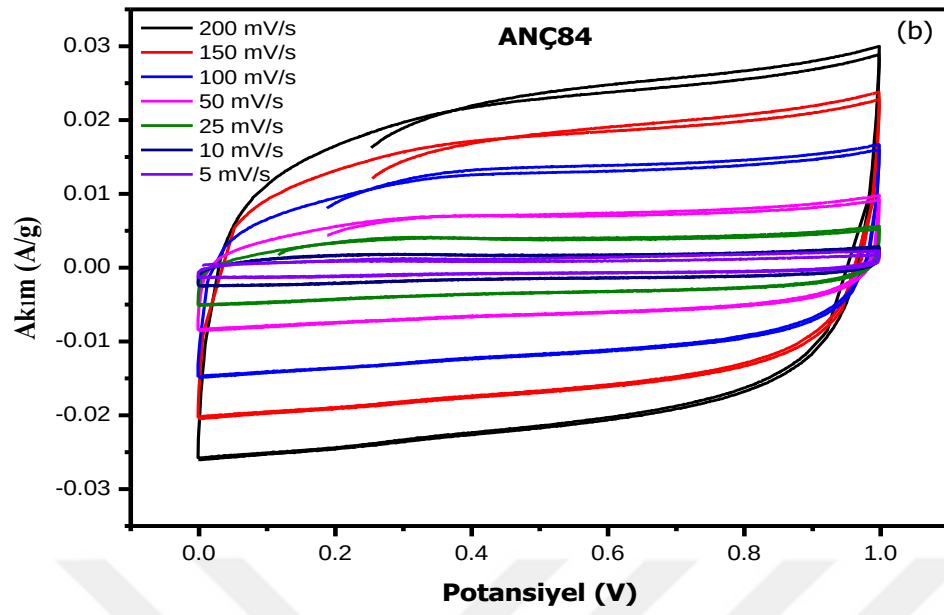
Döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) deneyleri, 5 ile 200 mVs⁻¹ arasında değişen farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasitans, Eş 4.4 e göre CV sonuçları belirlenmiştir: (Tripathy ve diğerleri, 2021).

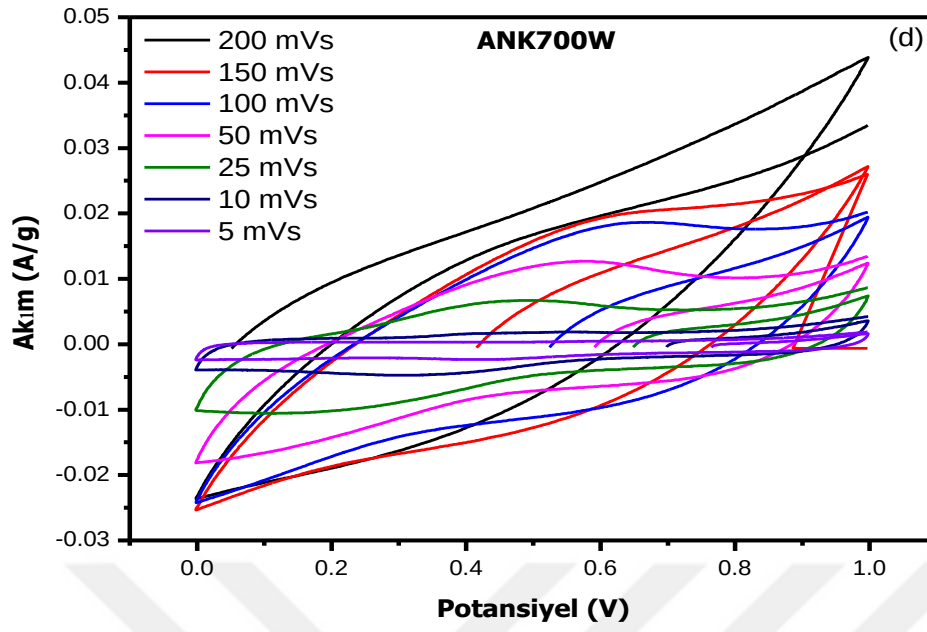
$$C_{sp} = \frac{\int idV}{2xSxm\Delta V} \quad (4.4)$$

Burada $\int idV$ (CV) eğrisi tarafından sınırlanan alandır. İ ve dV sırasıyla CV'deki anlık akımı ve diferansiyel potansiyeli temsil ederken, S tarama hızını, m aktif malzemenin kütlesini, ΔV ise potansiyel penceresidir.

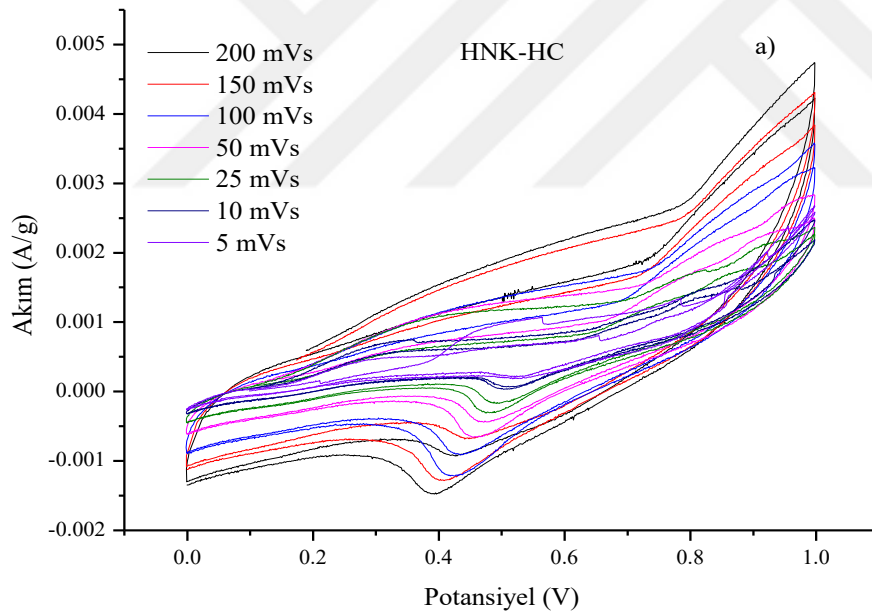
Hazırlanan örneklerin çalışma voltaj aralıkları ve redoks reaksiyonlarının daha iyi anlaşılması için döngüsel voltametri (CV) analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonucunda Şekil 4.20’de, farklı tarama hızında (5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 mV/s) hazırlanan AC örneklerinin CV eğrilerini göstermektedir. Ortaya çıkan CV eğrileri, malzemelerin tüm tarama hızları için neredeyse dikdörtgen bir şekil gösteren tipik bir EDLC davranışı sergilediğini göstermektedir (Tripathy ve diğerleri, 2021). Uygulanan akım oranı arttığında tarama hızı da yükselir ve bu değişiklikler daha yüksek tarama hızlarında bile kesintisiz bir dikdörtgen şeklinde gösterilir, bu da geliştirilen elektrotların hem mükemmel hız kapasitesine hem de tersinirliğe sahip olduğu anlamına gelmektedir (Gajalakshmi ve diğerleri, 2023). Tüm AC örneklerin (ANK84, ANÇ84, AKH64 ve ANK700W) 1 V’de ki maksimum akımları sırasıyla 200 mV/s tarama hızı için sırasıyla; 0,997A, 0,995A 0,997A ve 0,997A olarak bulunmuştur. Bu akım değerleri, CV ölçüm analizleri için beklenen davranış olan tarama hızının artmasıyla çıkmıştır (5 mV/s’den 200 mV/s’ye). Şekil 4.20 (a) da ANK84 elektrodu, elektrotlar arasında en geniş kapalı alana sahiptir, bu da elektrotun en yüksek şarj depolama yeteneğine sahip olma olasılığı yüksek olduğu söylenebilir. Şekil 4.21’de (5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 mV/s) tarama hızında hazırlanan HC örneklerinin, simetrik cihazının farklı akım hızlarına sahip CV eğrileri dikdörtgene yakın bir forma sahip olmadığı görülmektedir.

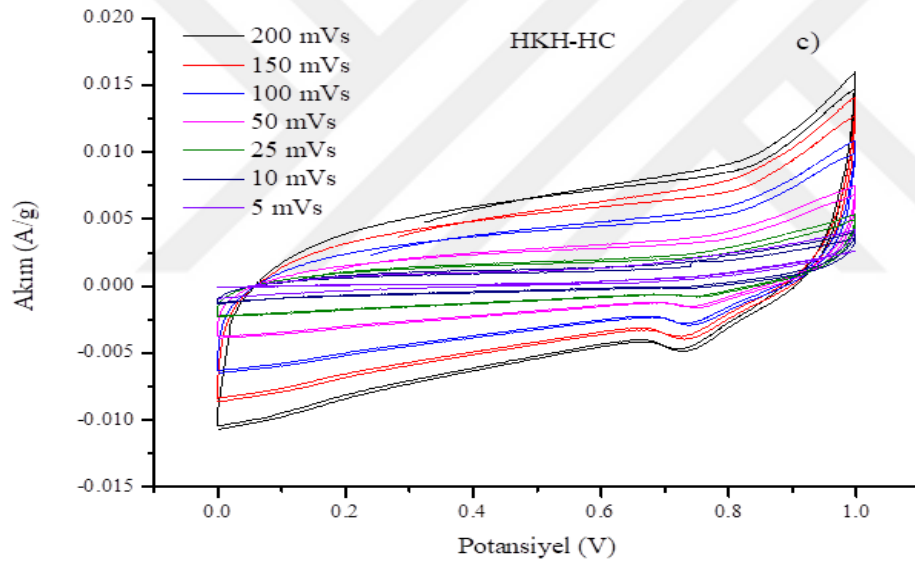
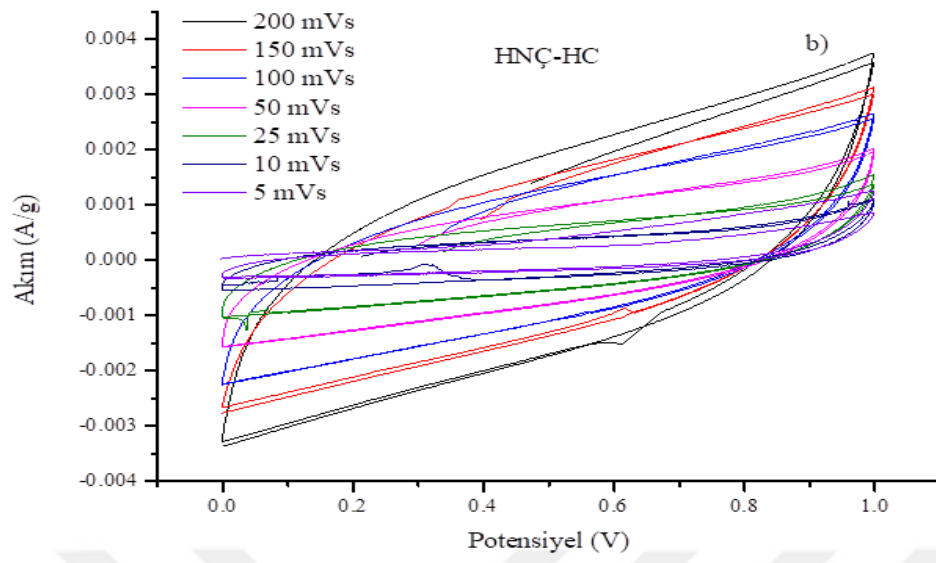


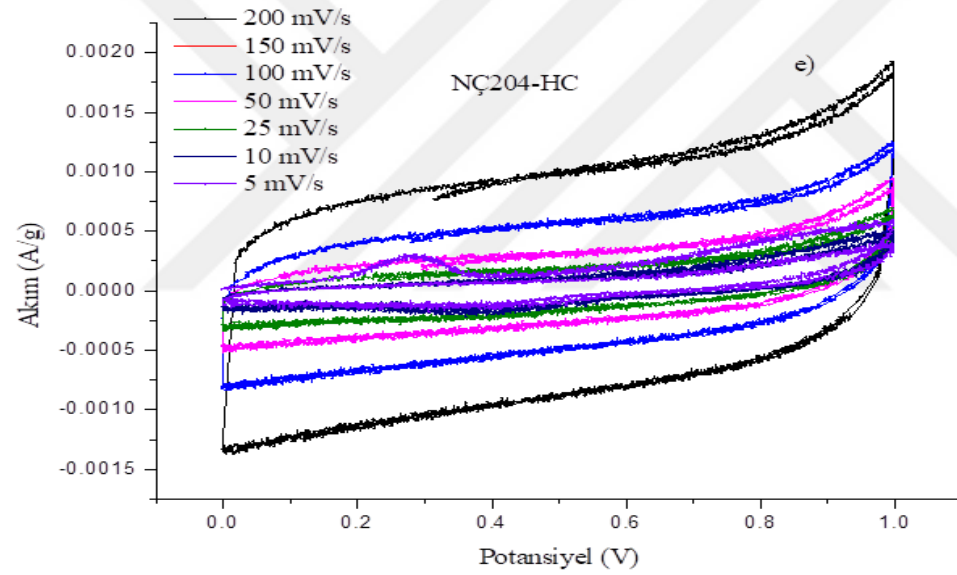
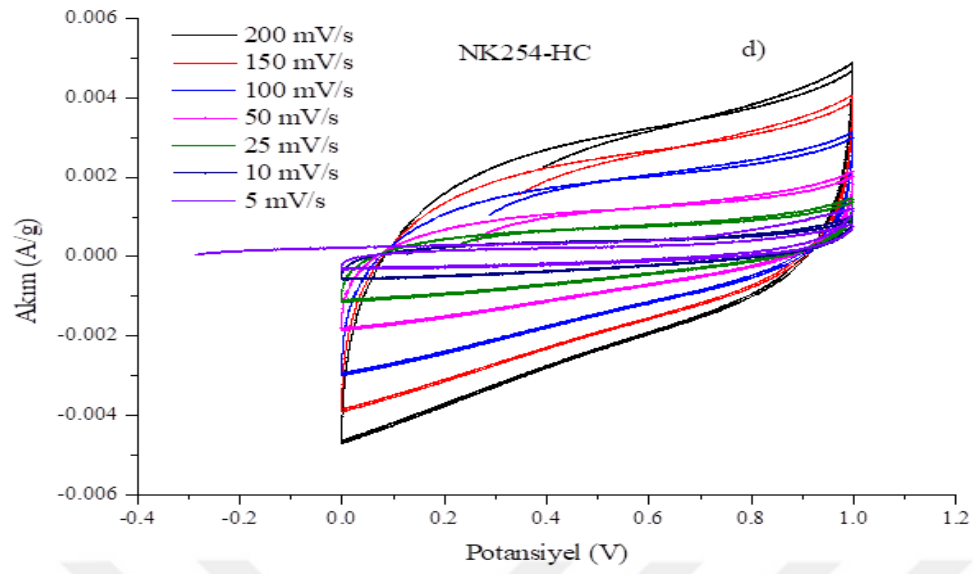


