

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ ANA BİLİM
DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE ENERJİ DEPOLAMA
ALANINDAKİ UYGULAMALARI

YAZAR

Deniz ŞEKERLİ

ORCID NUMARASI
0000-0001-8312-6853

DANIŞMAN

Doç. Dr. ABDULKERİM KARABULUT

SİNOP – 2020

İÇİNDEKİLER

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	ix
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	5
2.1 Aktif Karbon Özellikleri	5
2.2 Aktif Karbon Kullanım Alanları	6
2.3 Biyokütle	9
2.3.1 Biyokütle Çeşitleri	10
2.4 Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi	11
2.4.1 Biyokimyasal Biyokütle Dönüşümü	12
2.4.2 Termokimyasal Biyokütle Dönüşümü	13
2.4.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Aktivasyon	14
2.5 Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Karakterizasyonu	14
2.5.1 Yüzey Alanı	15
2.5.2 Yüzey Morfolojisi	15
2.5.3 Kimyasal Yapısı	15
2.6 Enerji Depolama Sistemleri	15
2.5.1 Piller	16
2.5.2 Süperkapasitörler	17
2.5.3 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Analiz Teknikleri	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	21

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	21
3.2 Aktif Karbon Sentezi.....	22
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	23
3.4.1 Aktif Karbonların Karakterizasyonu	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	26
4.1 Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	26
4.1.1 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Özellikleri.....	27
4.1.2 Yüzey Morfolojisi.....	35
4.2 Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özellikleri.....	37
4.2.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizleri	37
4.2.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizleri.....	41
4.2.3 EIS Analizleri	45
4.3 Bağlayıcı ve CB Miktarının Kapasitans Üzerine Etkisi.....	47
4.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizleri	48
4.3.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizleri.....	50
4.3.3 EIS Analizleri	53
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	66

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	Aktif Karbon
BET	Brunauer–Emmett–Teller Teorisi
CB	Karbon Black
CV	Dönüşümlü (Döngülü) Voltametri
EIS	Empedans spektroskopisi
ESR	Eşdeğer Seri direnç
F	Farad
FK	Fındık Kabuğu
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
IUPAC	Uluslar arası Kimya ve Uygulamalı Kimya Birliği
mA	Miliamper
PVDF	Polivinilidin Florür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. 2018 yılı biyokütle atık miktarı	2
Şekil 1.2. Ülkelerin fındık üretimi 2018	2
Şekil 2.1. Atık biyokütle çeşitleri	11
Şekil 2.2. 2018 yılı biyokütle atık miktarı	13
Şekil 2.3. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması	16
Şekil 2.4. Temel pil hücresinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.5. Süperkapasitörün şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.6. Elektrokimyasal empedans (EIS) nyquist eğrisi.....	19
Şekil 3.1. Piroliz ve aktivasyon fırınının şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.2. Piroliz, aktivasyon işlemi ve deney kodları.....	22
Şekil 3.3. Üçlü elektrot sistemi temel görüntüsü	25
Şekil 4.1. Deney süresinin pirolitik karbon verimi üzerine etkisi.....	27
Şekil 4.2. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) kodlu numunelerinin N2 adsorpsiyon - desorpsiyon izotermeleri	29
Şekil 4.3. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) örneklerine ait gözenek hacimleri	31
Şekil 4.4. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) örneklerine ait gözenek hacimleri	31
Şekil 4.5. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) numunelerinin Raman spektrumları .	33
Şekil 4.6. KA-(FK)1:4'ün Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi.....	35
Şekil 4.7. KA-(P-FK)1:1'in Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi.....	36
Şekil 4.8. P-FK, KA-(FK)1:1 , KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ye ait aktif karbonların CV ölçümleri	38
Şekil 4.9. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait 5 mV/s tarama hızında CV ölçümleri.....	39
Şekil 4.10. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait GCD eğrileri	41
Şekil 4.11. Akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerleri ve eşdeğer seri direnç (ESR)	43
Şekil 4.12. P-FK, KA-(FK)1:1,KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait Nyquist Eğrileri ve Nyquist İncet Grafikleri	45
Şekil 4.13. KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3) elektrotlarına ait CV ölçümleri.....	48

Şekil 4.14. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya 5 mV/s tarama hızına ait CV ölçümleri	49
Şekil 4.15. KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya ait şarj – deşarj ölçümleri	50
Şekil 4.16. Akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerleri ve eşdeğer seri direnç (ESR) düşüşü	52
Şekil 4.17. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ye ait EIS ölçümleri.....	53



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Yıllara oranla Türkiye'de fındık üretimi.....	3
Tablo 2.1. Farklı biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonlar ve spesifik kapasitans değerleri.....	8
Tablo 2.2. Kullanılabilir bitkisel atık miktarı	10
Tablo 2.3. Klasik kapasitör, süperkapasitör ve pillerin karşılaştırılması	19
Tablo 4.1. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek özellikleri	30
Tablo 4.2. Raman ölçümüne ait parametreler	33
Tablo 4.3. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait CV analizinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	40
Tablo 4.2. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait GCD analizinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	42
Tablo 4.5. Numunelere ait Nyquist eğrilerinin polarizasyon dirençleri	45
Tablo 4.6. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya ait spesifik kapasitans hesaplamaları.....	49
Tablo 4.7. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya ait spesifik kapasitans değerleri	50
Tablo 4.8. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:4'e ait Nyquist eğrilerinin polarizasyon dirençleri	53

ÖZET

ATIK BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE ENERJİ DEPOLAMA ALANINDAKİ UYGULAMALARI

Ülkemiz yüksek miktarda atık biyokütle olarak değerlendirilebilecek fındık kabuklarına sahiptir. Bu çalışmada fındık kabuklarından aktif karbon üreterek enerji depolama alanında uygulamalar yapılmıştır. Bunun için temin edilen fındık kabukları piroliz işlemine tabi tutularak pirolitik karbon üretimi sağlanmıştır. Fındık kabuğunun kendisi ve fındık kabuğundan üretilmiş olan pirolitik karbon KOH ile aktive edilmiştir. Kimyasal aktivasyon işlemi ile aktif karbon üretimleri sağlanmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonrasında elde edilen aktif karbonlar yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenebilmesi için Azot Fizisorpsiyonu (BET), kimyasal yapısının belirlenebilmesi için Raman Spektroskopisi ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca aktif karbonların elektrokimyasal analiz teknikleri ile voltametri (CV), empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj – deşarj (GCD) ölçümleri yapılarak enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, Kimyasal Aktivasyon, Yüzey ve Gözenek Özellikleri, Elektrokimyasal Karakterizasyon, Enerji Depolama

ABSTRACT

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM WASTE BIOMASS and its APPLICATIONS in ENERGY STORAGE

Our country has hazelnut shells, which can be evaluated as high amount of waste biomass. In this study, applications were made in the field of energy storage by producing activated carbon from hazelnut shells. The hazelnut shells provided for this were subjected to pyrolysis process to produce pyrolytic carbon. The hazelnut shell itself and pyrolytic carbon made from hazelnut shell are activated by KOH. Activated carbon production was achieved by chemical activation process. Activated carbons obtained after the experiments carried out within the scope of the thesis, Nitrogen Physisorption (BET), to determine the surface area and pore structure, Raman Spectroscopy to determine the chemical structure and Scanning Electron Microscopy (SEM) for the determination of the surface morphology techniques. In addition, the use of active carbons in energy storage systems by electrochemical analysis techniques, voltammetry (CV), impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge (GCD) measurements were examined.

KeyWords: Activated Carbon, Chemical Activation, Surface and Porosity Properties, Electrochemical Characterization, Energy Storage

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT'a, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayarak her türlü desteği veren Dr. Tuğrul YUMAK'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşlarım Mehmet Ali ÖZŞANLI'ya, Esra DOğRAMACI'ya ve Büőra IŐILGA'ya teőekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teőekkürler ederim.

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

Deniz ŞEKERLİ

1.GİRİŞ

Aktif karbon, geniş çalışma alanına sahip malzemelerden biri olup, tarihi olarak bilinirliği ve kullanımı çok eski yıllara dayanmaktadır. Aktif karbon ile ilgili ilk patentlerin 1900'lü yılların başında alınmaya başlandığı görölmektedir. Aktif karbon temel olarak yüksek oranda karbon (C) daha az miktarlarda hidrojen (H) ve oksijenden (O) oluşmaktadır. Ancak bazı durumlarda hammaddesine bağlı olarak eser miktarlarda da olsa azot (N) ve kükürt (S) içermektedir.

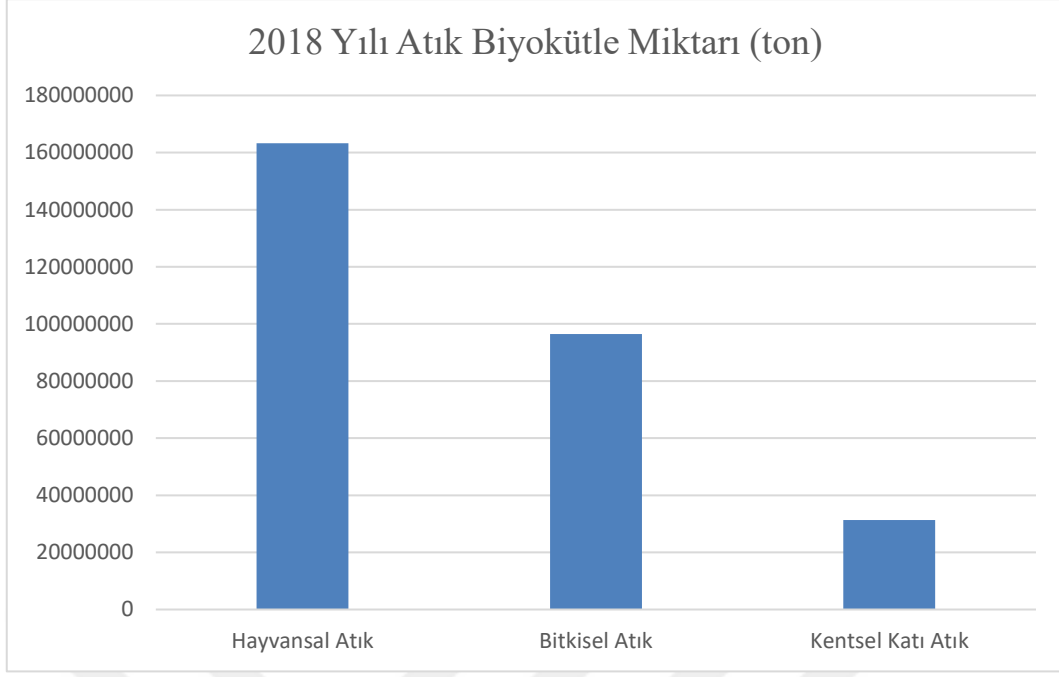
Kullanım açısından iki farklı aktif karbon türü bulunmaktadır. Bunlar granül aktif karbon (GAC) ve toz aktif karbon (PAC) şeklindedir. Toz aktif karbon veya diğer deyişle toz haline getirilmiş aktif karbon, aktif karbonun öğütölmesi veya toz haline getirilmesiyle üretilmektedir. Ağırlıklı olarak 0.075 mm'den daha küçük bir boyuta sahip küçük aktif karbon partikülleridir (Anonim, 2020a). Toz formatındaki aktif karbonun kullanım alanları;

- Hidrolize bitkisel protein saflaştırılmasında
- Sermaye giderini önlemek için yüksek debi ve düşük karbon dozajına sahip uygulamalarda
- İçme suyunda tat ve koku kontrolü gibi mevsimsel uygulamalarda

Granül aktif karbon boyutları 0,2 ile 5 mm arasında değişen düzensiz şekilli parçacıklardan oluşur (Anonim, 2020b). Granül aktif karbonlar, baz materyalin doğrudan veya bir aglomerasyon aşamasından sonra aktiveleştirilmesiyle yapılır. Sıvı ve gaz gibi farklı uygulamalarda granül aktif karbon kullanılabilir.

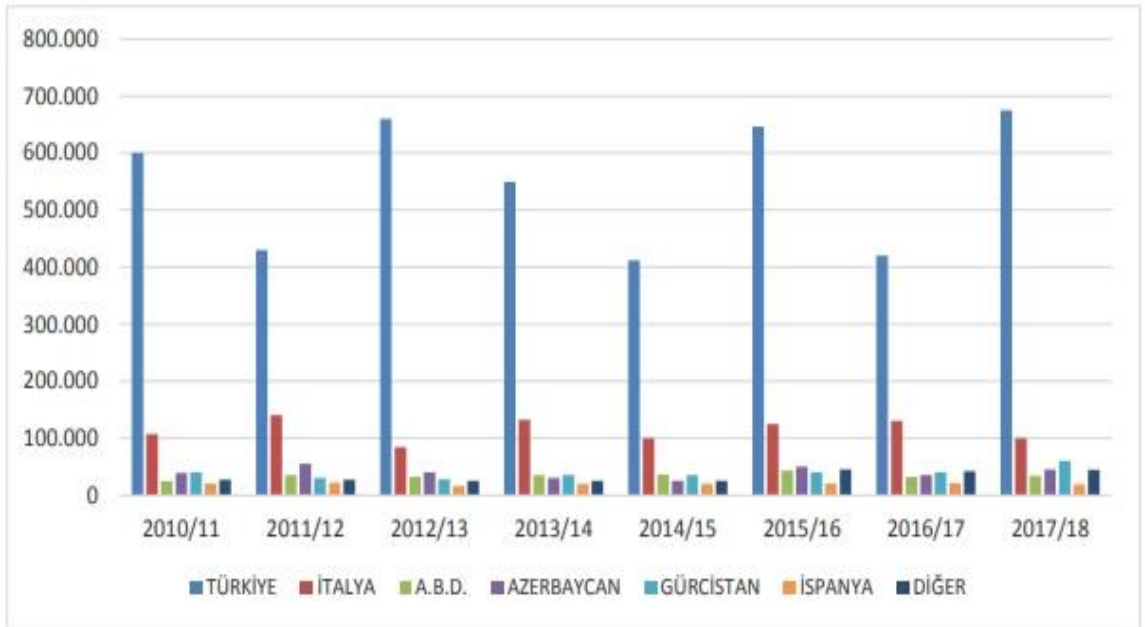
Aktif karbon genel özellikleri bakımından birçok farklı endüstri sektöründe kullanılmaktadır. Koku ve kirliliklerin uzaklaştırılması, sağlık sektörü, gübre olarak kullanımı, su ve atık suyun arıtımı ve enerji depolama uygulamaları aktif karbonların kullanım alanları arasında yer almaktadır. Atık biyokütellerin maliyetinin düşük olmasının yanı sıra şekil 1.1'de belirtildiği gibi atık oranlarının yüksek olması aktif karbon üretiminde atık biyokütle kullanımına zemin hazırlamaktadır.

Atık biyokütle olarak hayvansal, bitkisel ve kentsel atıklar olmak üzere tercih edilebilecek birçok seçenek bulunmaktadır. Şekil 1.1'de ülkemizde 2018 yılına ait atık biyokütle oranları detaylı olarak verilmektedir.



Şekil 1.1. 2018 yılı biyokütle atık miktarı (Aralık 2019)

Şekil 1.2 incelendiğinde Türkiye'nin diğer ülkelere oranla fındık üretiminde açık ara farkla zirvede yer aldığı görülmektedir. Fındık üretiminin bu kadar yüksek olması hammaddenin kullanıldıktan sonra arta kalan atık miktarının önemli miktarda olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 1.2. Ülkelerin fındık üretimi 2018 (ton) (TCTB, 2017)

2010-2011 yılı ele alındığında ülkemizde ortalama fındık üretim oranının diğer ülkelerin toplamından 3 katı kadar fazla olduğu görülmektedir. 2017-2018 yılına gelindiğinde ise bu fark biraz daha artmıştır.

2001-2017 yılları arasında Türkiye’de üretilen fındık miktarları Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Yıllara oranla Türkiye’de fındık üretimi (TCTB, 2017)

Yıllar	Üretim Alanı (Ha)	Üretim (Ton)	Verim (Ka/Da)
2001	555.000	625.000	113
2002	560.000	600.000	107
2003	600.000	480.000	80
2004	650.000	350.000	54
2005	655.000	530.000	81
2006	666.226	661.000	99
2007	663.817	530.000	80
2008	663.192	800.791	121
2009	642.867	500.000	78
2010	667.865	600.000	90
2011	696.964	430.000	62
2012	701.407	660.000	94
2013	702.144	549.000	78
2014	701.141	412.000	59
2015	702.627	646.000	92
2016	705.445	420.000	60
2017	706.667	675.000	96

Tablo 1.1’de belirtildiği üzere 2001 yılında Türkiye’de 555.000 hektar alan üzerinden 625.000 ton fındık üretimi sağlanmıştır. 2017 yılı ile bir kıyaslama yapıldığında geçen 16 yıl içinde fındık üretimi için 706.667 hektar alan kullanılırken üretim ise 675.000 tona ulaşmıştır. Tablo 1.1 tümüyle incelendiğinde, 2001 yılından 2017 yılına gelene kadar üretim alanlarında %27’lik artış görülürken yıllık fındık üretiminde ise %8’lik bir artış olduğu görülmektedir. Tablo 1.1 her ne kadar fındık üretimini gösterse de atık olarak ortaya çıkan fındık kabuğunun da yüksek miktarlarda olduğu düşünülmektedir. Fındık kabukları genellikle ülkemizin kuzey kesimlerinde simit ve pide fırınlarında yakma amaçlı veya çabuk tutuşma özelliği sayesinde soba vs. tutuşturmak için kullanılmaktadır. Bu kullanım şekli fındık kabuğunun etkin bir şekilde değerlendirilmediğini düşündürmektedir. 2013 yılında yayınlanan bir haberde fındık kabuğunun yıllık atık miktarının 130.000 ton olduğu belirtilmektedir (Anonim, 2013). 2017 yılında genel bir hesaplama yapıldığında bu oran 160.000 ton civarına yaklaşmıştır. Aktif karbon üretiminde biyokütle kullanımının artması, atık oranının yüksek olduğu fındık kabuğunun da daha etkin bir şekilde kullanılmasının önünü açacaktır.