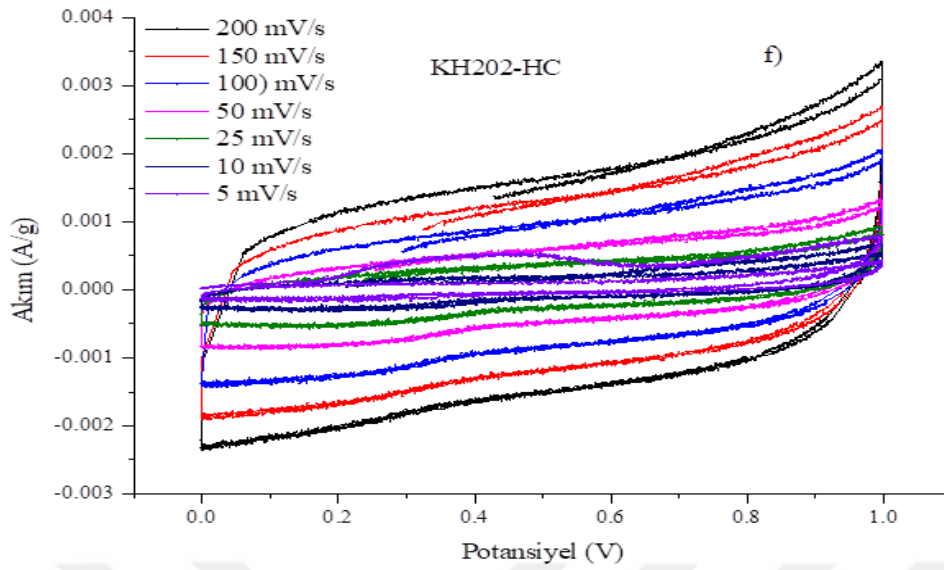


Şekil 4.20. a) ANK84, b)ANÇ84, c)AKH64, d)ANK700W örneklerine ait CV eğrileri



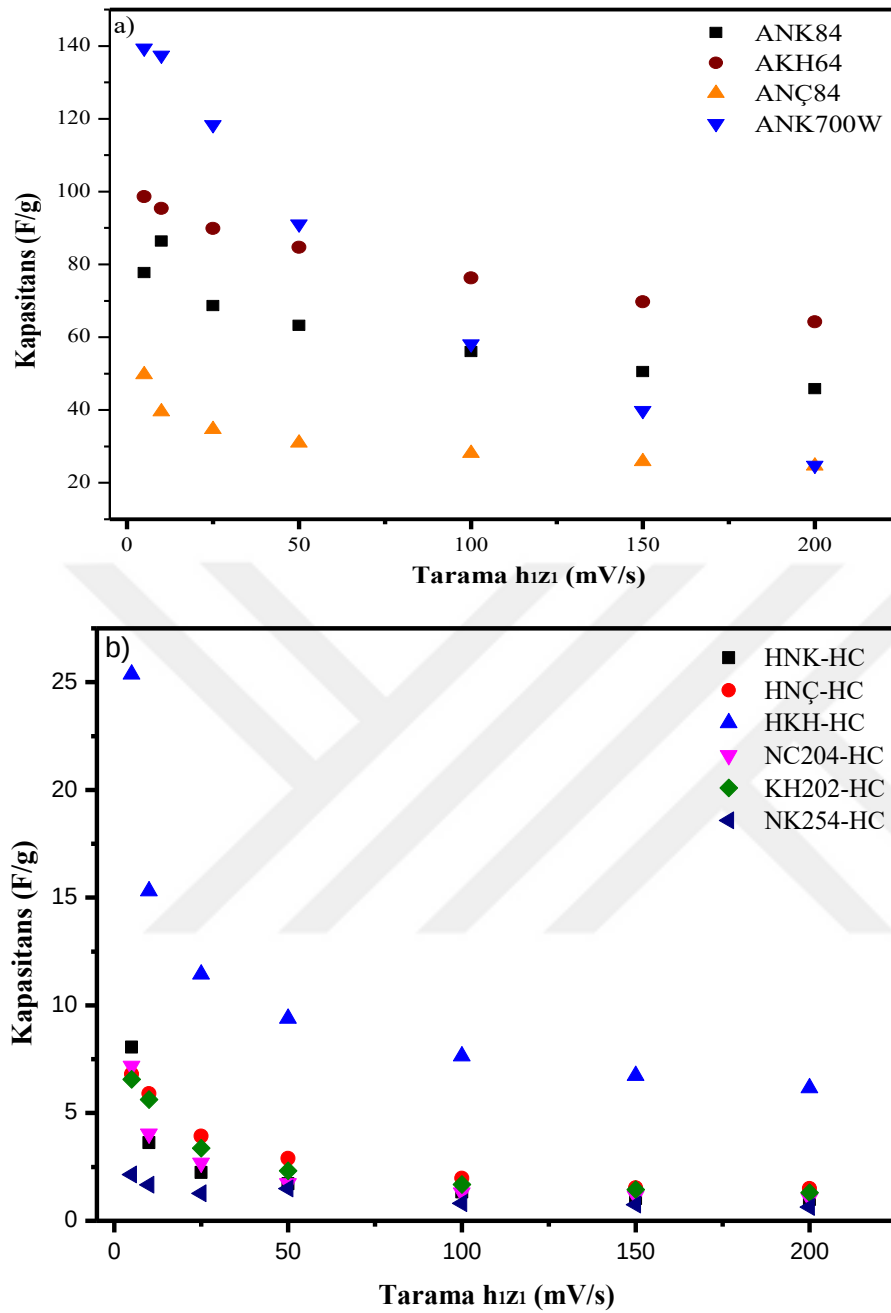






Şekil 4.21. HC örneklerine ait CV eğrileri

Şekil 4.22a) ve Şekil 4.22b) de tüm örneklerin kapasitans - tarama hızı grafiğini göstermektedir. Her iki grafik (Şekil 4.22 a ve b) kendi arasında değerlendirilirse AC ile hazırlanan süperkapasitörlerin kapasitans değerlerinin, hard karbon ile hazırlanan süperkapasitör değerlerinden daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 4.21 a) dikkatle incelendiğinde AC örnekleri içerisinde ki süperkapasitörlerin 5 mV/s de en iyi kapasitans değerini veren örneğin ANK700W (140 F/g) olduğu belirlenmiş, en düşük kapasitans değerinin ise aynı tarama hızında olan ANÇ84 (24.67 F/g) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.21 b) özellikle incelenirse, hard karbon örnekleri içerisinde ki süperkapasitörlerin 5 mVs'de en iyi kapasitans ddeğerini veren örneğin HKH-HC (25.37 F/g) olduğu belirlenirken, en düşük kapasitans değerinin ise aynı tarama hızında olan NK254 –HC (2.15 F/g) olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak her iki grafikte tarama hızının (5 mVs $\rightarrow$ 200 mV/s) artmasıyla birlikte tüm numunlerin kapasitans değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum literatürde var olan diğer çalışmalar ile desteklenmektedir (Ma ve diğerleri, 2021; Zhang ve diğerleri, 2021; Zhong ve diğerleri, 2023).

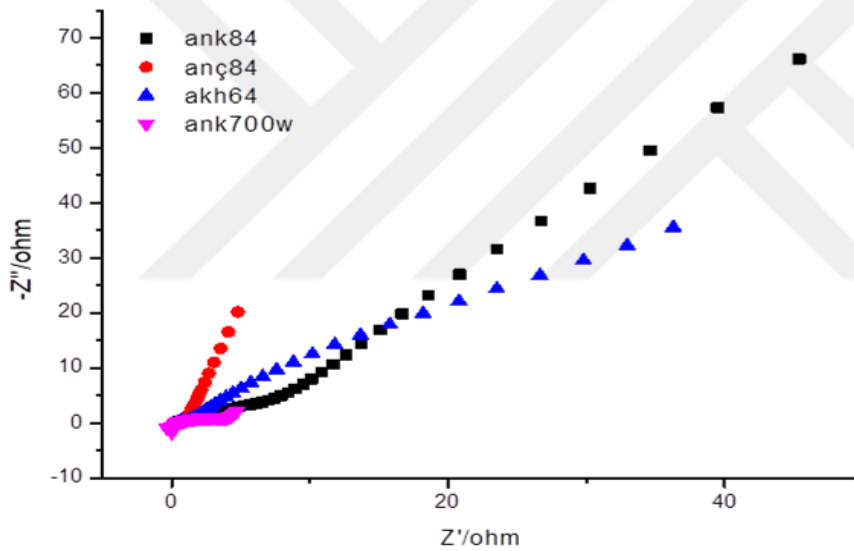


Şekil 4.22. a) AC örneklerinin kapasitans - tarama hızı grafiği, b) Hard karbon örneklerinin kapasitans - tarama hızı grafiği

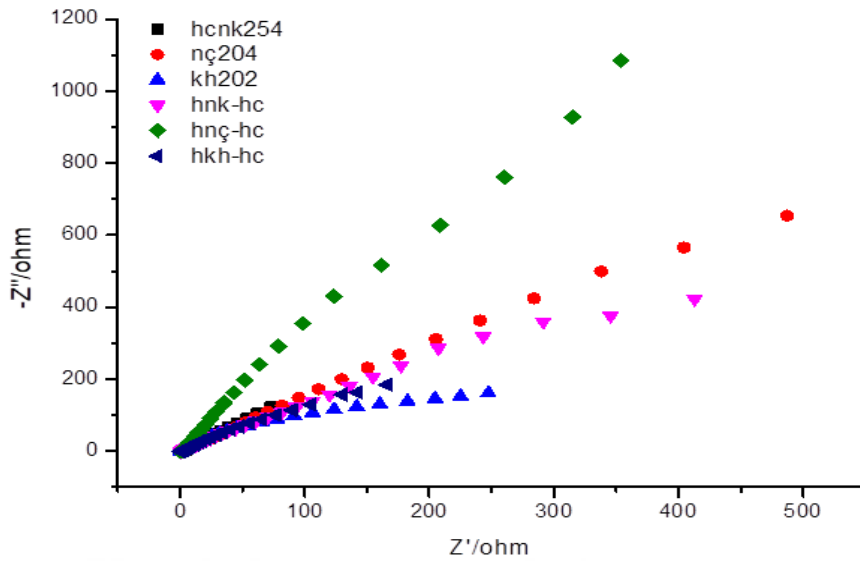
4.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analiz sonuçları

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir elektrodun iletkenlik, yük aktarma ve difüzyon gibi özelliklerini değerlendirmek için geliştirilmiştir. Z' ekseninin kesişimi eşdeğer seri direnci (R_s) temsil ederken, ara frekans bölgesindeki yarım daire yük taşıma direncini (R_{ct}) yansıtmaktadır (H. Zhang ve diğerleri, 2023). Şekil 4.23'de AC örneklerine ait EIS grafikleri ve Şekil 4.24'de ise hard karbon örneklerine ait EIS grafikleri

görülmektedir. Genel olarak, elektrotların Nyquist grafiklerini karşılaştırmaktadır. Grafiğin yatay eksenindeki ekstrapole edilmiş kısmı, elektrolit ve elektrot direncinin yanı sıra aralarındaki temas direncini de içeren toplam ohmik direnci göstermektedir. Bu elektrotların yaklaşık bir omik dirence sahip olduğu gözlemlenebilir (Ma ve diğerleri, 2021). Tipik olarak Nyquist grafikleri, yüksek frekans bölgesinde, çapı yük iletim direncini yansıtan bir yarım daire içermektedir. Ek olarak, orta frekans bölgesindeki daha kısa Warburg çizgisi ve düşük frekans bölgesindeki dikey eğri, gözenekli elektrotta daha kolay iyon difüzyonunu ve uygun kapasitif özellikleri göstermektedir (Ruiz ve diğerleri, 2009). Buradan sonuçla Şekil 4.23’de elde edilen AC yapılarının kullanılmaları ile oluşturulmuş süperkapasitörlerin, EİS eğrilerinin tipik EDLC modellemelerine daha çok uyumlu olduğu söylenebilir (Zhang ve diğerleri, 2021).



Şekil 4.23. AC örneklerine ait EIS eğrileri



Şekil 4.24. Hard karbon örneklerine ait EIS eğrileri

4.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj analiz sonuçları

Üçgene yakın yapı, şarj edildiğinde ve boşaldığında EDLC davranışını açıklamaktadır. Dahili elektrot malzemesi direncindeki azalma, yüksek akım yoğunluklarında minimum düzeydeydi ve bu, cihazların nispeten düşük bir dirence sahip olduğunu göstermektedir (Gajalakshmi ve diğerleri, 2023).

AC ve HC elektrot malzemelerinin spesifik kapasitansı, aşağıdaki Eş 4.5 kullanılarak GCD profillerinden de hesaplandı: (Tripathy ve diğerleri, 2021).

$$C_{sp} = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (4.5)$$

Burada, C_{sp} , i , Δt , m ve ΔV , elektrot malzemesinin özgül kapasitansını (F/g), akım yoğunluğunu (A),deşarj süresini (s), elektroaktif kütleyi (g) ve potansiyel penceresini (V) göstermektedir. İki elektrotlu sistem için, hem enerji yoğunluğu E ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) hem de güç yoğunluğu P (W/kg), Eş 4.6 ve Eş 4.7 spesifik kapasitans değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Eş 4.6 ve Eş 4.7, sırasıyla aşağıda belirtildiği gibidir:

$$E = \frac{C_g V^2}{2 \times 3,6} \quad (4.6)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad (4.7)$$

Elde edilen GCD eğrisi kullanılarak, elektrot malzemesinin spesifik kapasitansı C aşağıdaki Eş 4.8'e göre hesaplanmıştır: (Deng ve diğerleri, 2015).

$$C = 2 \times (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V) \quad (4.8)$$

burada C özgül kapasitans (F/g), I deşarj akımı (A), ΔV voltaj farkıdır (V), Δt deşarj sırasında ΔV gerilimindeki değişiklik için gereken süre (s), ve m, tek elektrotlu karbonun (g) kütlesidir.

Süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu, sırasıyla Eş 4.9 ve Eş 4.10 kullanılarak hesaplanmıştır (Deng ve diğerleri, 2015).

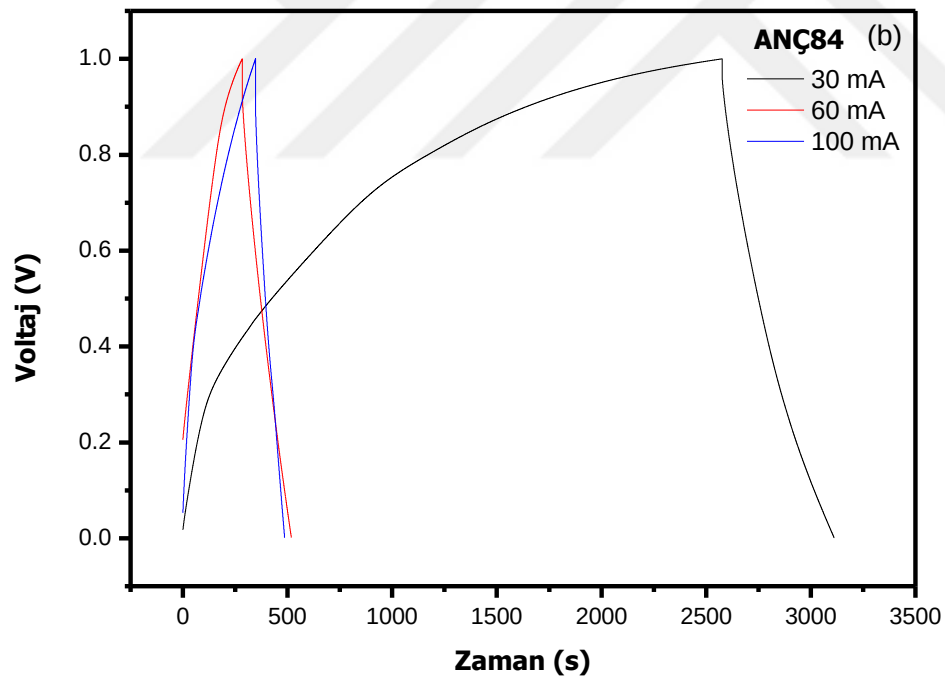
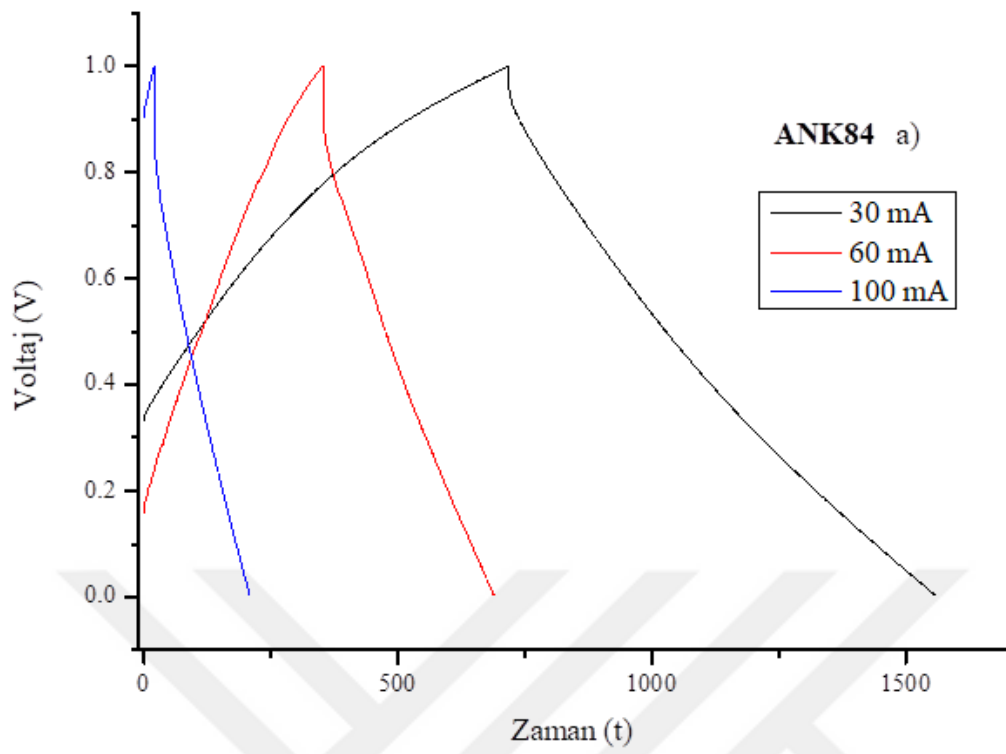
$$E \text{ (Wh/kg)} = C \times \Delta V^2 / 7.2 \quad (4.9)$$

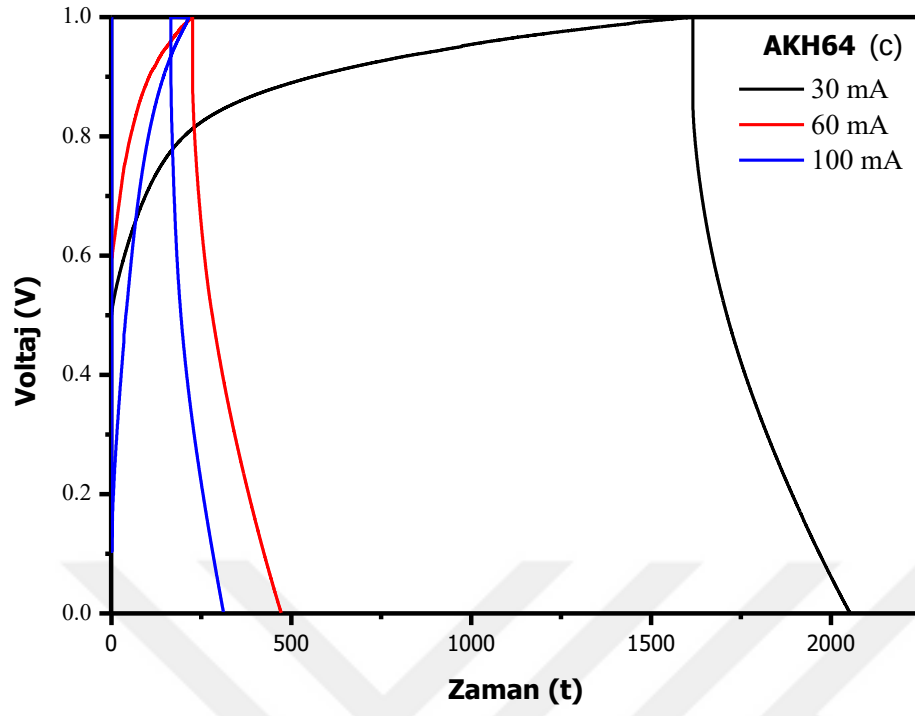
$$P \text{ (W/kg)} = E \times 3,600/t \quad (4.10)$$

Hazırlanan kapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde bir diğer önemli parametre uygulanan farklı akım değerliklerine bağlı olarak elde edilen voltaj- zaman grafikleridir. Farklı akım değerliklerinde (10 mA, 30 mA, 60 mA ve 100 mA) alınan aktif karbonlar ile hazırlanan süperkapasitörlerin voltaj-zaman grafikleri Şekil 4.25'de; hard karbon ile hazırlanan süperkapasitörlerin voltaj-zaman grafikleri ise Şekil 4.26'da verilmiştir.

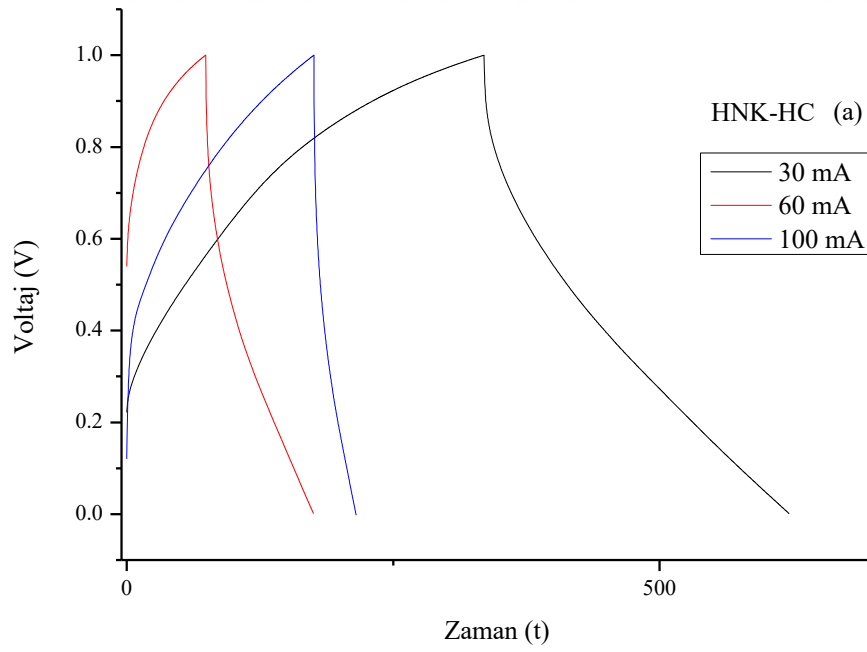
Şekil 4.25 incelendiği zaman AC örneklerinin en yüksek zaman aralığına sahip olan numunesi AKH64 60 mA'de yaklaşık olarak 472,14.sn kadar bulunmuştur. En düşük zaman aralığının ise 100 mA'da yaklaşık olarak 209,69 Sn olan ANK84 örneğinde olduğu görülmektedir.

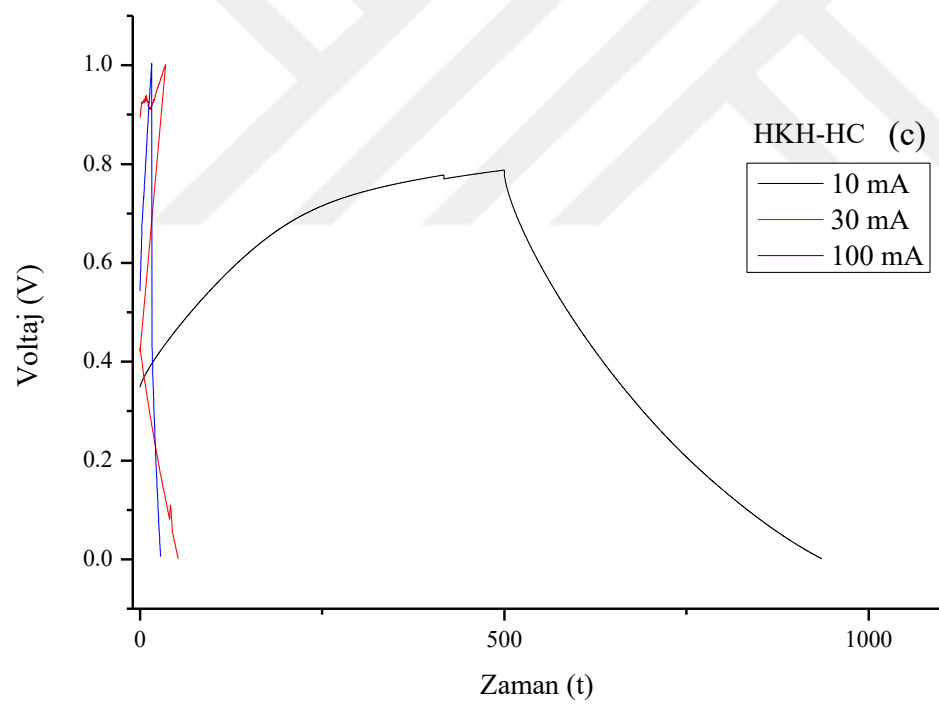
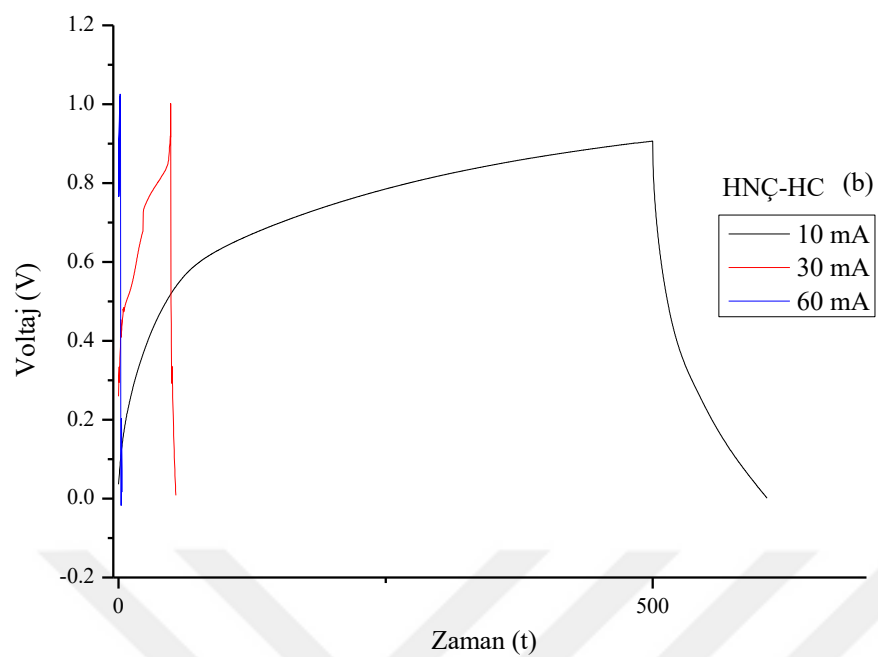
Şekil 4.26 incelenirse hard karbon örneklerinin en yüksek zaman aralığına sahip olan numunesi HKH-HC; 10 mA'de yaklaşık olarak 937,21 sn iken, en düşük numunenin NÇ204-HC olduğu ve bu numunenin 100 mA'da yaklaşık olarak 42,03 sn olduğu bulunmuştur.