Bu çalışmanın temel amacı fındık kabuklarından aktif karbon üretimi sağlamak ve enerji depolama alanında uygulanabilirliğini incelemektir. Fındık kabuğundan üretilmiş olan pirolitik karbon ve fındık kabuğunun kendisine KOH eklenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen aktif karbonlar yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenebilmesi için Azot Fizisorpsiyonu, kimyasal yapısının belirlenebilmesi için Raman Spektroskopisi ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif maddesi olarak kullanılabilirliğini incelemek üzere elektrokimyasal analizler (CV, GCD, EIS) gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Aktif Karbon Özellikleri

Aktif karbon geniş yüzey alanı ve etkin gözenek yapısına sahip yapısal olarak formül edilemeyen ve kimyasal analiz ile karakterize edileme durumu olmayan ayrıca karbon içeriği yüksek adsorplayıcı bir maddedir (Marsh, 2002). En genel tanımı ile yüksek oranda karbon, çok daha düşük oranlarda oksijen ve hidrojen ihtiva eden karbon temelli bir malzemedir. Aktif karbonun kimyasal yapısı yine hammaddeye göre değişiklik göstermekle birlikte hem sp^2 hem de sp^3 hibrit yapısında karbon atomlarından oluşmaktadır. Başka bir ifade ile aktif karbon yapısında hem aromatik hem de alifatik yapılara rastlanmaktadır. Fiziksel özellikleri bakımından ise aktif karbonların genellikle yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmaları beklenir. Ayrıca, hammadde ve üretim tekniğine bağlı olarak değişen kimyasal yapısı ile ıslanabilirlik ve gözeneklilik gibi fiziksel özelliklerde de geniş bir aralıkta değişebilmektedir.

Aktif karbonun iç yüzeyi genellikle BET yüzeyi alanı olan (m^2/g) ile ifade edilmektedir (Farajı, 2014). Azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözenek ölçümü yapılmaktadır. Azot adsorpsiyon yöntemiyle ölçülen yüzey alanları kullanılan aktive edici, karbonizasyon işlem süresi ve bekleme zamanı gibi çeşitli etkenlere bağlı olarak değişmektedir

Aktif karbon, yüksek gözenekliliğe sahip içyapısı, kolay sentezlenebilir olması, diğer karbon yapılara (nanotüp, fulleren, grafen, vb.) göre ekonomik olması gibi avantajları nedeni ile birçok uygulama alanında tercih edilmektedir (Chen ve ark. 2002 , Savova ve ark. 2001). Bu avantajları ile birlikte, aktif karbonların özelliklerinin sentez tekniğine bağlı olarak kontrol edilebilmesi nedeni ile günümüzde aktif karbonların sentezi ve istenilen özelliklere göre modifiye edilmesini hedefleyen çalışmaların sayısı hızla artmaktadır. Aktif karbonun direkt ya da dolaylı olarak yer aldığı endüstriyel uygulamaların hemen hemen tümünde en göze çarpan özelliği gözenekli yapısı ve buna bağlı olarak yüzey alanıdır.

Gözenek boyutuna bağlı olarak yapılan gözeneklilik sınıflandırılması aşağıda gösterildiği şekilde kategorize edilir.

- Mikro gözenekler (gözenek çapı= <2 nm)
- Mezoporlar (gözenek çapı = $2-50$ nm)
- Makro gözenekler (gözenek çapı $\Rightarrow 50$ nm) (Schröder, 2007)

Mezo ve makro gözenekler arasındaki fark, yarık biçimli bir gözeneğin duvarları ile silindirik bir gözeneğin yarıçapı arasındaki mesafeyi temsil eden açıklıkların genişliğine dayanmaktadır (Schröder, 2007).

2.2 Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbonlar, kimyasal yapısı, gözenekli yapısı ve ilginç yüzey özellikleri sayesinde enerji depolama sistemleri, egzoz gazlarındaki tehlikeli bileşenlerin uzaklaştırılması, içme suyu ve atık suyun arındırılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Yumak 2016).

Aktif karbon kullanım alanları arasında ilk sırada atık suların adsorbanı yer almaktadır. Artan dünya nüfusu ile birlikte mevcut su kaynakları her geçen gün hızlıca tükenmeye ve kirlenmeye devam etmektedir. Bu kirlenme önemli bir tehdit oluşturmakta ve yaşamın devamı için bu alanda çalışmaların hızlanmasına yol açmaktadır. Gözenekli yapısı sayesinde aktif karbonlar, suda bulunan zararlı bileşikler veya iyonları gözeneklerinde hapsederek etkin bir temizleme imkânı sunar. Literatürde bu alanda yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

2002 yılında Monser ve Adhoum tarafından yapılan bir çalışmada ticari aktif karbonların atık sulardan toksik ve zararlı maddelerinin giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Atık sularda farklı oranlarda bulunan çinko (Zn), siyanür (CN) ve bakır (Cu) gibi toksik maddeler tespit edilmiştir. Belirli oranlarda aktif karbon ve atık su karıştırılarak adsorpsiyon çalışması sonuçlandırılmıştır. Ticari aktif karbonun Cu (bakır) adsorplama kapasitesinin, Zn'den 4 kat, Cr'dan ise yaklaşık 6 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu nedenle aktif karbonun atık sulardan ağır metallerin giderimi için etkin bir adsorban olduğu bildirilmektedir (Monser ve Adhoum 2002).

Cıva atık sular içinde yer alan ve zehirlenme gibi sonuçlara yol açabilecek önemli bir kirliliktir. Mohav ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları çalışmada suda bulunan cıvanın adsorpsiyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla gübreden aktif karbon üretimi yapılarak atık suyun kullanılabilir bir hale gelmesi için çalışma yapılmıştır. Kütle aktarım katsayısı, etkin difüzyon katsayısı, aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entalpisi gibi çeşitli parametreler değerlendirilmiştir. Gübreden üretilen aktif karbon ile cıva adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde sağlandığı belirtilmektedir (Freeland, 2000).

Üretim ve sanayileşmenin düzgün bir şekilde sağlanamaması suların kirlenmesine yol açan etkenlerden biridir. Kadirvelu ve arkadaşları 2001 yılında bu sorunun üzerine giderek hindistan cevizi kabuklarından ürettikleri aktif karbon ile suda bulunan kirliliğin giderimi

üzerine çalışma başlatmıştır. Yapılan analizler sonrasında Hindistan cevizi kabuklarından üretilmiş olan aktif karbonun suda bulunan kimyasalları başarılı bir şekilde adsorbe ettiği kanıtlanmıştır (Kadirvelu ve ark. 2001).

Çimento, fotoğrafçılık ve boya sektöründe kullanılan malzemelerin suya karışması, kullanılabilir suyun kirlenmesi gibi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Kobya 2004 yılında fındık kabuğundan aktif karbon üreterek sulardaki bu zararlı bileşenlerin giderilmesini hedefleyen bir çalışma yapmıştır. Çalışmalar sonrasında fındık kabuğundan elde ettiği aktif karbonun suda başarılı bir şekilde adsorban rolü oynadığı kanıtlanmıştır (Kobya, 2004).

Aktif karbon kullanım alanları bakımından sağlık alanını da kapsamaktadır. Ronzi ve arkadaşları tarafından 2012 yılında aktif karbondan üretilmiş filtreli yüz maskesi pilot olarak denenmiştir. Bazı cerrahi operasyonlar sırasında kullanılan aletler her ne kadar gelişmiş olsa da duman gibi dış etkenler oluşabilmektedir. Görüş açısının bozulmasının yanı sıra oluşan koku astım, baş ağrısı ve bulantı gibi sorunlara yol açmaktadır. Yapılan çalışmalar doğrultusunda aktif karbondan yapılmış olan yüz maskesinin oluşan dumanı içine çektiği ve absorban olarak kullanılabilmesi belirtilmektedir (Rozzi ve ark. 2012).

Enerjiye olan talebin her geçen gün artması yeni çalışmaların önünü açmaktadır. Hedef her ne kadar enerjinin verimli bir şekilde kullanılması olsa da başka bir boyut olan ekonomi kısmı da önemlidir. Böylelikle atık biyokütleden üretilen aktif karbonun enerji sektöründe kullanılması da hız kazanmaktadır. Enerji alanında temel yapıtaşlarından biri haline gelen süperkapasitör üretimi için aktif karbon kullanılarak birçok çalışma yapıldığı literatürlerde yer almaktadır.

2007 yılında yapılan bir çalışmada Subramanian ve arkadaşları muz liflerinden aktif karbon üretimini gerçekleştirerek bu aktif karbonu süperkapasitör üretiminde kullanılmışlardır. Muz liflerine piroliz işlemi sonrasında KOH ve $ZnCl_2$ eklenerek aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj – deşarj, CV ve empedans ile aktif karbonların elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Analizler sonrasında en iyi sonuç $ZnCl_2$ ile 500 mA/g'lık akım yoğunluğunda 500 döngü sonrasında 74 F/g bulunmuştur. Böylelikle muz liflerinden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilmiş olan aktif karbonun süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilmesi belirtilmektedir (Subramanian ve ark. 2007).

Aktif karbondan elde edilmiş olan başka bir süperkapasitör uygulamasında ise zeytin çekirdeği tercih edilmiştir. Redonda ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılmış olan çalışmada ilk olarak üç ayrı sıcaklık altında zeytin çekirdeklerinden aktif karbon üretimi yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar ile süper kapasitörün kapasitans analizleri yapılmıştır. Farklı sıcaklık aralığında yapılan deneylerde en iyi sonucun 800°C’de olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık hacimsel kapasitans değeri ise 140 F/cm olarak bulunmuştur (Redondo ve ark. 2015). Elde edilen veriler neticesinde zeytin çekirdeğinden üretilmiş olan aktif karbonun süperkapasitör uygulamaları için iyi bir sonuç verdiği belirtilmektedir.

Literatürde farklı biyokütlelerden aktif karbon üretimi yapılarak enerji depolama uygulamalarında kullanılabilirliği incelenmiş birçok çalışma bulunmaktadır. Tablo 2.1’de bu çalışmaların bazılarına ait kullanılan biyokütle, elde edilen yüzey alanı ve spesifik kapasitans değerlerine ait bilgiler verilmektedir.

Tablo 2.1. Farklı biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonlar ve spesifik kapasitans değerleri

Biyokütle	Aktivasyon Aracı	SBET	C_{spes} (F/g)	Uygulanan Akım ve Elektrot Sistemi	Referans
Turuncu Deri	ZnCl ₂	1338,93	108.1	1 mA/cm ² (ikili)	(Ahmed ve ark. 2018)
Pirinç Samanı	KOH	317,60	255	0,5 A/g (üçlü)	(Horax ve ark. 2017)
Kamış Samanı	KOH	2387	355	1 A/g (üçlü)	(Dai ve ark. 2017)
Biokömür	KOH	1317	245	1 A/g (üçlü)	(Dehkhoda ve ark. 2016)
Borusus Flabellifer Çiçeği	H ₃ PO ₄	633,43	238,2	1 A/g (üçlü)	(Sivachidambaram ve ark. 2017)
Atık Çay	K ₂ CO ₃	1125	203	1,5 mA/cm ² (ikili)	(Inal ve ark. 2015)

Fıstık Kabuğu	NaOH	826	289,9	0,2 A/g (üçlü)	(Sarkar, 2015)
Portakal Kabuğu	H ₃ PO ₄	2209,7	240	0,5 A/g (ikili)	(Wei ve ark. 2019)

Aynı elektrot sistemi ve aynı akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş olan çalışmalar incelendiğinde spesifik kapasitans değerinde BET yüzey alanının doğrudan etkili olduğu görülmektedir. Tablo 2.1’de verilen BET yüzey alanı değerlerinde artış oldukça elde edilen kapasitans değerinde de artış olmaktadır. Sivachidambaram, Dekhoda ve Dai’ye ait olan farklı yıllarda yapılmış olan çalışmalar bunu kanıtlar niteliktedir.

2.3 Biyokütle

Biyokütle, ana bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen ve azot olan hidrokarbon maddelerdir (Özyurt, 2006). Biyokütle hakkında daha detaylı bir açıklama yapmak gerekirse biyokütle, 100 yıllık bir süreçten daha kısa sürede yenilenebilen, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri dahil olmak üzere kentsel atıklar, kara ve suda yetişen bitkiler gibi organik maddeler olarak da açıklanabilir (Kar, 2018). Biyokütlenin birçok özelliği bulunmaktadır. Başta tükenmeyen bir kaynak olması, her yerde yetiştirilme imkanının olması, özellikle kırsal alanlarda sosyoekonomik gelişmelere katkıda bulunması nedeni ile önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle kullanımının giderek hız kazanmasının başlıca nedenleri arasında petrol, doğalgaz ve kömür gibi kaynakların her geçen gün tükenmekte olmasıdır (Çağal, 2009).

Biyokütleden enerji elde edilmesi; kaynağın türüne, miktarına, kimyasal bileşimine, enerji içeriğine, dönüştürülecek enerji türüne, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir (Mckendry, 2002). Türkiye biyokütle açısından son derece zengin kaynaklara sahiptir. Biyokütle atık potansiyelinin elde edilen veriler doğrultusunda 8,6 milyon ton civarında olduğu, petrol (MTEP) ve üretilebilme olanağı bulunan biyogaz miktarının 1,5-2 (MTEP) olduğu tahmin edilmektedir (Anonim, 2020c). Tablo 2.2’de Türkiye’de kullanılabilir bitkisel atık biyokütle oranları detaylı olarak verilmektedir. Toplam bitkisel atık biyokütle miktarının 15 milyon tonun üzerinde olması rakamsal olarak önemli miktarda atık potansiyelinin oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 2.2. Kullanılabilir bitkisel atık miktarı (Anonim, 2018)

TÜRKİYE TOPLAMI	Toplam Kullanılabilir Atık Miktarı (ton)	Toplam Isıl Değer
Tarla Ürünleri	11.766.995	228,4 PJ
Bahçe Ürünleri	3.569.040	74,8 PJ
TOPLAM	15.336.035	303,2 PJ

Biyokütle kaynakları arasında odunsu ve otsu türler, odun atıkları, küspe, tarımsal ve endüstriyel atıklar, atık kâğıt, belediye katı atıkları, talaş, çimen, gıda işlemlerinden kaynaklanan atıklar, hayvan atıkları, su bitkileri, algler vs. yer almaktadır (Yaman, 2004). Şekil 2.1’de biyokütle kaynaklı atıklara ait görsel verilmektedir.

2.3.1 Biyokütle Çeşitleri

- Bitkisel biyokütle tabanlı kaynaklar
 - Yağlı tohumlu bitkiler (kanola, ayçiçek, vb.)
 - Şeker ve nişasta bitkileri (patates, buğday, mısır, vb.)
 - Elyaf bitkileri (keten, kenevir vb.)
 - Protein bitkileri (fasulye, bezelye vb.)
 - Bitkisel ve tarımsal faaliyetler sonrası oluşan atıklar (dal, sap, saman vb.)
- Orman ve orman ürünleri kaynaklı biyoküteller
 - Odun ve orman atıkları
- Hayvansal biyokütle kaynakları
 - Sığır, tavuk ve koyun gibi hayvanların dışkıları
 - Mezbahane atıkları
 - İşlenen hayvan ürünleri sonrası ortaya çıkan atıklar
- Şehir atıkları ve endüstriyel atıklardan oluşan biyokütle kaynakları

- Kanalizasyon ve dibinde oluşan çamurlar
- Gıda, sanayi ve kâğıt atıkları
- Endüstriyel ve evsel atıklar
- Belediye ve gelişmiş sanayi tesisi atıkları



Şekil 2.1. Atık biyokütle çeşitleri

2.4 Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi

Petrol kökenli zift ve kömür, ticari aktif karbon üretimi için en yaygın çıkış maddesi olmakla birlikte, fosil yakıtların azalan mevcudiyeti, artan küresel enerji talebi ve fosil yakıt yanmasının çevresel etkilerine dair artan farkındalık, aktif karbonların fındıkkabuğu, odun, nişasta, sakaroz, selüloz, mısır tanesi, muz kabuğu, kahve tozu, şeker kamışı küspesi gibi sürdürülebilir ve yenilebilir kaynaklardan üretilmesine yol açmıştır (Schröder ve ark 2007).