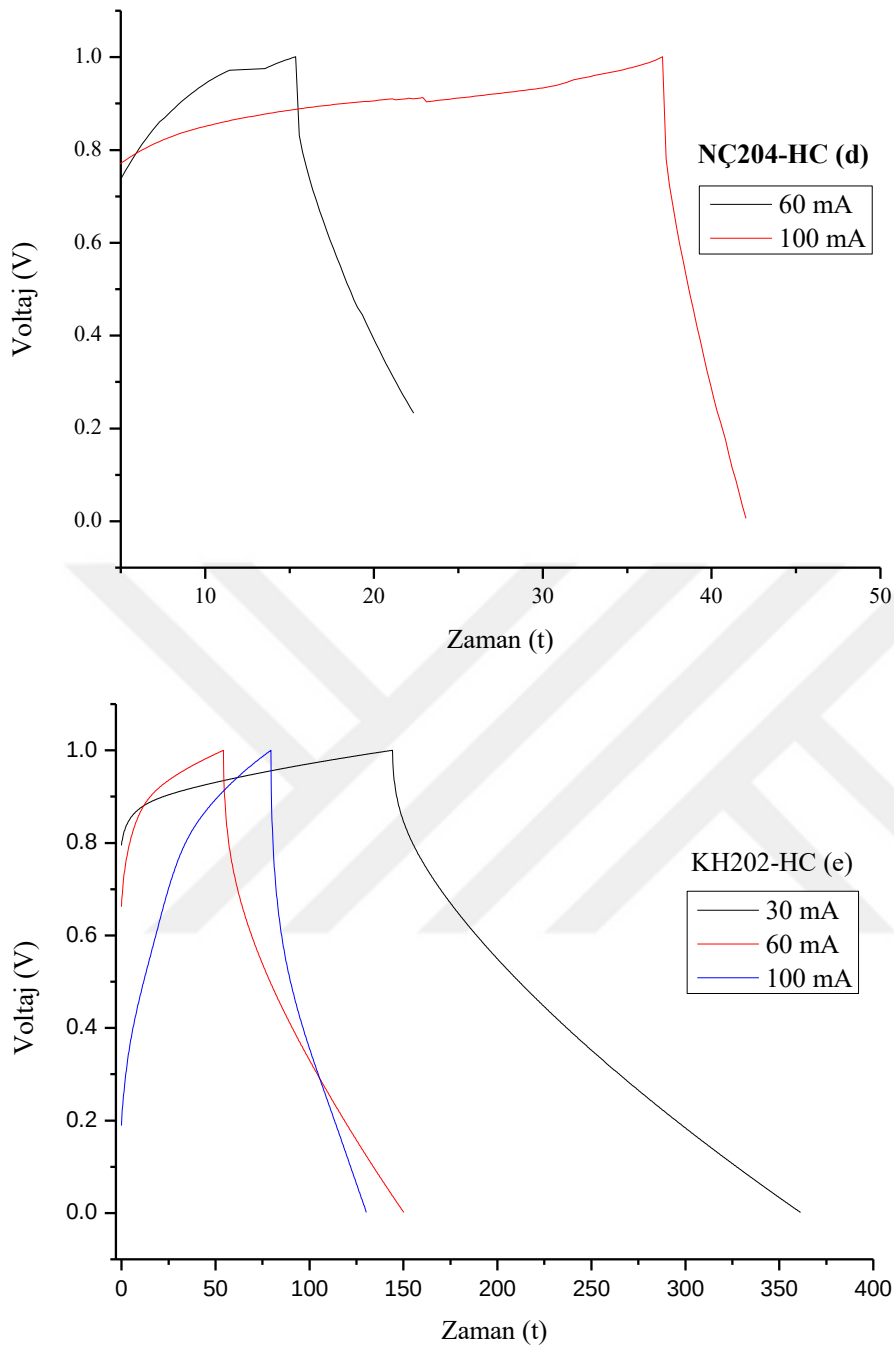




Şekil 4.25. AC Örneklerine Ait Voltaj-Zaman Grafiği





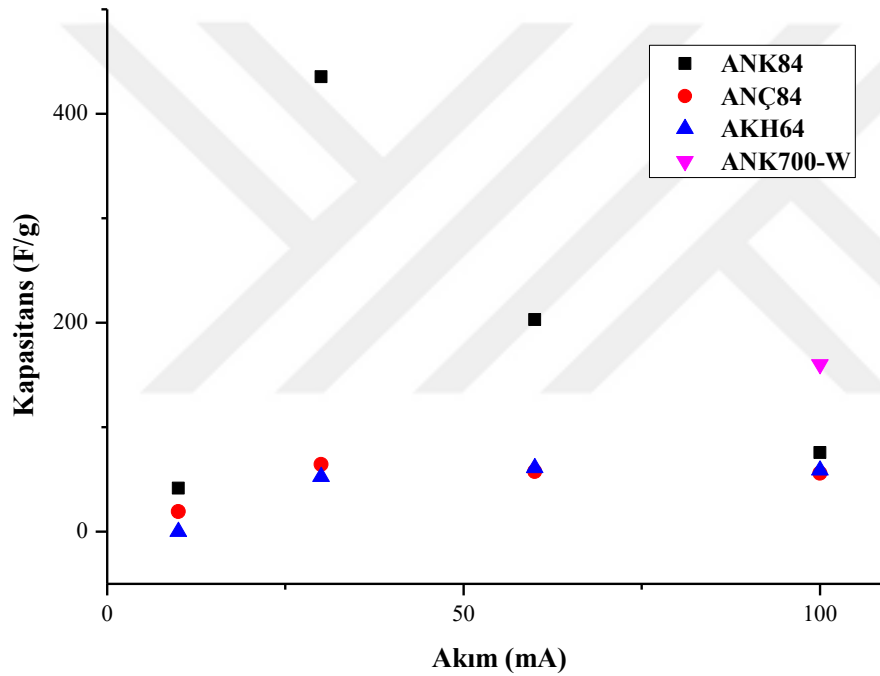


Şekil 4.26. Hard karbon numunlerine ait voltaj-zaman grafiği

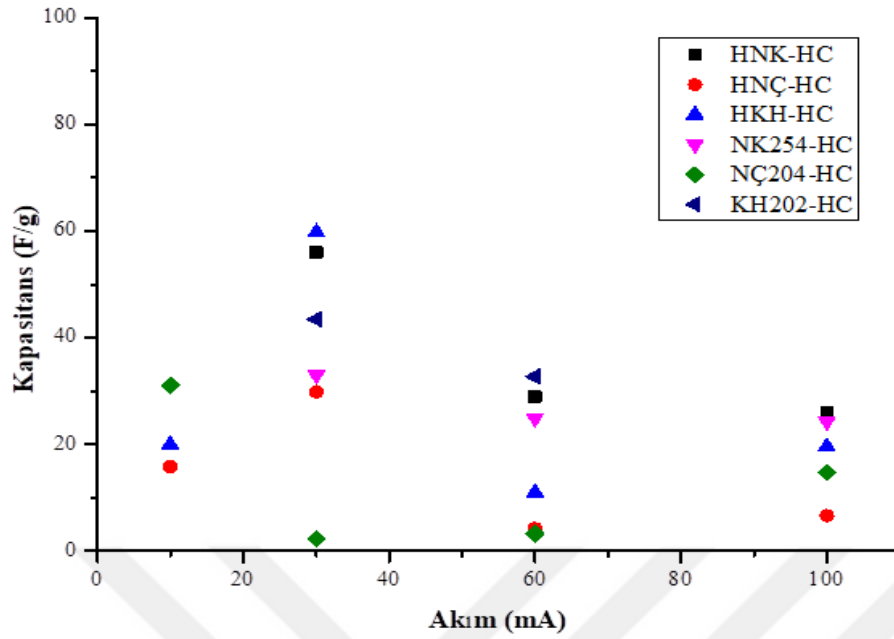
Hazırlanan tüm numunelerin sadece voltaj-zaman grafikleri değil aynı zamanda uygulanabilir cihazlar üzerindeki performanslarının farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak kullanılabilirlikleri anlamak için; sırasıyla 10 mA, 30 mA, 60 A ve 100 mA değerlerindeki hesaplanan kapasitans-akım grafikleri belirlemiştir. Şekil 4.27’de aktif karbonların kullanılması ile oluşturulan süperkapasitörlerin kapasitans-akım grafiğini, Şekil 4.28’de ise hard karbonların kullanılması ile oluşturulan süperkapasitörlerin kapasitans-akım grafikleri verilmiştir. Şekil 4.27 kendi içerisinde incelendiği zaman bu AC örneklerinin 30

mA’ da en yüksek kapasitans değerin 435 F/g olan ANK84 numunesine ait olduğu belirlenmiştir. En düşük kapasitans değerin ise 10 mA’de alınan kapasitans değerin 19 F/g olan ANÇ84 numunesine ait olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.28’de ise hard karbon örneklerinin kullanılmasıyla elde edilen süperkapasitörlerin kapasitans-akım grafikleri verilmiştir. Bu grafikler dikkatlice incelenirse en yüksek kapasitans değerin 100 mA’ de alınan ve değerin 85 F/g olan KH202-HC numunesine ait olduğu belirlenirken, en düşük değerin ise 30 mA’de alınan ve değeri 2 F/g olan NÇ204-HC numunesi olduğu belirlenmiştir.

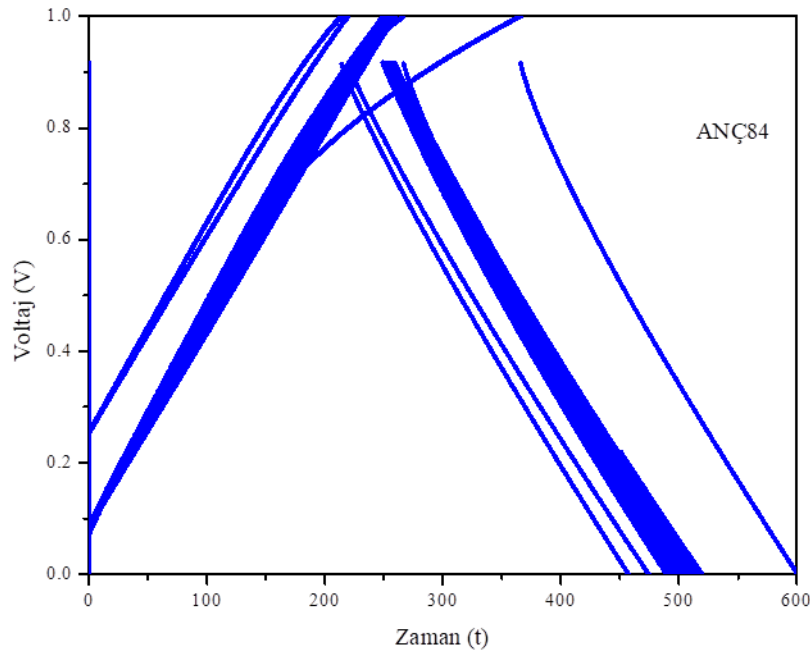


Şekil 4.27. AC örneklerinin kapasitans-akım grafikleri

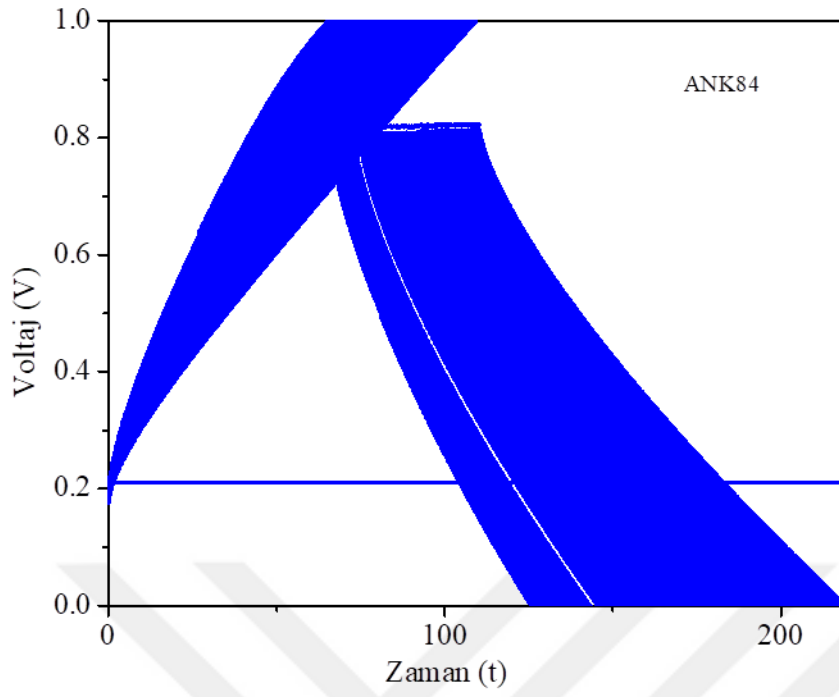


Şekil 4.28. Hard karbon örneklerinin kapasitans-akım grafikleri

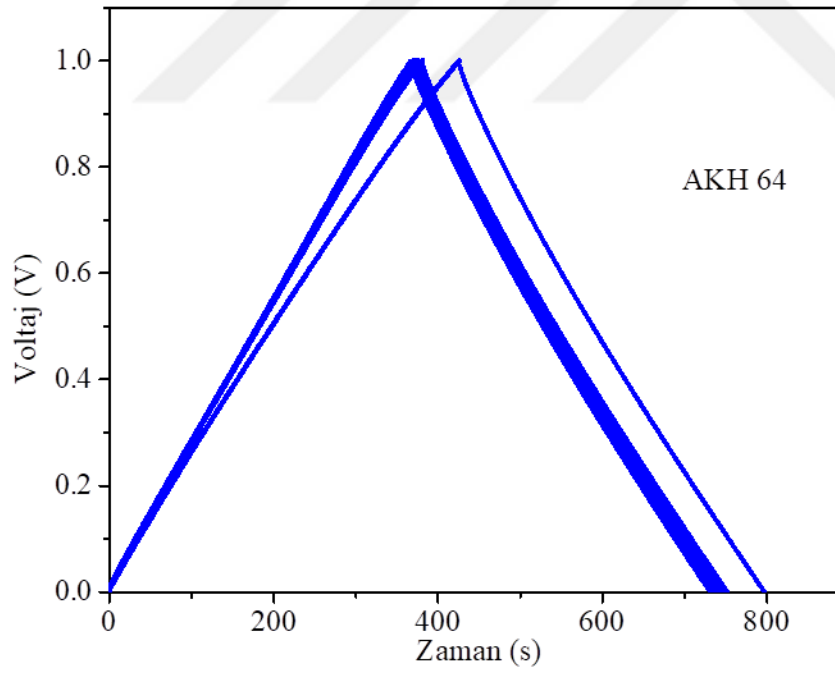
Diğer taraftan, 4 000 çevrim sayısında şarj-deşarj voltaj- zaman grafikleri Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilmiştir. Şekil 4.31 incelendiğinde düzgün ve kararlı olan ve en az performans kaybının ANK64’de olduğu görülmektedir.