Böylelikle biyokütle atıkları, enerjinin ve değerli malzemelerin geri kazanımı için muazzam bir potansiyele sahiptir. Biyokütle atıklarının işlenmesi ve tarımsal faaliyetlerden

arta kalan atıkların aktif karbon üretiminde kullanılabilir olması önemli avantajlar sunmaktadır (Williams ve Reed 2006).

Tarımsal yan ürünlerden türetilen biyokütlenin, özellikle düşük bir fiyata ulaşılabilir olması nedeniyle aktif karbon üretimi için ümit verici bir hammadde türü olduğu kanıtlanmıştır (Mohamad ve ark. 2013).

Her kentin en önemli sorunlarından biri çevresel atıkların hedeflenen miktarda geri dönüşümünün sağlanamıyor olmasıdır. Ayrıca atıklar doğaya bilinçsiz bir şekilde bırakılırken koku ve çevreye yaymış olduğu diğer olumsuzluklar insan sağlığı açısından önemli tehditler oluşturmaktadır. 2000 yılında Nagano ve çalışma arkadaşları tarafından çevresel atıklardan aktif karbon üretimi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Çöp ve yanıcı maddelerin yanı sıra doğada kaybolması uzun yıllar alan plastik şişeler de atıkların arasına dahil edilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında yapılan analizlerle hem doğaya zararı olan atıklar ortadan kaldırılmıştır hem de verimli bir şekilde kullanma olasılığı bulunan aktif karbonun üretimi yapılmıştır (Nagano ve ark. 2000).

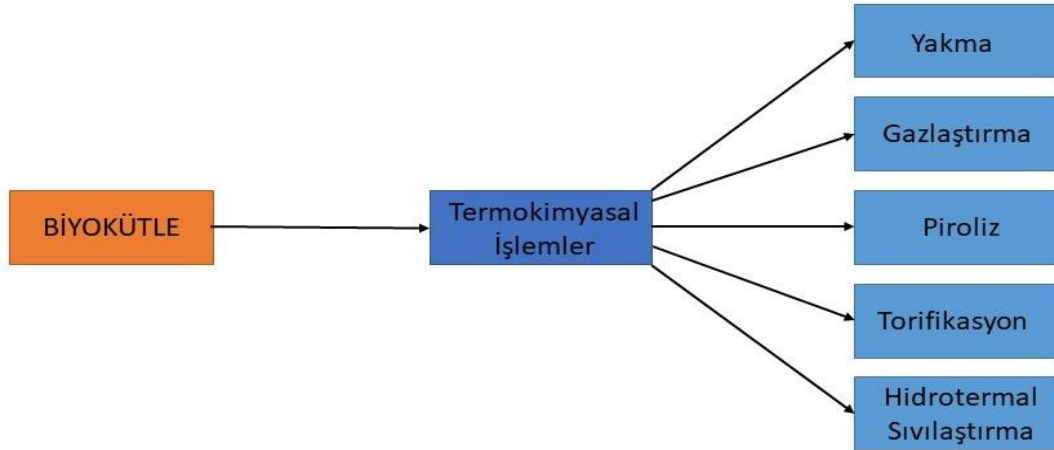
2.4.1 Biyokimyasal Biyokütle Dönüşümü

Biyokimyasal biyokütle dönüşüm prosesinde havasız ortamda mikroorganizmalar yardımıyla tepkimeler suretiyle parçalanmasıyla çeşitli yakıtlar üretilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm teknolojileri ile elde edilen en önemli yakıtlar, biyogaz, etanol ve hidrojenidir (Anonim, 1994).

Biyogaz, sığır gübresi, bitkisel atıklar, koyun ve kümes hayvanları dışkıları, belediye katı atıkları ve endüstriyel su atıkları gibi biyolojik atıkların sindirilmesiyle üretilmektedir (Kapdi ve ark. 2005). Biyogaz oluşumunda yaş biyokütle mikrobiyolojik bakteri faaliyetleri ile parçalanır, oksijensiz ortamda biyokimyasal fermantasyon gerçekleşmektedir. Biyogaz üretimi başlıca üç aşamadan meydana gelmektedir. Sıvılaşma aşaması, asetojen aşaması ve metanojenesis ile birlikte çoğunluğu metan ve karbondioksitten oluşan gaz ürünler oluşmaktadır (Akgül ve Üçgül 2010).

Biyometanol biyokütle dönüşümü ise kullanılacak olan biyokütlenin içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa enerji kaynağı olan alkol üretimi için kullanılmaktadır (Akgül ve Üçgül 2010).

2.4.2 Termokimyasal Biyokütle Dönüşümü



Şekil 2.2. Termokimyasal dönüşüm işlemleri

Termokimyasal dönüşüm gazlaştırma, yakma, torifikasyon, piroliz ve hidrotermal sıvılaşmaya ayrılmaktadır. Şekil 2.2’de temel termokimyasal işlem basamakları verilmektedir. Piroliz ve hidrotermal sıvılaştırma benzer süreçlerden oluşmaktadır. Her iki termokimyasal süreçte de biyokütle sıvı ürünlere dönüşmektedir. Sıvılaştırma prosesinde biyokütlenin kurutulması gerekmez. Piroliz prosesinde ise kurutma işlemi gereklidir (Özay ve ark. 2020). Hidrotermal sıvılaştırma durumunda ham madde makro-molekül bileşikleri, uygun bir katalizör varlığında ya da katalizörsüz olarak (Durak, 2019) küçük molekül parçacıklarına ayrışır. Pirolizde ise bir katalizör ile parçalanamayan maddeler gaz fazındaki homojen reaksiyonlar yoluyla yağlı bileşiklere dönüşmektedir (Yang ve ark. 2000).

Piroliz, biyokütle malzemelerinin termokimyasal dönüşümünde ilk adımdır. Boyut ve ısıtma hızı gibi faktörlere bağlı olmasının yanı sıra çok karmaşıktır (Snook ve ark. 2011). Bunun nedeni piroliz işlemi sırasında belirli sıcaklık aralıklarında farklı işlemlerin gerçekleşiyor olmasıdır. Mutlak kuruma, karbonlaşma, piroliz yağı ve katrana dönüşmesi gibi farklı işlem basamakları bulunmaktadır. Isıtma hızına ve katı kalma süresine bağlı olarak piroliz işlemi üç farklı şekilde uygulanabilmektedir. Yavaş (konvansiyonel) piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz işlem seçenekleridir. Karbonizasyon olarak adlandırılan yavaş piroliz yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Bekleme süresi (saatlerden günlere kadar), nispeten düşük sıcaklık (300 – 700°C) ve geniş bir partikül büyüklüğü aralığı (5 – 50 mm) verimleri maksimum düzeye çıkarmak için yeterli zamana sahip çok düşük bir sıcaklık altında ilerlemektedir (Yang ve ark. 2000).

Hızlı piroliz biyokütlenin oksijen yokluğunda hızla ısıtıldığı yüksek sıcaklıktaki bir işlemdir. Ürünlerin dağılımı ısıtma oranına, kalma süresine, çevresindeki atmosfere ve sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta hızlı piroliz, akışkan yataklı reaktörlerde gazlaştırma da ilk adım olarak gerçekleşmektedir (Kan ve ark. 2016, Bridgwater ve ark. 2000).

Flaş piroliz işlemi 10 kat daha fazla yüksek ısıtma oranları ile karakterize edilir ve daha kısa bekleme süresi bulunmaktadır. Ayrıca yüksek biyo-yağ verimleri ile sonuçlanmaktadır (Kan ve ark. 2016).

2.4.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon karbonlu hammaddenin 400°C ile 850°C arasındaki bir sıcaklıkta karbonlaştırılmasından ve elde edilen karbon kömürünün (CO₂, su buharı, hava) gibi oksitleyici gazlar veya bu gazların bir karışımında kullanılmasıyla yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli bir yapıya dönüştürülmesidir (Abioye ve Ani 2015).

Kimyasal aktivasyon işleminde üretimi yapılmış olan aktif karbon KOH, H₃PO₄ veya ZnCl₂ gibi aktive edici maddeler ile karıştırılmaktadır. Bu işlem ile elde edilmiş olan aktif karbonun daha geniş yüzey alanına çıkartılması sağlanmaktadır. Kimyasal aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyonun eş zamanlı olarak ve genellikle 300 – 950°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Böylece pirolitik ayrışmayı etkileyen gözenek yapısının yanı sıra artan karbon verimi ile sonuçlanan bir prosestir (Abioye ve Ani 2015).

2.5 Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Biyokütlelerden elde edilmiş olan tüm aktif karbonlar yapısal olarak birbirinden farklılık göstermektedir. Bu hususta biyokütle tipi, bekleme süresi, sıcaklık artış hızı ve maksimum sıcaklık gibi faktörler etkili olmaktadır. Üretimi yapılmış olan aktif karbonlar hakkında daha fazla bilgi sahibi olabilmek için karakterizasyonları yapılmaktadır. BET yüzey alanı, mikro-mezogözenek alanları, gözenek dağılımları, gözenek hacimleri, TGA-DTA analizleri, SEM analizleri ve XRD analizleri aktif karbonların karakterizasyon aşamalarıdır.

2.5.1 Yüzey Alanı

Mikro, makro ve mezo gözenek hacmine sahip ve spesifik yüzeye göre sorpsiyon izotermelerini analiz etmek için oluşturulan Brunauer – Emmett – Teller (BET) teorisidir (Scherdel ve ark. 2010).

Aktif karbonların BET analizi ile;

- BET yüzey alanı
- Langmuir yüzey alanı
- İç ve dış yüzey alanları
- Gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim)
- Gözenek çapı
- İzoterm tipi
- Gözenek boyut dağılımı gibi yüzey özellikleri belirlenebilmektedir (Yaslı, 2019).

2.5.2 Yüzey Morfolojisi

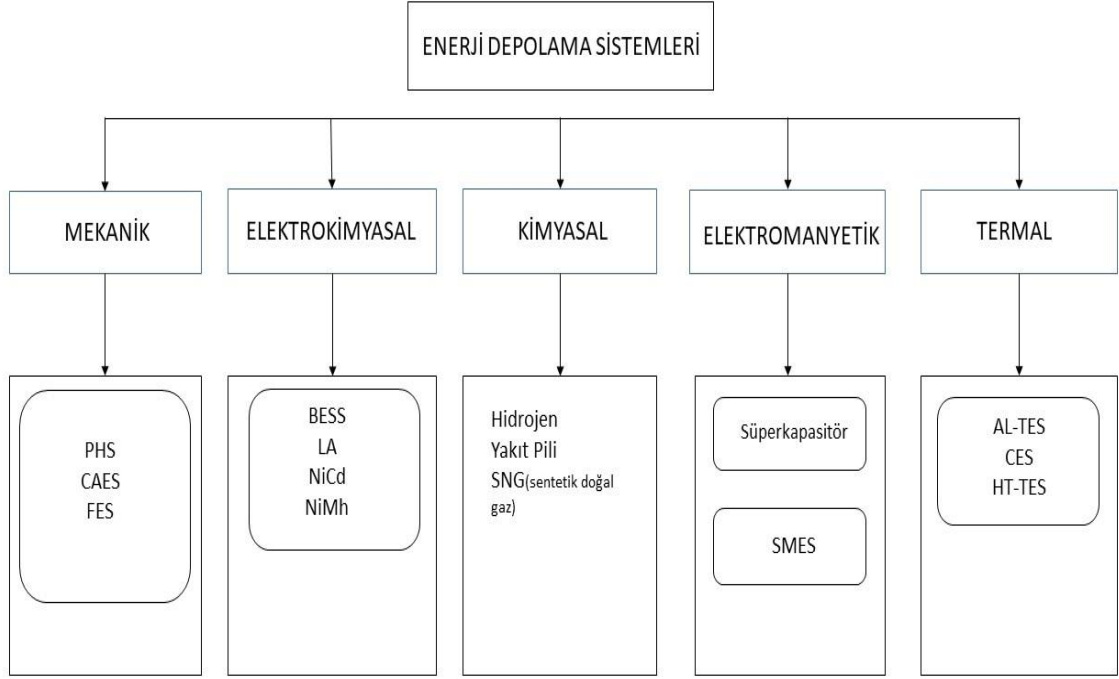
İnsan gözünün ince ayrıntıları görebilme oranı sınırlıdır. Daha küçük ayrıntıların görüntülenebilmesi için optik cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı elektron Mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektrot demetinin malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. Yüzeylerin fiziksel morfolojisini gözlemlemek için SEM tekniği kullanılmaktadır (Deng ve ark. 2010).

2.5.3 Kimyasal Yapısı

Raman analizi (Raman Saçılması) 1928 yılında Dr. Chandrasekhara Venkata Raman tarafından Hindistan’da keşfedilmiştir (Yılmaz, 2014). Raman spektroskopisi, molekülün titreşim spektrumunu incelemektedir. Işık kaynağıyla taşınan ve molekül üzerinden saçılan ışığın yaptığı elastik olmayan saçılmaları inceleyen spektroskopik bir metottur. Işık kaynağı olarak daha çok lazer kaynağı tercih edildiğinden dolayı bu yöntem ‘Lazer Raman Spektroskopisi’ adını almaktadır (Öztürk, 2015).

2.6 Enerji Depolama Sistemleri

Günlük hayatımızda ısıtma ve soğutma başta olmak üzere ulaşım, aydınlatma ve yaşamı etkileyen birçok noktada enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Var olan enerjinin verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayan ise enerji depolama sistemleridir. Şekil 2.3’de enerji depolama sistemlerinin çeşitleri ve alt basamakları detaylı olarak verilmektedir.



Şekil 2.3. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması

Mekaniksel enerji depolama sistemleri

- Hazneli pompalı sistemler (PHS)
- Sıkıştırılmış hava ile enerji depolama (CAES)
- Volanlar (FES) olmak üzere üç farklı gruba ayrılmaktadır.

Elektromanyetik enerji depolama sistemleri güç kalitesinin iyileştirilmesinin yanı sıra günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahip olan elektrikli araçlarda da kullanılmaktadır.

Enerji depolama sistemlerinin önemli bir basamağı olan termal (ısı) enerji depolama sistemi ise enerji kullanımının verimliliğini arttırmak adına önemli bir basamaktır. Termal enerji depolama sistemleri, çeşitli çalışma, sıcaklık seviyeleri, kapasiteler ve kullanılan ısı transfer taşıyıcıları ile karakterize edilir ve spesifik parametrelerle farklılık gösterir (Kenisarin, 2010).

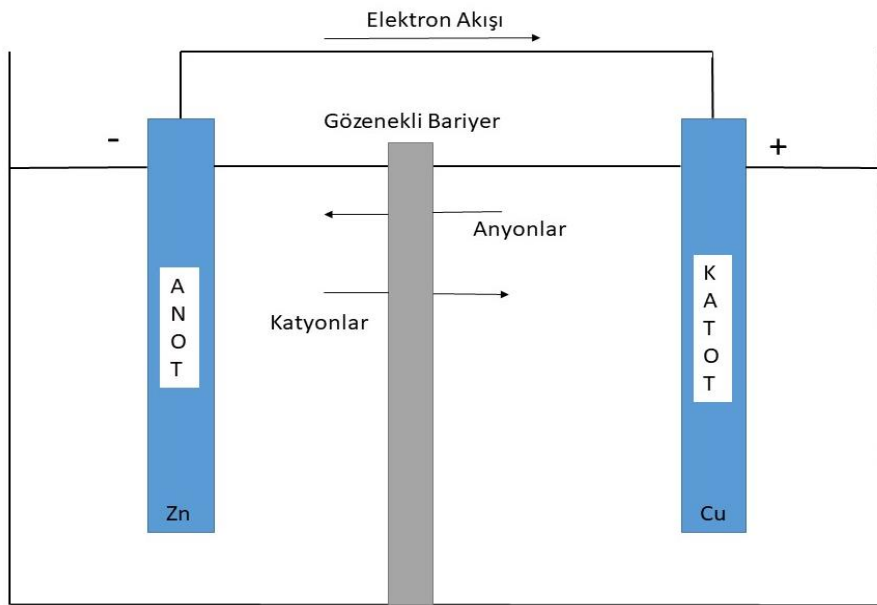
2.5.1 Piller

Talebe göre enerji depolayabilen ve sağlayabilen aynı zamanda entegre sistemlerdeki güç kalitesini ve elektrik şebekesinin yük depolamasını sağlayabilen piller enerji sektöründe büyük rol oynamaktadır (Scrosati ve Garche 2010). Şekil 2.4'te pile ait temel şematik gösterim verilmektedir. Piller boyutları, şarj edilebilirlik özellikleri ve kullanım alanları bakımından farklı kategorilere ayrılmaktadır. Şarj edilebilir yapısı ve yüksek enerji

sunmasından dolayı Lityum iyon piller daha fazla tercih edilmektedir. Modern lityum pillerin kapasitesindeki iyileştirmeler, anot ve katot malzemelerindeki gelişmiş elektronik iletkenler ve iyonik farklılıklar ile mümkün olmaya devam etmektedir (Park ve ark. 2010). Buna göre dünya çapındaki araştırma ve gelişme çabaları, mevcut pil bileşenlerinin enerji, güç, maliyet, güvenilirlik ve kullanım ömrü açısından daha yüksek performansa sahip malzemelerle değiştirilmesine yöneliktir (Scrosati ve Garche 2010).