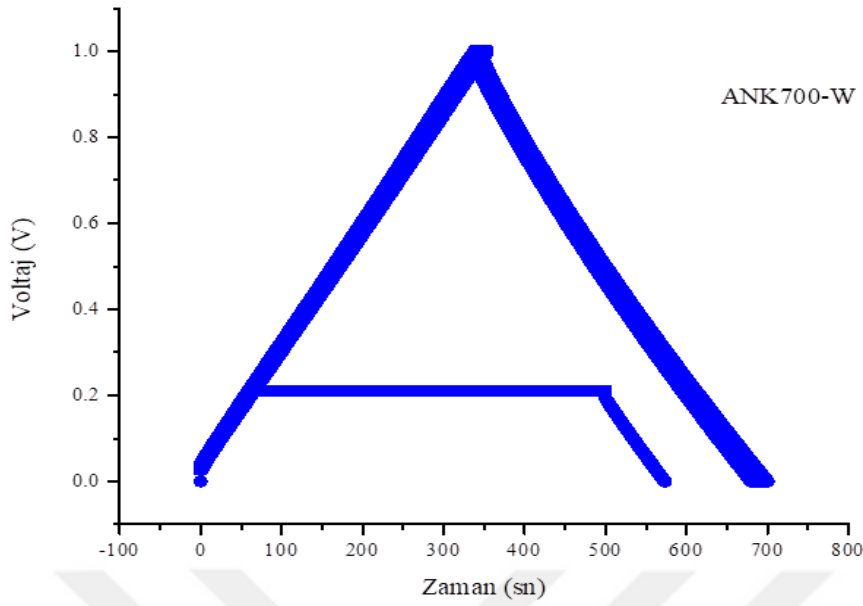
Şekil 4.29. Nar çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği



Şekil 4.30. Nar kabuğundan elde edilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği

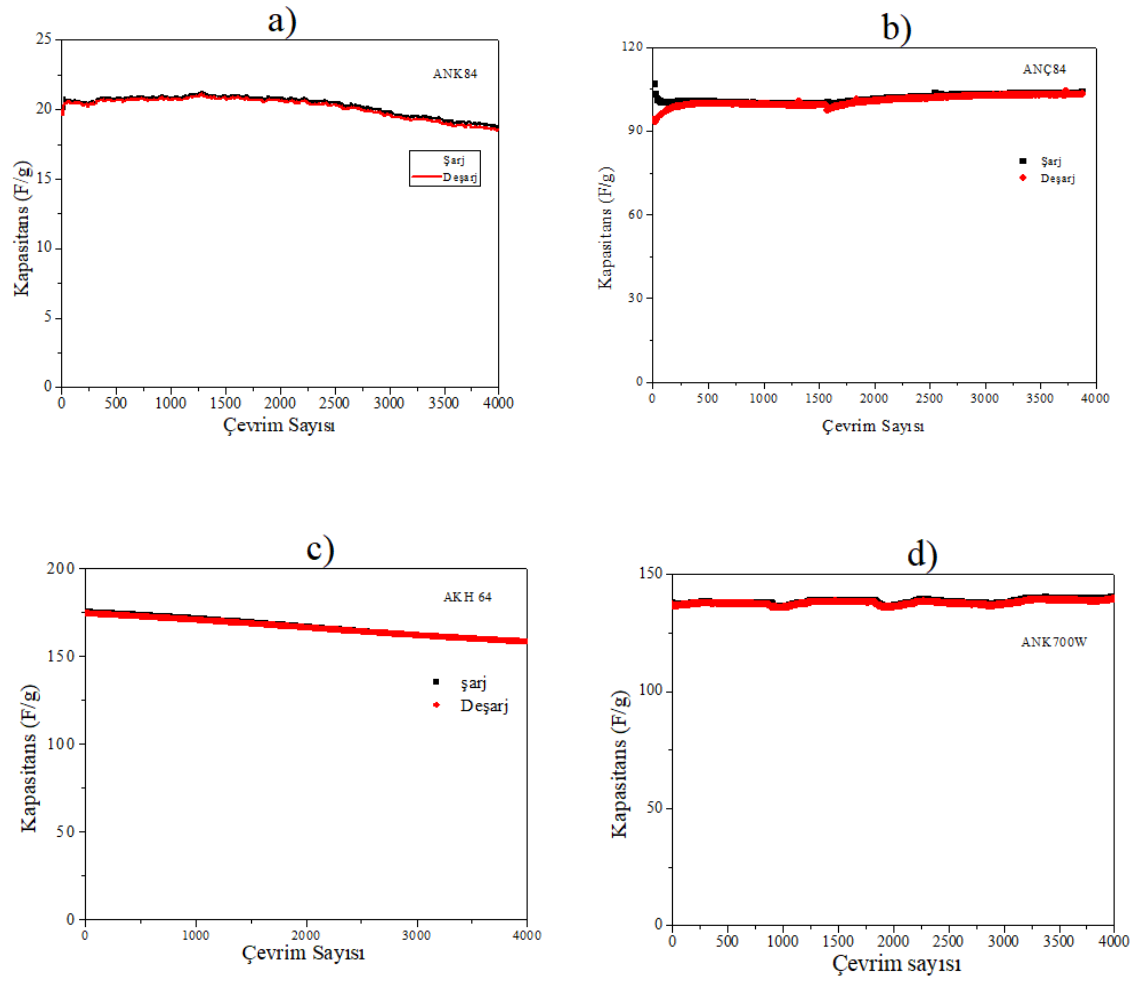


Şekil 4.31. Siyah havuç posasından elde edilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği



Şekil 4.32. Nar kabuğundan mikrodalga destekli üretilen aktif karbonun şarj-deşarj voltaj grafiği

Simetrik süperkapasitör örneklerine ait kapasite çevrim sayısı performans sonuçları Şekil 4.33'de gösterilmektedir. 0 ile 1,0 V potansiyel aralığında 0.1 A/g şarj-deşarj akım yoğunluğunda 4 000 sürekli şarj-deşarj'dan sonra %99 kapasitans tutma ile mükemmel döngü stabilitesi ANK64 örneğinde göstermiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde süperkapasitörlerin iyi çevrim sayısı kararlılığı sergilediğini ortaya koymuştur.



Şekil 4.33. Süperkapasitör örneklerine ait kapasite çevrim sayısı

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, nar kabuğu nar çekirdeği ve siyah havuç posası enerji depolama sistemlerinden biri olan süperkapasitörlerde ve sodyum iyon bataryalarda anot malzeme olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır.

Bu bağlamda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi maddeler halinde verilmiştir:

1. Çalışmanın birinci aşamasında nar kabuğu nar çekirdeği ve siyah havuç posası numuneleri karakterize edilerek daha sonrasında söz konusu numuneler silindirik fırında ve mikrodalga fırında ayrı ayrı muamele edilerek aktif karbonlar elde edilmiştir. Son olarak elde edilen aktif karbonlar karakterize edilerek süperkapasitör elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

- ✓ Buna göre karakterizasyon çalışmasında başlangıç örneklerinin kısa analizi incelendiğinde nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posasının sırasıyla kül yüzdeleri 2,78, 2,79 ve 4,28 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonucuna göre nar kabuğu, nar çekirdeği ve siyah havuç posasının karbon yüzdeleri sırasıyla 42,81, 44,54 ve 48,28 olarak bulunmuştur. Başlangıç örneklerinin selüloz, hemiselüloz ve lignin yapıları incelendiğinde hemiselüloz miktarsal yüzdesi en yüksek nar çekirdeğinde (12,24), selüloz yüzdesi en yüksek siyah havuç posasında (31,96) ve lignin yüzdesi en yüksek nar çekirdeğinde (26,49) gözlenmiştir. Her bir malzemenin yapısal hemiselüloz, selüloz ve lignin yapıları incelendiğinde AC ve HC'de olumlu sonuçlar verebileceği tespit edilmiştir. Diğer taraftan TGA-DTA analizinde, maksimum kütle kaybı, aktif pirolitik bölgede, yani 150 °C–400 °C'de meydana gelmiştir ve bunun özellikleri, uçucu bileşiklerin termal bozunmasına bağlıdır. Örneklerin XRD kristal yapısı sonuçlarına göre yaklaşık 21°'deki keskin pik karbon yapısını işaret etmektedir. FTIR analizde başlangıç örneklerin bir birine oldukça yakın pikler verdiği görülmüştür. FTIR analizi, organik matrisin ve alkoller, karboksilik asitler ve esterler gibi birkaç oksijenli bileşiğin ayrışmasının daha yüksek zirvelerde olduğunu göstermiştir.
- ✓ Karbonizasyon işleminde sonra elde edilen aktif karbonun karakterizasyon sonuçlarında, elementel analiz sonucuna göre en yüksek karbon yüzdesi %71,34 ile mikrodalga destekli karbonizasyon ve AC örneği olan ANK700W'da görülmüştür.

Aktif karbonların FTIR analizinde O=C, C-H grupları gözlenilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre, amorf karbona karşılık gelen tepe noktaları ve grafitte uygun pikler görülmüştür. SEM mikrografik görüntülerinde ise, gözenekler belirgin, büyük ve görünür halde tespit edilmiştir. BET yüzey alanı incelendiğinde en yüksek yüzey alanı 1195,385 m²/g ile nar çekirdeği (ANÇ84) örneğinde görülmüştür. Aktif karbonun fonksiyonelleştirme davranışı, Raman spektroskopisi kullanılarak gözlemlenmiştir. AC numuneleri için ID/IG yoğunluk oranları standart değerden fazla olduğu ve süperkapasitör için faydalı olabileceği belirlenmiştir. Son olarak süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılan aktif karbonların süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrokimyasal testleri (CV, EIS, GCD) gerçekleştirilmiştir. Buna göre 4 000 döngü sayısında en yüksek kapasitans değeri 0.1 A/g'da 177 F/g ile siyah havuç posası (AKH64) örneğinde elde edilmiştir. Şarj-deşarj akım yoğunluğunda 4.000 döngü sayısında %99'un üzerinde kapasitans performansı görülmüştür.

2. Çalışmanın ikinci aşamasında, başlangıç örneklerinden Na iyon ve Li iyon pillerde anot olarak kullanılmak üzere hard karbonlar sentezlenmiştir. Elde edilen örnekler ayrıca karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve süperkapasitörlerde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

- ✓ Hard karbon örneklerinin elementel analizleri incelendiğinde en yüksek karbon oranı %75,83 ile ham nar kabuğu (HNK-HC) örneğinde görülmüştür. Hard karbonların mikro yapısı SEM ile incelendiğinde düzensiz ve gözeneksiz yapılar görülmüştür. BET yüzey alanları incelendiğinde en düşük yüzey alan 4,1620 m²/g ile hidrotermal yöntemle elde edilen hidroçarın hard karbon elde edilmesi sonucu (NÇ204-HC) örneğinde görülmüştür. Hard karbonların XRD analiz sonuçlarına göre tüm örnekler, sırasıyla (002) ve (100) grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23° ve 43°'de iki geniş karakteristik tepe noktası göstermektedir. FTIR sonuçlarına göre hard karbon örneklerinde C-H esneme bağları tespit edilmiştir. Raman Spektroskopisi sonuçlarında ise hard karbon örneklerinde karbonun grafit derecesini yansıtan ID/IG oranı tespit edilmiştir. Son olarak süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrot olarak kullanılan hard karbonların elektrokimyasal testleri (CV, EIS, GCD) gerçekleştirilmiştir. Buna göre en yüksek kapasitans değeri 1 A/g'da 43 F/g ile nar kabuğu (HNK-HC) örneğinde elde edilmiştir.

- ✓ Yapılan bu çalışmada, HTC sonrası elde edilen hidroçarlardan daha sonra 1200 °C' de hard karbon edilmesinde bir karbon artışı görülmemiştir. Buda göstermektedir ki başlangıç örneklerine hidrotermal yapılmadan doğrudan hard karbon sentezi daha pratik ve daha ekonomiktir. Ayrıca elektrokimyasal ölçümler incelendiğinde ise, hard karbonların süperkapasitörler de kullanımında aktif karbonlarda ki gibi elektrokimyasal performanslar görülmemiştir.

Tez kapsamı sonucu yapacağım öneriler:

- ✓ AC üretimin de KOH oranının artırılması ya da diğer aktif ajanlarla yapılması ileride başka çalışmalarla da araştırılabilir.
- ✓ Hard karbon sentezinin, daha yüksek sıcaklıklarda çalışması yapılabilir.
- ✓ Sentezlenen hard karbonların Na iyon ve Li iyon piller de enerji depolama özellikleri incelenebilir.
- ✓ Aktif karbon ve Hard karbon üretiminde karbon ayak izi hesaplamaları yapılarak, sıfır karbon perspektivinde üretim çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, M. A., Eusoff, M. A., Oladoye, P. O., Adegoke, K. A., Bello, O. S. (2020). Statistical optimization of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pomegranate fruit peel. *Chemical Data Collections*, 28, 100426.
- Ahmad, M. A., Eusoff, M. A., Oladoye, P. O., Adegoke, K. A., Bello, O. S. (2021). Optimization and batch studies on adsorption of Methylene blue dye using pomegranate fruit peel based adsorbent. *Chemical Data Collections*, 32, 100676.
- Ahmed, A., Abu Bakar, M. S., Sukri, R. S., Hussain, M., Farooq, A., Moogi, S., Park, Y. K. (2020). Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. *Energy Conversion and Management*, 226.
- Ahmed, M. J., Okoye, P. U., Hummadi, E. H., Hameed, B. H. (2019). High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. *Bioresource Technology*, 278, 159–164.
- Ahmed, Muthanna J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 89–99.
- Ahmed, Muthanna J., Theydan, S. K. (2012). Adsorption of cephalixin onto activated carbons from Albizia lebbeck seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 200–207.
- Ahmed, S., Ahmed, A., Rafat, M. (2018). Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous, organic and ionic liquid based electrolytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(8), 993–1002.
- Akhtar, N., Goyal, D., Goyal, A. (2016). Physico-chemical characteristics of leaf litter biomass to delineate the chemistries involved in biofuel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 239–246.
- Akkari, I., Spessato, L., Graba, Z., Bezzi, N., Kaci, M. M. (2023). A sustainably produced hydrochar from pomegranate peels for the purification of textile contaminants in an aqueous medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 31, 100924.
- Amulani, A., Nandanwar, T., Baskaran, K., Prakash, R., Mohan, C. G. (2023). Characterization of tamarind biomass to substantiate the feasibility towards alternative fuel. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 56, 103056.

- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Dai, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958–979.
- Arvas, M. B., Gürsu, H., Gencten, M., Sahin, Y. (2022). Supercapacitor applications of novel phosphorus doped graphene-based electrodes. *Journal of Energy Storage*, 55, 105766.
- Athanasίου, M., Yannopoulos, S. N., Ioannides, T. (2022). Biomass-derived graphene-like materials as active electrodes for supercapacitor applications: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137191.
- Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1597–1614.
- Avcıoğlu, A. O., Dayioğlu, M. A., Türker, U. (2019). Assessment of the energy potential of agricultural biomass residues in Turkey. *Renewable Energy*, 138, 610–619.
- Bañares, C., Chabni, A., de Donlebún, B. P., Reglero, G., Torres, C. F. (2023). Chemical characterization of pomegranate and alfalfa seed oils obtained by a two-step sequential extraction procedure of expeller and supercritical CO₂ technologies. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 105040.
- Banerjee, J., Singh, R., Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., Patti, A. F., Arora, A. (2017). Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals. *Food Chemistry*, 225, 10–22.
- Başar, C. A., Korkmaz, A. A., Önal, Y., Utku, T. (2022). Evaluation of optimum carbonization conditions of the blended domestic polymeric waste, biomass and lignite in the presence of catalyst by Taguchi and ANOVA optimization analysis. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 8, 100164.
- Bharath, G., Hai, A., Rambabu, K., Ahmed, F., Haidyrah, A. S., Ahmad, N., Banat, F. (2021). Hybrid capacitive deionization of NaCl and toxic heavy metal ions using faradic electrodes of silver nanospheres decorated pomegranate peel-derived activated carbon. *Environmental Research*, 197, 111110.
- Bhat, M. Y., Hashmi, S. A., Khan, M., Choi, D., Qurashi, A. (2023). Frontiers and recent developments on supercapacitor's materials, design, and applications: Transport and power system applications. *Journal of Energy Storage*, 58, 106104.
- Bo, X., Xiang, K., Zhang, Y., Shen, Y., Chen, S., Wang, Y., Guo, X. (2019). Microwave-assisted conversion of biomass wastes to pseudocapacitive mesoporous carbon for high-performance supercapacitor. *Journal of Energy Chemistry*, 39, 1–7.
- Braguglia, C. M., Gallipoli, A., Gianico, A., Pagliaccia, P. (2018). Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. *Bioresource Technology*,

- Chen, J., Liu, Y., Li, W., Xu, L., Yang, H., Li, C. M. (2015). Nitrogen-enriched carbon sheets derived from egg white by using expanded perlite template and its high-performance supercapacitors. *Nanotechnology*, 26(34).
- Choi, J. H., Lee, C., Cho, S., Moon, G. D., kim, B. su, Chang, H., Jang, H. D. (2018). High capacitance and energy density supercapacitor based on biomass-derived activated carbons with reduced graphene oxide binder. *Carbon*, 132, 16–24.
- Chu, M., Zhai, Y., Shang, N., Guo, P., Wang, C., Gao, Y. (2020). N-doped carbon derived from the monomer of chitin for high-performance supercapacitor. *Applied Surface Science*, 517, 146140.
- Coman, V., Teleky, B. E., Mitrea, L., Martău, G. A., Szabo, K., Călinoiu, L. F., Vodnar, D. C. (2020). Bioactive potential of fruit and vegetable wastes. *Advances in Food and Nutrition Research*, 91, 157–225.
- Conway, B. E. (1991). Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *Proceedings of the International Power Sources Symposium*, 138(6), 319–327.
- Conway, B. E. (1999). Electrochemical Supercapacitors. *Electrochemical Supercapacitors*. doi:10.1007/978-1-4757-3058-6
- Cortez-Trejo, M. C., Wall-Medrano, A., Gaytán-Martínez, M., Mendoza, S. (2021). Microencapsulation of pomegranate seed oil using a succinylated taro starch: Characterization and bioaccessibility study. *Food Bioscience*, 41, 100929.
- Cui, Y., Atkinson, J. D. (2017). Tailored activated carbon from glycerol: Role of acid dehydrator on physiochemical characteristics and adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 16812–16821.
- Cunha, M. R., Lima, E. C., Lima, D. R., da Silva, R. S., Thue, P. S., Seliem, M. K., Larsson, S. H. (2020). Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6).
- Daioglou, V., Doelman, J. C., Wicke, B., Faaij, A., van Vuuren, D. P. (2019). Integrated assessment of biomass supply and demand in climate change mitigation scenarios. *Global Environmental Change*, 54, 88–101.
- DanQin, C., Jian, Y., XiaoWan, G., YongJuan, Z., LingYan, G., ShuiMing, Z. (2015). Clone and expression of a lignin biosynthesis-related transcription factor gene PgMYB in pomegranate seed coat. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 35(1), 23–29.

- Darjazi, H., Bottoni, L., Moazami, H. R., Rezvani, S. J., Balducci, L., Sbrascini, L., Nobili, F. (2023). From waste to resources: transforming olive leaves to hard carbon as sustainable and versatile electrode material for Li/Na-ion batteries and supercapacitors. *Materials Today Sustainability*, 21, 100313.
- del Mar Saavedra Rios, C., Simonin, L., Ghimbeu, C. M., Vaultot, C., da Silva Perez, D., Dupont, C. (2022). Impact of the biomass precursor composition in the hard carbon properties and performance for application in a Na-ion battery. *Fuel Processing Technology*, 231, 107223.
- Demiral, İ., Samdan, C., Demiral, H. (2021). Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100873.
- Deng, J., Xiong, T., Xu, F., Li, M., Han, C., Gong, Y., Wang, Y. (2015). Inspired by bread leavening: one-pot synthesis of hierarchically porous carbon for supercapacitors. *Green Chemistry*, 17(7), 4053–4060.
- Depci, T., Onal, Y., Prsbrey, K. A. (2014). Apricot stone activated carbons adsorption of cyanide as revealed from computational chemistry analysis and experimental study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2511–2517.
- Doğantimur, E., SEÇER, A. (2018). Adana ilinde nar pazarlama yapısı ve geliştirme olanakları. *ADYUTAYAM Dergisi*, 6(2), 18-29.
- Dong, W., Xie, M., Zhao, S., Qin, Q., Huang, F. (2023). Materials design and preparation for high energy density and high power density electrochemical supercapacitors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 152, 100713.
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., Gómez-Romero, P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1777–1790.
- El Hosry, L., Bou-Mitri, C., Bou Dargham, M., Abou Jaoudeh, M., Farhat, A., El Hayek, J., Bou-Maroun, E. (2023). Phytochemical composition, biological activities and antioxidant potential of pomegranate fruit, juice and molasses: A review. *Food Bioscience*, 55, 103034.
- Falco, C., Marco-Lozar, J. P., Salinas-Torres, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Titirici, M. M., Lozano-Castelló, D. (2013). Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon*, 62, 346–355.
- FAO 2020 Global Forest Resources Assessment 2020 (Rome: FAO) (available at: <https://doi.org/10.4060/ca8753en>)

- Gajalakshmi, T., Kalaivani, T., Thuy Lan Chi, N., Brindhadevi, K. (2023). Investigation on carbon derived from casuarina bark using microwave activation for high performance supercapacitors. *Fuel*, 337, 127078.
- Gao, Q., Liu, H., Cheng, C., Li, K., Zhang, J., Zhang, C., Li, Y. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from wool waste and the comparison of muffle furnace and microwave heating methods. *Powder Technology*, 249, 234–240.
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Li, A. (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *The Science of the total environment*, 746.
- Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., Li, & X., Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage., 5(2), 69–88.
- Gasco, L., Biancarosa, I., Liland, N. S. (2020). From waste to feed: A review of recent knowledge on insects as producers of protein and fat for animal feeds. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 23, 67–79.
- Gómez, M., Martinez, M. M. (2018). Fruit and vegetable by-products as novel ingredients to improve the nutritional quality of baked goods. *Critical reviews in food science and nutrition*, 58(13), 2119–2135.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414.
- Goodman-Smith, F., Miroso, M., Skeaff, S. (2020). A mixed-methods study of retail food waste in New Zealand. *Food Policy*, 92, 101845.
- Guardia, L., Suárez, L., Querejeta, N., Vretenár, V., Kotrusz, P., Skákalová, V., Centeno, T. A. (2019). Biomass waste-carbon/reduced graphene oxide composite electrodes for enhanced supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 298, 910–917.
- Guler, D., Charisoulis, G., Battenfield, B. P., Yomralioglu, T. (2021). Suitability modeling and sensitivity analysis for biomass energy facilities in Turkey. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 23(7), 2183–2199.
- Guo, J., Zhang, X., Sun, Y., Zhang, X., Tang, L., Zhang, X. (2017). Double-shell CuS nanocages as advanced supercapacitor electrode materials. *Journal of Power Sources*, 355, 31–35.
- Gurten Inal, I. I., Aktas, Z. (2020). Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment. *Applied Surface Science*, 514, 145895.
- Guzmán-Lorite, M., Marina, M. L., García, M. C. (2022). Pressurized liquids vs. high intensity focused ultrasounds for the extraction of proteins from a pomegranate seed waste. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 77, 102958.

- Hadi, S., Taheri, E., Amin, M. M., Fatehizadeh, A., Lima, E. C. (2021). Fabrication of activated carbon from pomegranate husk by dual consecutive chemical activation for 4-chlorophenol adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(11), 13919–13930.
- Hai, A., Bharath, G., Babu, K. R., Taher, H., Naushad, M., Banat, F. (2019). Date seeds biomass-derived activated carbon for efficient removal of NaCl from saline solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 103–111.
- Hamza, M., Ayoub, M., Shamsuddin, R. Bin, Mukhtar, A., Saqib, S., Zahid, I., ... Ibrahim, M. (2021). A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101200.
- Hao, L., Li, X., Zhi, L. (2013). Carbonaceous Electrode Materials for Supercapacitors. *Advanced Materials*, 25(28), 3899–3904.
- Huang, Z., Qiu, X., Wang, C., Jian, W., Zhong, L., Zhu, J., Zhang, W. (2023). Revealing the effect of hard carbon structure on the sodium storage behavior by using a model hard carbon precursor. *Journal of Energy Storage*, 72, 108406.
- J, R., G, B., Terdal, D., K, K. (2018). Nutritional composition of fresh pomegranate peel powder. *International Journal of Chemical Studies*, 6(4), 692–696.
- Ji, H., Zhao, X., Qiao, Z., Jung, J., Zhu, Y., Lu, Y., Ruoff, R. S. (2014). Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature Communications* 2014 5:1, 5(1), 1–7.
- Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., Jiang, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 27–35.
- Joseph, C. G., Fazli, H., Zain, M., Siti, &, Dek, F. (2006). Treatment of landfill leachate in kayu madang, sabah: textural and physical characterization (part 1) view project treatment of landfill leachate in kayu madang, sabah: textural and physical characterization (part 1). *Malaysia Journal of Analytical Sciences*, 10(1), 1–6.
- Kader, M. A., Islam, M. R., Parveen, M., Haniu, H., Takai, K. (2013). Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel. *Bioresource technology*, 149, 1–7.
- Kan, Y., Yue, Q., Li, D., Wu, Y., Gao, B. (2017). Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H₃PO₄ activation in different atmospheres for oxytetracycline removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 494–500.

- Kandemir, K., Piskin, E., Xiao, J., Tomas, M., Capanoglu, E. (2022). Fruit Juice Industry Wastes as a Source of Bioactives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(23), 6805–6832.
- Karnan, M., Raj, A. G. K., Subramani, K., Santhoshkumar, S., Sathish, M. (2020). The fascinating supercapacitive performance of activated carbon electrodes with enhanced energy density in multifarious electrolytes. *Sustainable Energy and Fuels*, 4(6), 3029–3041.
- Keskin, M., Guclu, G., Sekerli, Y. E., Soysal, Y., Selli, S., Kelebek, H. (2021). Comparative assessment of volatile and phenolic profiles of fresh black carrot (*Daucus carota* L.) and powders prepared by three drying methods. *Scientia Horticulturae*, 287, 110256.
- Khalid, S., Cao, C., Wang, L., Zhu, Y. (2016). Microwave Assisted Synthesis of Porous NiCo₂O₄ Microspheres: Application as High Performance Asymmetric and Symmetric Supercapacitors with Large Areal Capacitance. *Scientific Reports* 2016 6:1, 6(1), 1–13.
- Khanday, W. A., Ahmed, M. J., Okoye, P. U., Hummadi, E. H., Hameed, B. H. (2019). Single-step pyrolysis of phosphoric acid-activated chitin for efficient adsorption of cephalexin antibiotic. *Bioresource technology*, 280, 255–259.
- Khemakhem, M., Zarroug, Y., Jabou, K., Selmi, S., Bouzouita, N. (2021). Physicochemical characterization of oil, antioxidant potential, and phenolic profile of seeds isolated from Tunisian pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars. *Journal of Food Science*, 86(3), 852–859.
- Khuong, A. D., Nguyen, N. H., Tsubota, T. (2021). Activated Carbon Produced from Bamboo and Solid Residue by Co₂ Activation Utilized as Co₂ Adsorbents. *Biomass and Bioenergy*. 148, 106039.
- Kim, I., Vinodh, R., Gopi, C. V. V. M., Kim, H. J., Babu, R. S., Deviprasath, C., Kim, S. (2021). Novel porous carbon electrode derived from hypercross-linked polymer of poly(divinylbenzene-co-vinyl benzyl chloride) for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 43.
- Koyuncu, F., Güzel, F., İnal, I. G. (2022). High surface area and supermicroporous activated carbon from capsicum (*Capsicum annuum* L.) industrial processing pulp via single-step KOH-catalyzed pyrolysis: Production optimization, characterization and its some water pollutants removal and supercapacitor performance. *Diamond and Related Materials*, 124, 108920.
- Kumar, S., Saeed, G., Zhu, L., Hui, K. N., Kim, N. H., Lee, J. H. (2021). 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: A review. *Chemical Engineering Journal*, 403, 126352.