Bu hedefe ulaşmak adına iki farklı konu üzerinde durulmaktadır:

- Grafit ve lityum kobalt oksidin alternatif, daha yüksek kapasiteli ve daha düşük maliyetli anot-katot malzemeleriyle değiştirilmesi
- Organik karbonat sıvı elektrolit çözeltilerinin daha güvenli ve daha güvenilir elektrolit sistemleri ile değiştirilmesi.



Şekil 2.4. Temel pil hücresinin şematik gösterimi

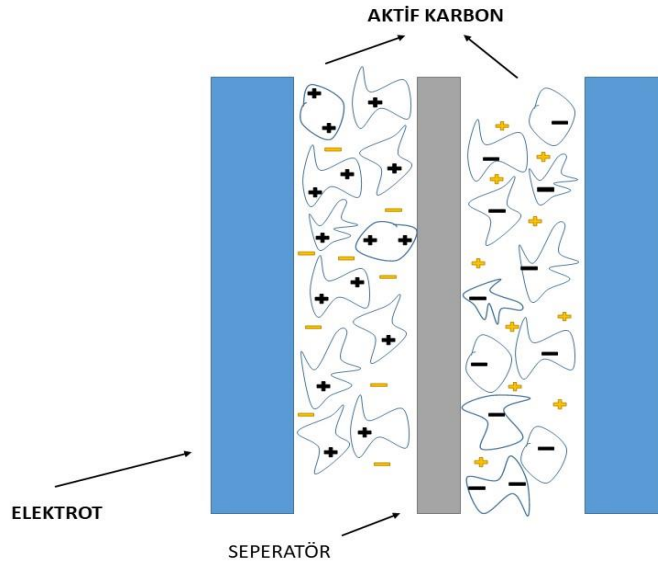
2.5.2 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, özellikle yüksek güç yoğunluğu, uzun ömürleri ile geleneksel kapasitörler (yüksek güç çıkışına sahip), piller veya yakıt hücreleri (yüksek enerji deposuna sahip) arasındaki güç/enerji boşluğu için köprü işlevi görmektedir (Gürgen, 2018). Yüksek enerji ve güç gerektiren uygulamalarda piller ve kapasitörler yetersiz kalmaktadır. Tablo 2.3' de piller, kapasitörler ve süperkapasitörler hakkında yapılan karşılaştırma detaylı olarak verilmektedir.

Süperkapasitörler, elektrot malzemelerinin yüksek kapasitansı nedeniyle, akülerden daha yüksek spesifik güç ve konvansiyonel, dielektrik kapasitörlerden daha yüksek spesifik enerji sağlar. Bu özelliği de hibrit elektrikli ve elektrikli araçlardaki bataryalara paralel çalışan güç depolama cihazları gibi potansiyel uygulamaların önünü açmaktadır (Ryu ve ark. 2002).

Süperkapasitör olarak bilinen elektrokimyasal kapasitörler (EC'ler), elektrot yapısında meydana gelen redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarında enerji depolamadıkları için pillerden farklıdır (Barakat ve ark. 2013).

Aktif karbon kullanılarak üretilmiş olan süperkapasitöre ait temel gösterim şekil 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5. Süperkapasitörün şematik gösterimi

Süperkapasitörler ile kapasitörler arasında önemli farklar bulunmaktadır. Süperkapasitörler daha fazla şarjı depolamak için daha geniş farad (F) aralığına sahiptir. Ayrıca depolama oranları kıyas edildiğinde süperkapasitörler daha fazla enerjiyi depolayabilme özelliğine sahiptir.

Tablo 2.3. Klasik kapasitör, süperkapasitör ve pillerin karşılaştırılması (Hamparyan, 2015)

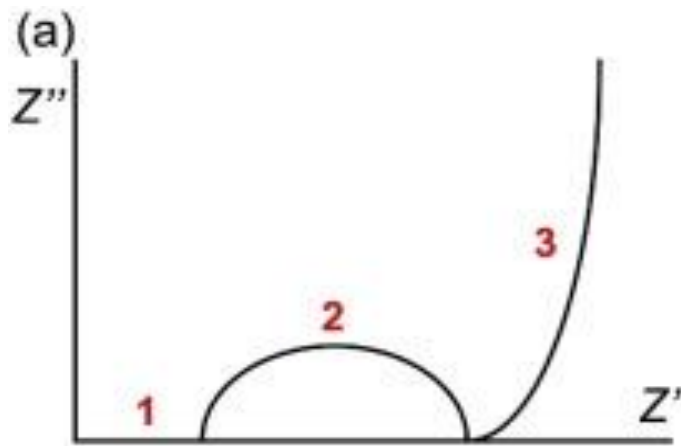
	Klasik Kapasitörler	Süperkapasitörler	Piller
Şarj süresi	$10^{-5} - 10^{-3}$ saniye	1 – 30 saniye	1 – 5 saat
Deşarj süresi	$10^{-6} - 10^{-3}$ saniye	1 – 30 saniye	0.3 – 3 saat
Enerji yoğunluğu(Wh/kg)	<0.1	1 – 10	10 – 100
Güç yoğunluğu	<100000	<10000	<1000
Çevrim ömrü (çevrim)	>500000	>500000	~1000
Şarj/deşarj verimi (%)	~100	85 – 98	70 – 85

2.5.3 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Analiz Teknikleri

Süperkapasitörlerin analiz teknikleri üç farklı aşamada gerçekleşmektedir.

- Elektrokimyasal empedans (EIS)
- Döngüsel Voltametri (CV)
- Galvanostatik (sabit akım) şarj-deşarj (GCD)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) frekansa olan bağımlılığı ve sistemin direnç özellikleri hakkında bilgiler vermektedir.



Şekil 2.6. Elektrokimyasal empedans (EIS) nyquist eğrisi (Özfidan, 2019)

Toplam empedans Nyquist grafiklerinde üç bileşene ayrılmaktadır.

- Elektrolit direnci (en yüksek frekans bölgesinde)
- Elektrot ve dökme çözelti (orta frekans bölgesindeki yarım daire)
- Partikül içi gözeneklerle ilişkili empedans (düşük frekans bölgesinde)

Şekil 2.6'da belirtilmiş olduğu üzere ilk iki terim esas olarak elektrolit çözeltisine bağlıdır. Sonuncusu hem elektrot malzemeleri hem de elektrolitler tarafından kontrol edilir (Yoo ve ark. 2014).

Döngüsel voltametri (CV) çalışma elektrotunun kompozit veya aktif maddelerinde meydana gelen elektrokimyasal olaylarla ilgili kantitatif ve kalitatif verileri döngüsel voltametri değerlendirir (Yıldırım, 2018). Bu teknik, çalışma elektrotuna, referans elektrot sabit potansiyele göre, önceden tanımlanmış iki potansiyel arasında ileri geri doğrusal olarak ilerleyen bir potansiyel uygular.

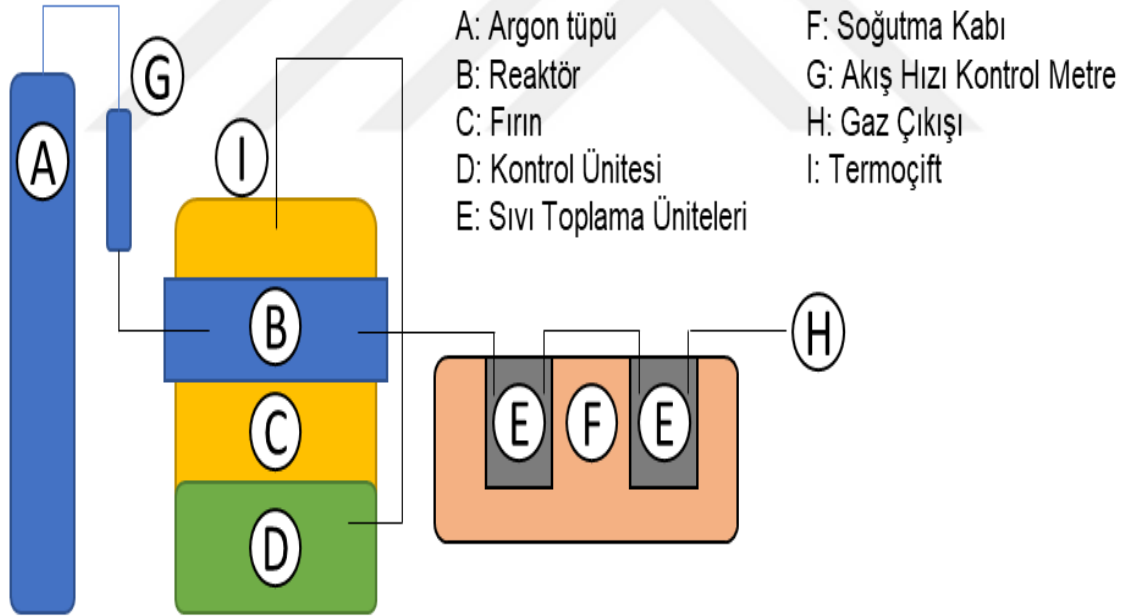
GCD yöntemi kapasitansı ölçmek için kullanılan alternatif bir yöntemdir. GCD tekniği sabit bir akım yoğunluğu (örn. A/g -mA/mg) uygulanır ve zamana göre tepki potansiyelini ölçer. Genel olarak, çalışma elektrotu önceden belirlenmiş bir potansiyele yüklenir ve daha sonra boşaltma işlemi kapasitansı değerlendirmek için izlenir (Yıldırım 2018).