- Kuo, T. R., Lin, L. Y., Kubendhiran, S., Li, Y. C., Chung, R. J., Yougbaré, S. (2022). Novel incorporation of redox active organic molecule with activated carbon as efficient active material of supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 53, 105085.
- Laheäär, A., Przygocki, P., Abbas, Q., Béguin, F. (2015). Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 60, 21–25.
- Laurichesse, S., Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266–1290.
- Lee, B. G., Shin, S. Il, Ha, M. W., An, G. H. (2020). Sensible design of open-porous spherical architectures for hybrid supercapacitors with improved high-rate capability. *Current Applied Physics*, 20(3), 419–424.
- Lewandowski, A., Olejniczak, A., Galinski, M., Stepniak, I. (2010). Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5814–5819.
- Li, J., Dai, J., Liu, G., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., Huang, Y. (2016). Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 94, 228–244.
- Li, Y., Shang, T.-X., Gao, J.-M., Jin, X.-J. (2017). Nitrogen-doped activated carbon/graphene composites as high-performance supercapacitor electrodes.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 10.81, 2(1), 71–106.
- Liew, R. K., Azwar, E., Yek, P. N. Y., Lim, X. Y., Cheng, C. K., Ng, J. H., Lam, S. S. (2018). Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption. *Bioresource technology*, 266, 1–10.
- Lima, D. R., Hosseini-Bandegharai, A., Thue, P. S., Lima, E. C., de Albuquerque, Y. R. T., dos Reis, G. S., Tran, H. N. (2019). Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123966.
- Liu, C., Li, F., Lai-Peng, M., Cheng, H. M. (2010). Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, 22(8), E28–E62.
- Liu, Ziwei, Zhou, X., Wu, F., Liu, Z. (2020). Microwave-Assisted Preparation of Activated Carbon Modified by Zinc Chloride as a Packing Material for Column Separation of Saccharides. *ACS Omega*, 5(17), 10106–10114.

- Liu, Ziyang, Adewuyi, Y. G., Shi, S., Chen, H., Li, Y., Liu, D., Liu, Y. (2019). Removal of gaseous Hg⁰ using novel seaweed biomass-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 366, 41–49.
- Lobato-Peralta, D. R., Duque-Brito, E., Ayala-Cortés, A., Arias, D. M., Longoria, A., Cuentas-Gallegos, A. K., Okoye, P. U. (2021). Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105626.
- Lobato-Peralta, D. R., Duque-Brito, E., Villafán-Vidales, H. I., Longoria, A., Sebastian, P. J., Cuentas-Gallegos, A. K., Okoye, P. U. (2021a). A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126123.
- Lobb, K., Chow, C. K. (2007). Fatty acid classification and nomenclature. *Fatty Acids in Foods and their Health Implications, Third Edition*, 1–15.
- Lopes, G. K. P., Zanella, H. G., Spessato, L., Ronix, A., Viero, P., Fonseca, J. M. Almeida, V. C. (2021). Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3).
- Lu, M., Huang, Y., Chen, C. (2020). Cedarwood Bark-Derived Hard Carbon as an Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Energy and Fuels*, 34(9), 11489–11497.
- Ma, Y., Yin, J., Liang, H., Yao, D., Xia, Y., Zuo, K., Zeng, Y. P. (2021). A two step approach for making super capacitors from waste wood. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123786.
- Magangana, T. P., Makunga, N. P., Fawole, O. A., Opara, U. L. (2020). Processing Factors Affecting the Phytochemical and Nutritional Properties of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Peel Waste: A Review. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 25(20).
- Majerska, J., Michalska, A., Figiel, A. (2019). A review of new directions in managing fruit and vegetable processing by-products. *Trends in Food Science & Technology*, 88, 207–219.
- Mamaní, A., Sardella, M. F., Giménez, M., Deiana, C. (2019). Highly microporous carbons from olive tree pruning: Optimization of chemical activation conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102830.
- Manjakkal, L., Jain, A., Nandy, S., Goswami, S., Tiago Carvalho, J., Pereira, L., Hogg, R. A. (2023). Sustainable electrochemical energy storage devices using natural bast fibres. *Chemical Engineering Journal*, 465, 142845.

- Maphetu, N., Unuofin, J. O., Masuku, N. P., Olisah, C., Lebelo, S. L. (2022). Medicinal uses, pharmacological activities, phytochemistry, and the molecular mechanisms of *Punica granatum* L. (pomegranate) plant extracts: A review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 153, 113256.
- Matsakas, L., Rova, U., Christakopoulos, P. (2016). Methane from the forest. *BioResources*, 11(2), 5482–5499.
- Mehta, S., Jha, S., Liang, H. (2020). Lignocellulose materials for supercapacitor and battery electrodes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134.
- Melgarejo, P., Núñez-Gómez, D., Legua, P., Martínez-Nicolás, J. J., Almansa, M. S. (2020). Pomegranate (*Punica granatum* L.) a dry pericarp fruit with fleshy seeds. *Trends in Food Science & Technology*, 102, 232–236.
- Melikoglu, M. (2020). Reutilisation of food wastes for generating fuels and value added products: A global review. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 101040.
- Méndez, A., Gascó, G., Freitas, M. M. A., Siebielec, G., Stuczynski, T., Figueiredo, J. L. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, 108(1–2), 169–177.
- Merzari, F., Lucian, M., Volpe, M., Andreottola, G., Fiori, L. (2018). Hydrothermal carbonization of biomass: Design of a bench-Scale reactor for evaluating the heat of reaction. *Chemical Engineering Transactions*, 65, 43–48.
- Mo, Y., Ma, J., Gao, W., Zhang, L., Li, J., Li, J., Zang, J. (2022). Pomegranate Peel as a Source of Bioactive Compounds: A Mini Review on Their Physiological Functions. *Frontiers in Nutrition*, 9, 1131.
- Mohamed, S. G., Chen, C. J., Chen, C. K., Hu, S. F., Liu, R. S. (2014). High-performance lithium-ion battery and symmetric supercapacitors based on FeCo_2O_4 nanoflakes electrodes. *ACS applied materials & interfaces*, 6(24), 22701–22708.
- Mohammed, A. A., Chen, C., Zhu, Z. (2019). Green and high performance all-solid-state supercapacitors based on $\text{MnO}_2/\text{Faidherbia albida}$ fruit shell derived carbon sphere electrodes. *Journal of Power Sources*, 417, 1–13.
- Mohd Azmi, N. Z., Buthiyappan, A., Abdul Raman, A. A., Abdul Patah, M. F., Sufian, S. (2022). Recent advances in biomass based activated carbon for carbon dioxide capture – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 116, 1–20.
- Morengi, A., Scaravonati, S., Magnani, G., Sidoli, M., Aversa, L., Verucchi, R., Pontiroli, D. (2022). Asymmetric supercapacitors based on nickel decorated graphene and porous graphene electrodes. *Electrochimica Acta*, 424, 140626.

- Mukhambet, Y., Shah, D., Tatkeyeva, G., Sarbassov, Y. (2022). Slow pyrolysis of flax straw biomass produced in Kazakhstan: Characterization of enhanced tar and high-quality biochar. *Fuel*, 324.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123–145.
- Nam, H., Wang, S., Jeong, H. R. (2018). TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification. *Fuel*, 213, 186–194.
- Nanda, S., Isen, J., Dalai, A. K., Kozinski, J. A. (2016). Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, 110, 296–306.
- Narvekar, A. A., Fernandes, J. B., Naik, S. P., Tilve, S. G. (2021). Development of glycerol based carbon having enhanced surface area and capacitance obtained by KOH induced thermochemical activation. *Materials Chemistry and Physics*, 261.
- Negri, C., Ricci, M., Zilio, M., D'Imporzano, G., Qiao, W., Dong, R., Adani, F. (2020). Anaerobic digestion of food waste for bio-energy production in China and Southeast Asia: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133, 110138.
- Neslihan Dundar, A., Ozdemir, S., Uzuner, K., Ekrem Parlak, M., Irmak Sahin, O., Fatih Dagdelen, A., Turker Saricaoglu, F. (2023). Characterization of pomegranate peel extract loaded nanophytosomes and the enhancement of bio-accessibility and storage stability. *Food Chemistry*, 398, 133921.
- Nguyen, T. T., Balamurugan, J., Kim, N. H., Lee, J. H. (2018). Hierarchical 3D Zn–Ni–P nanosheet arrays as an advanced electrode for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(18), 8669–8681.
- Nguyen, V. T., Scarlett, C. J. (2016). Mass Proportion, Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Carrot Peel as Affected by Various Solvents. *Technologies* 2016, Vol. 4, Page 36, 4(4), 36.
- Nita, C., Zhang, B., Dentzer, J., Matei Ghimbeu, C. (2021). Hard carbon derived from coconut shells, walnut shells, and corn silk biomass waste exhibiting high capacity for Na-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 58, 207–218.
- Norfarhana, A. S., Ilyas, R. A., Ngadi, N., Othman, M. H. D., Misenan, M. S. M., Norrrahim, M. N. F. (2024). Revolutionizing lignocellulosic biomass: A review of harnessing the power of ionic liquids for sustainable utilization and extraction. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256, 128256.

- Okino Delgado, C. H., Fleuri, L. F. (2016). Orange and mango by-products: Agro-industrial waste as source of bioactive compounds and botanical versus commercial description A review. *Food Reviews International*, 32(1), 1–14.
- Okman, I., Karagöz, S., Tay, T., Erdem, M. (2014). Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. *Applied Surface Science*, 293, 138–142.
- Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1719–1728.
- Ortiz, O. A., Suárez, G. I., Nelson, A. (2005). Dynamic simulation of a pilot rotary kiln for charcoal activation. *Computers & Chemical Engineering*, 29(8), 1837–1848.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64–73.
- Pareek, S., Valero, D., Serrano, M. (2015). Postharvest biology and technology of pomegranate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(12), 2360–2379.
- Parthiba Karthikeyan, O., Trably, E., Mehariya, S., Bernet, N., Wong, J. W. C., Carrere, H. (2018). Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review. *Bioresource technology*, 249, 1025–1039.
- Paul, A., Radhakrishnan, M. (2020). Pomegranate seed oil in food industry: Extraction, characterization, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 273–283.
- Pauline, A. L., Joseph, K. (2020). Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters. *Fuel*, 279, 118472.
- Pozio, A., Di Carli, M., Aurora, A., Falconieri, M., Seta, L. Della, Prosini, P. P. (2022). Hard Carbons for Use as Electrodes in Li-S and Li-ion Batteries. *Nanomaterials 2022*, Vol. 12, Page 1349, 12(8), 1349.
- Purkait, T., Singh, G., Singh, M., Kumar, D., Dey, R. S. (2017). Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor. *Scientific Reports 2017 7:1*, 7(1), 1–14.
- Rao, Y. B., Saisrinu, Y., Khatua, S., Bharathi, K. K., Patro, L. N. (2023). Nitrogen doped soap-nut seeds derived hard carbon as an efficient anode material for Na-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 968, 171917.

- Rashi. (2023). Exploring the methods of synthesis, functionalization, and characterization of graphene and graphene oxide for supercapacitor applications. *Ceramics International*, 49(1), 40–47.
- Rashidi, N. A., Chai, Y. H., Ismail, I. S., Othman, M. F. H., Yusup, S. (2022). Biomass as activated carbon precursor and potential in supercapacitor applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1, 1–15.
- Ray, K. G., McCreery, R. L. (1999). Characterization of the surface carbonyl and hydroxyl coverage on glassy carbon electrodes using Raman spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469(2), 150–158.
- Rezvani, Z., Goli, S. A. H. (2023). Fabrication, physicochemical properties and structural characteristics of nanoparticles from carrot pomace and its insoluble dietary fiber. *Food Hydrocolloids*, 145, 109131.
- Rodríguez-Reinoso, F. (2008). Production and Applications of Activated Carbons. *Handbook of Porous Solids*, 1766–1827.
- Roggeveen, K. (2010). Tomato journeys from farm to fruit shop: greenhouse gas emissions and cultural analysis. *University of Wollongong Thesis Collection 1954-2016*.
- Román, S., Ledesma, B., Álvarez-Murillo, A., Al-Kassir, A., Yusaf, T. (2017). Dependence of the Microporosity of Activated Carbons on the Lignocellulosic Composition of the Precursors. *Energies* 2017, Vol. 10, Page 542, 10(4), 542.
- Ruiz, V., Blanco, C., Santamaría, R., Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., Sepúlveda-Escribano, A., Rodríguez-Reinoso, F. (2009). An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*, 47(1), 195–200.
- Saadat, S., Emam-Djomeh, Z., Askari, G. (2021). Antibacterial and Antioxidant Gelatin Nanofiber Scaffold Containing Ethanol Extract of Pomegranate Peel: Design, Characterization and In Vitro Assay. *Food and Bioprocess Technology*, 14(5), 935–944.
- Saadi, W., Rodríguez-Sánchez, S., Ruiz, B., Najar-Souissi, S., Ouederni, A., Fuente, E. (2022). From pomegranate peels waste to one-step alkaline carbonate activated carbons. Prospect as sustainable adsorbent for the renewable energy production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107010.
- Samantray, R., Mishra, S. C. (2020). Saccharum spontaneum, a precursor of sustainable activated carbon: Synthesis, characterization and optimization of process parameters and its suitability for supercapacitor applications. *Diamond and Related Materials*, 101, 107598.

- Sawant, S. A., Patil, A. V., Waikar, M. R., Rasal, A. S., Dhas, S. D., Moholkar, A. V. Sonkawade, R. G. (2022). Advances in chemical and biomass-derived graphene/graphene-like nanomaterials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 51, 104445.
- Scheller, H. V., Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*, 61, 263–289.
- Sertolli, A., Gabnai, Z., Lengyel, P., Bai, A. (2022). Biomass Potential and Utilization in Worldwide Research Trends—A Bibliometric Analysis. *Sustainability* 2022, Vol. 14, Page 5515, 14(9), 5515.
- Sharma, S., Chun, S. E. (2019). New high-yield method for the production of activated carbon via hydrothermal carbonization (HTC) processing of carbohydrates. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 10(4), 387–393.
- Sheldon, R. A. (2018). Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(1), 32–48.
- Shen, Y., Fu, Y. (2018). KOH-activated rice husk char via CO₂ pyrolysis for phenol adsorption. *Materials Today Energy*, 9, 397–405.
- Shi, L., Sun, Y., Liu, W., Zhao, F., Cheng, G., Zeng, F., Ding, J. (2023). Tailoring the microstructure and solid electrolyte interface of hard carbon to realize high-initial-coulombic-efficiency and high-rate sodium storage. *Electrochimica Acta*, 459, 142557.
- Shu Hui, T., Abbas Ahmad Zaini, M. (2015). Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon Letters*, 16(4), 275–280.
- ShuiMing, Z., LingYan, G., DanQin, C., YongJuan, Z., Jian, Y. (2015). Total lignin content in pomegranate seed coat and cloning and expression analysis of PgCOMT gene. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 23(1), 65–73.
- Silva, J. E., Calixto, G. Q., de Almeida, C. C., Melo, D. M. A., Melo, M. A. F., Freitas, J. C. O., Braga, R. M. (2019). Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(5), 1635–1643.
- Simon, P., Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 7(11), 845–854.
- Simon, P., Gogotsi, Y. (2009). Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 320–329.
- Simon, P., Gogotsi, Y. (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature Materials* 2020 19:11, 19(11), 1151–1163.

- Song, X., Ma, X., Li, Y., Ding, L., Jiang, R. (2019). Tea waste derived microporous active carbon with enhanced double-layer supercapacitor behaviors. *Applied Surface Science*, 487, 189–197.
- Spessato, L., Bedin, K. C., Cazetta, A. L., Souza, I. P. A. F., Duarte, V. A., Crespo, L. H. S., Almeida, V. C. (2019). KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 499–505.
- Sudhakar, Y. N., Selvakumar, M., Krishna Bhat, D., Karazhanov, S., Subash Chandrabose, R. (2020). Supercapacitor studies of activated carbon functionalized with poly(ethylene dioxythiophene): Effects of surfactants, electrolyte concentration on electrochemical properties. *Materials Letters*, 273.
- Suhaimi, A., Abdulhameed, A. S., Jawad, A. H., Yousef, T. A., Al Duaij, O. K., ALOthman, Z. A., Wilson, L. D. (2022). Production of large surface area activated carbon from a mixture of carrot juice pulp and pomegranate peel using microwave radiation-assisted ZnCl₂ activation: An optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet dye. *Diamond and Related Materials*, 130, 109456.
- Taheri, E., Fatehizadeh, A., Lima, E. C., Rezakazemi, M. (2022). High surface area acid-treated biochar from pomegranate husk for 2,4-dichlorophenol adsorption from aqueous solution. *Chemosphere*, 295, 133850.
- Tan, S., Li, J., Zhou, L., Chen, P., Shi, J., Xu, Z. (2018). Modified Carbon Fiber Paper-Based Electrodes Wrapped by Conducting Polymers with Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitors. *Polymers* 2018, Vol. 10, Page 1072, 10(10), 1072.
- Thangavel, R., Kaliyappan, K., Ramasamy, H. V., Sun, X., Lee, Y. S. (2017). Engineering the Pores of Biomass-Derived Carbon: Insights for Achieving Ultrahigh Stability at High Power in High-Energy Supercapacitors. *ChemSusChem*, 10(13), 2805–2815.
- Tongkham, N., Juntasalay, B., Lasunon, P., Sengkhamparn, N. (2017). Dragon fruit peel pectin: Microwave-assisted extraction and fuzzy assessment. *Agriculture and Natural Resources*, 51(4), 262–267.
- Torabi, E., Taheri, E., Pourzamani, H., Fatehizadeh, A., Rtimi, S., Aminabhavi, T. M. (2023). Electrosorption of phenolic compounds by carbon sheet electrode from zinc chloride functionalized activated carbon from pomegranate husk. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140800.
- Tozzi, F., Núñez-Gómez, D., Legua, P., Del Bubba, M., Giordani, E., Melgarejo, P. (2022). Qualitative and varietal characterization of pomegranate peel: High-value co-product or waste of production?. *Scientia Horticulturae*, 291, 110601.

- Treeweranuwat, P., Boonyoung, P., Chareonpanich, M., Nueangnoraj, K. (2020). Role of Nitrogen on the Porosity, Surface, and Electrochemical Characteristics of Activated Carbon. *ACS Omega*, 5(4), 1911–1918.
- Tripathy, A., Mohanty, S., Nayak, S. K., Ramadoss, A. (2021). Renewable banana-peel-derived activated carbon as an inexpensive and efficient electrode material showing fascinating supercapacitive performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106398.
- Tu, J., Qiao, Z., Wang, Y., Li, G., Zhang, X., Li, G. (2023). American ginseng biowaste-derived activated carbon for high-performance supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(2), 16–24.
- Tylewicz, U., Nowacka, M., Martín-García, B., Wiktor, A., Gómez Caravaca, A. M. (2018). Target sources of polyphenols in different food products and their processing by-products. *Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications*, 135–175.
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science*, 255(21), 8890–8896.
- Udenigwe, C. C., Aluko, R. E. (2012). Food protein-derived bioactive peptides: production, processing, and potential health benefits. *Journal of food science*, 77(1).
- Umpierrez, C. S., Thue, P. S., Lima, E. C., Reis, G. S. do., de Brum, I. A. S., Alencar, W. S. d., Dotto, G. L. (2018). Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39(9), 1173–1187.
- URL: TÜİK, Bitkisel Üretim İstatistikleri <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2020-33737>, Son Erişim Tarihi: 03.09.2022
- URL: TÜİK, Bitkisel Üretim İstatistikleri <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504>, Son Erişim Tarihi: 23.09.2023
- URL: T.C Enerji ve Tabii kaynaklar Bakanlığı, <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-biyokutle> Son Erişim Tarihi: 15.10.2022
- Van Soest, P. J., Robertson, J. B., Lewis, B. A. (1991). Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74(10), 3583–3597.
- Vinodh, R., Babu, R. S., Atchudan, R., Kim, H. J., Yi, M., Samyn, L. M., de Barros, A. L. F. (2022). Fabrication of High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consists of Nickel Oxide and Activated Carbon (NiO//AC). *Catalysts*, 12(4).

- Vodnar, D. C., Călinoiu, L. F., Dulf, F. V., Ștefănescu, B. E., Crișan, G., Socaciu, C. (2017). Identification of the bioactive compounds and antioxidant, antimutagenic and antimicrobial activities of thermally processed agro-industrial waste. *Food Chemistry*, 231, 131–140.
- Vuolo, M. M., Lima, V. S., Maróstica Junior, M. R. (2019). Chapter 2 Phenolic Compounds Structure, Classification, and Antioxidant Power. *Bioactive Compounds: Health Benefits and Potential Applications*, 33–50.
- Wang, C., Wang, J., Wu, W., Qian, J., Song, S., Yue, Z. (2019). Feasibility of activated carbon derived from anaerobic digester residues for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 412, 683–688.
- Wang, J., Zhang, X., Li, Z., Ma, Y., Ma, L. (2020). Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 451, 227794.
- Wang, M., Yu, Y., Cui, M., Cao, X., Liu, W., Wu, C., Huang, Y. (2020). Development of polyoxometalate-anchored 3D hybrid hydrogel for high-performance flexible pseudo-solid-state supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 329.
- Wang, Y., Alsmeyer, D. C., McCreery, R. L. (1990). Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chemistry of Materials*, 2(5), 557–563.
- Wickramaratne, N. P., Jaroniec, M. (2013). Activated carbon spheres for CO₂ adsorption. *ACS applied materials & interfaces*, 5(5), 1849–1855.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Hu, C. C., Wang, C. C. (2005). Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 144(1), 302–309.
- Wu, H. Y., Chen, S. S., Liao, W., Wang, W., Jang, M. F., Chen, W. H., Wu, K. C. W. (2020). Assessment of agricultural waste-derived activated carbon in multiple applications. *Environmental Research*, 191, 110176.
- Wu, L., Wan, W., Shang, Z., Gao, X., Kobayashi, N., Luo, G., Li, Z. (2018). Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 197, 156–169.
- Wu, Z. S., Wang, D. W., Ren, W., Zhao, J., Zhou, G., Li, F., Cheng, H. M. (2010). Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Advanced Functional Materials*, 20(20), 3595–3602.
- Xia, X., Li, H., Cao, D., Luo, X., Yang, X., Chen, L., Cao, S. (2019). Characterization of a NAC transcription factor involved in the regulation of pomegranate seed hardness (*Punica granatum* L.). *Plant Physiology and Biochemistry*, 139, 379–388.

- Yek, P. N. Y., Liew, R. K., Osman, M. S., Lee, C. L., Chuah, J. H., Park, Y. K., Lam, S. S. (2019). Microwave steam activation, an innovative pyrolysis approach to convert waste palm shell into highly microporous activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 236, 245–253.
- Yelmen, B., Tarık Çakır, M. (2016). Biomass potential of Turkey and energy production applications. 11(5), 428–435.
- Yisimayili, Z., Chao, Z. (2022). A review on phytochemicals, metabolic profiles and pharmacokinetics studies of the different parts (juice, seeds, peel, flowers, leaves and bark) of pomegranate (*Punica granatum* L.). *Food Chemistry*, 395, 133600.
- Yu, H., Mikšík, F., Thu, K., Miyazaki, T. (2024). Characterization and optimization of pore structure and water adsorption capacity in pinecone-derived activated carbon by steam activation. *Powder Technology*, 431, 119084.
- Yu, X. Y., (David) Lou, X. W. (2018). Mixed Metal Sulfides for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Advanced Energy Materials*, 8(3), 1701592.
- Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., Thomas, J. (2015). Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 702–730.
- Zakaria, M. R., Ahmad Farid, M. A., Andou, Y., Ramli, I., Hassan, M. A. (2023). Production of biochar and activated carbon from oil palm biomass: Current status, prospects, and challenges. *Industrial Crops and Products*, 199, 116767.
- Zang, J., Tian, P., Yang, G., Jia, S., Zhou, S., Xu, H., Wang, Y. (2019). A facile preparation of pomegranate-like porous carbon by carbonization and activation of phenolic resin prepared via hydrothermal synthesis in KOH solution for high performance supercapacitor electrodes. *Advanced Powder Technology*, 30(12), 2900–2907.
- Zhang, G., Chen, Y., Chen, Y., Guo, H. (2018). Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 102, 391–398.
- Zhang, H., Zhu, M., Zhou, J. (2023). Hard-soft carbon with tailored graphitization for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 66, 107406.
- Zhang, M., Zhao, N., Li, X. (2021). The synthesis of carbon microspheres film composed of nano-onions and its application as flexible supercapacitors. *Carbon Energy*, 3(3), 509–518.
- Zhang, Yan, Li, X., Huang, J., Xing, W., Yan, Z. (2016). Functionalization of Petroleum Coke-Derived Carbon for Synergistically Enhanced Capacitive Performance. *Nanoscale research letters*, 11(1).

- Zhang, Yongzheng, Hui, S., Lin, X., Ying, Z., Li, Y., Xie, J. (2021). Novel effective strategy for high-performance biomass-based super-flexible hierarchically porous carbon fibrous film electrode for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 883, 160713.
- Zhao, S., Li, M., Wu, X., Yu, S. H., Zhang, W., Luo, J., Sun, K. (2020). Graphene-based free-standing bendable films: designs, fabrications, and applications. *Materials Today Advances*, 6, 100060.
- Zhong, L., Qiu, X., Yang, S., Sun, S., Chen, L., Zhang, W. (2023). Supermolecule-regulated synthesis strategy of general biomass-derived highly nitrogen-doped carbons toward potassium-ion hybrid capacitors with enhanced performances. *Energy Storage Materials*, 61, 102887.
- Zhou, X. F., Liang, J. P., Zhao, Z. L., Yuan, H., Qiao, J. J., Xu, Q. N., Yang, D. Z. (2021). Ultra-high synergetic intensity for humic acid removal by coupling bubble discharge with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 403.
- Zhu, X., Yu, S., Xu, K., Zhang, Y., Zhang, L., Lou, G., Fu, S. (2018). Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials. *Chemical Engineering Science*, 181, 36–45.
- Zhu, Y. E., Gu, H., Chen, Y. N., Yang, D., Wei, J., Zhou, Z. (2018). Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries. *Ionics*, 24(4), 1075–1081.
- Zimny, T., Villieras, F., Finqueneisel, G., Cossarutto, L., Weber, J. V. (2006). Low-pressure argon adsorption assessment of micropore connectivities in activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 248–251.
- Zuo, L., Guo, Y., Li, X., Fu, H., Qu, X., Zheng, S., Alvarez, P. J. J. (2016). Enhanced Adsorption of Hydroxyl- and Amino-Substituted Aromatic Chemicals to Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotubes: A Combined Batch and Theoretical Calculation Study. *Environmental Science and Technology*, 50(2), 899–905.

DİZİN

A	F	S
AC, iv, v, vii, viii, xi, xii, xiv, xv, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 47, 48, 49, 53, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 73, 74, 77, 79, 81, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 106, 107, 112, 113, 114, 115, 116, 118, 121, 122, 126, 127, 128, 146	FTIR, iv, v, viii, ix, xii, xvi, 73, 87, 88, 94, 95, 96, 97, 103, 104, 126, 127	SEM, iv, v, viii, ix, xii, xvi, 73, 88, 90, 91, 92, 93, 98, 99, 100, 105, 106, 127 süperkapasitör, iv, xi, 18, 22, 35, 36, 46, 47, 48, 49, 54, 56, 59, 61, 66, 77, 79, 112, 124, 126, 127
B	H	X
BET, iv, v, viii, ix, xiv, xv, 73, 85, 86, 91, 92, 93, 101, 102, 127 Biyokütle, vii, 18, 20, 21, 31, 35, 40, 45, 63	HC, iv, v, xii, xvi, 17, 44, 45, 61, 62, 63, 67, 73, 74, 77, 79, 80, 81, 100, 101, 102, 105, 106, 107, 112, 115, 116, 121, 127 HTC, viii, xi, xii, xvi, 17, 41, 58, 63, 64, 65, 67, 80, 104, 128, 143	XRD, iv, v, viii, ix, xii, xvi, 74, 86, 93, 94, 97, 102, 103, 126, 127
C	M	
CV, iv, v, viii, ix, xii, xv, 63, 78, 106, 107, 109, 112, 127, 128	Mikrodalga, 68, 70	
E	R	
Elektrokimyasal, vi, vii, viii, ix, x, xv, 46, 48, 51, 54, 77, 78, 79, 106, 113 Elementel analiz, iv, viii, ix, 74, 85, 126	Raman, iv, v, viii, ix, xii, 72, 73, 96, 97, 98, 105, 127, 140, 142, 147	



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