Galvanostatik (sabit akım) şarj – deşarj (GCD) analizi ve CV ölçümleri yapılan analizler sırasında tek başına yeterli kalmamaktadır. Eşdeğer seri direnci oluşturan bileşenler basit dirençlerle ifade edilemediğinden sadece çevrimli voltametri ve galvonastatik şarj – deşarj her bir bileşen için ayrıntılı direnç büyüklükleri hakkında tahminde bulunmak için yeterli değildir. Bunu başarmak için GCD ve CV teknikleri empedans spektroskopisi tekniğiyle birlikte kullanılmaktadır (Balbaş ve Şahin 2015).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

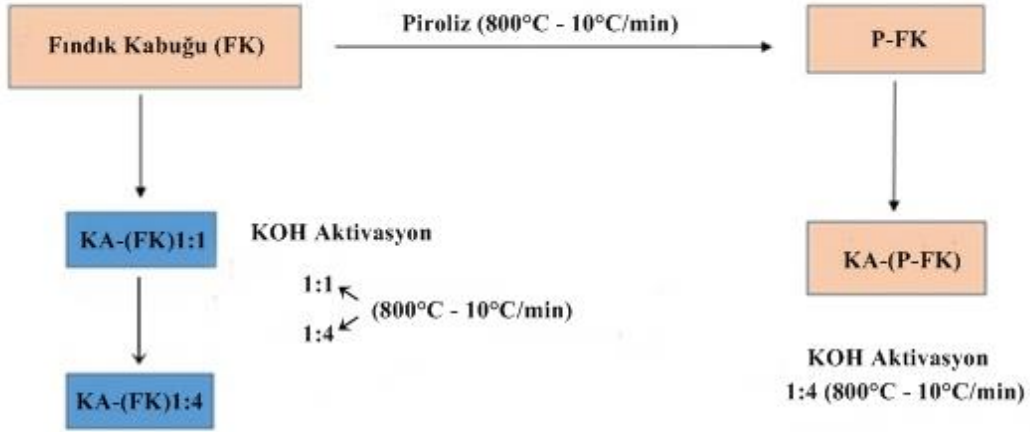
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde örnek biyokütle olarak fındık kabuğu kullanılmıştır. Fındık kabuğu Karadeniz bölgesi Trabzon ilindeki yerel üreticilerden temin edilmiştir. Çeşitli üretimsel kirliliklerden arındırılması için temin edildikten sonra yıkanan fındık kabukları 105°C'ta 48 saat kurutulmuştur. Kuruyan fındık kabukları analitik değirmen kullanılarak ince toz haline getirilmiş ve 400 mesh elekten elenmiştir. Elde edilen fındık kabukları hava geçirmez vidalı kaplarda mümkün olduğunca nemsiz ortamda korunmuştur. Fındık kabuğunun dolaylı ve direkt aktivasyonu için kimyasal aktive edici bileşen olarak Potasyum Hidroksit (KOH) (ISOLAB, CAS No: 1310-58-3) kullanılmıştır. Aktivasyon deneyleri sonrası arta kalan KOH'ın ortamdan uzaklaştırılması için seyreltik Hidroklorik Asit (HCl) (Sigma-Aldrich, CAS No: 7647-01-0) kullanılmıştır. Aktif karbon sentezi ve aktivasyon işlemi için kullanılan özel yapım 950°C'ye kadar çıkabilen, ısıtma hızı kontrollü fırın Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Piroliz ve aktivasyon fırınının şematik gösterimi

Sentezlenen aktif karbonlara ilişkin deneysel detaylar ile verilen deney kodları daha rahat bir karşılaştırma yapılabilmesi için şekil 3.2'de sunulmaktadır.



Şekil 3.2. Piroliz, aktivasyon işlemi ve deney kodları

3.2 Aktif Karbon Sentezi

Hava geçirmez vidalı kaplarda mümkünce nemsiz ortamlarda kurutulan fındık kabukları, bir miktar alınıp tartılarak seramik küvete konulmuştur. Seramik küvet dikkatli bir şekilde alınarak reaktöre konulup fırın içerisine yerleştirilerek bağlantıları sıkı bir şekilde yapılmıştır. Fırını çalıştırmadan önce reaktör içerisindeki O₂'nin süpürülmesi amacıyla 5 dakika boyunca yaklaşık 100 ml/dk hızda argon (Ar) gazı akışı sağlanmıştır. Fırının tüm bağlantıları kontrol edilmiştir. Gaz kaçaşının olmadığı tespit edilmiştir. Fındık kabuğu argon gazı akışı altında (10 ml/dk) Üniterm markalı kül fırınında 10°C/dk bir ısıtma hızında 78 dakikada 800°C sıcaklığa çıkarılmıştır. Fındık kabuğu 800°C sıcaklıkta 60 dakika bekletilmiştir. Fırın sıcaklığının 180°C'ye gelene kadar reaktör fırın içerisinde bekletilmiştir. Fırın sıcaklığının istenilen sıcaklığa geldiğinde reaktör fırından çıkartılarak soğutucu ünitesine alınmıştır. Reaktör içerisindeki fındık kabuğu karbonizasyonu (numune) seramik küvetten alınarak tartımı yapılmıştır. Karbon verimleri (%) aşağıdaki (3.1) denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Karbon verimi (\%)} = \frac{m_{ac}}{m_{\text{fındık kabuğu}}} * 100 \quad (3.1)$$

Burada; m_{ac} ve $m_{\text{fındık kabuğu}}$ sırasıyla aktif karbon ve kuru fındık kabuğu g miktarıdır. Verim hesaplandıktan sonra numune hava geçirmez cam tüplere konulmuştur.

Karbonizasyon sonrası elde edilen numune, karıştırma işlemi için KOH (1:4) oranda 50 ml su eklenerek KA-(P-FK) çözeltisi hazırlanarak 8 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası çözelti 105°C sıcaklıkta etüvde 24 saat

kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminin ardından KA-(P-FK) numunesi alınarak fındık kabuğunun pirolizinde kullanılan şartlar dahilinde aktivasyon işlemi yapılmıştır. Aktivasyon sonucu alınan KA-(P-FK) tartım sonucu alınıp, yukarıda verilen % verim formülü kullanılarak verim hesabı yapılmıştır.

Fındık kabuğunun kendisi aktive edici bileşik olan KOH ile aktivasyon aşaması için hazırlanmıştır. Sırasıyla; KA-(FK) 1:1 ve 1:4 oranlarında 50 ml su eklenerek çözeltiler oluşturulmuştur. Hazırlanan çözeltiler 6 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası çözeltiler 105°C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminin ardından KA-(FK) 1:1 ve 1:4 numuneleri ayrı ayrı alınarak fındık kabuğunun pirolizinde kullanılan şartlar dahilinde aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Aktivasyon sonrasında numunelerin tartımları alınarak verim hesaplamaları yapılmıştır. KOH yapılan aktivasyon deneylerinde numunelerde kalan KOH'in uzaklaştırılması amacıyla 1 M HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında (25°C) KA-(P-FK) 1:4 numunesi beher içerisinde 50 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Numunenin pH metre ile ilk pH değeri belirlenmiştir. KA-(P-FK) çözeltisinin pH stabil olana ve yaklaşıkça nötr bir değer aralığına (pH 6,5-7,5) yaklaşıncaya kadar hazırlanan 1 M HCl çözeltisi KA-(P-FK) çözeltisine ilave edilmiştir. Yıkanan numuneler kuruması için 24 saat boyunca 105°C'lik etüvde kurumaları sağlanmıştır. Numuneler kuruduktan son olarak Denklem 1'de verilen formül yardımıyla % verim hesaplanmıştır. Kuruyan numuneler ağız kapalı cam tüplere deney kodları verilerek numuneler adlandırılmıştır.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

Bu tez kapsamında elde edilen atık biyokütle kaynaklı aktif karbon ve karşılaştırma amaçlı kullanılan ticari aktif karbon, yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla azot (N₂) fizisorpsiyonu; yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM, kimyasal yapısı ve yüzeyde yer alan fonksiyonlu grupların belirlenmesi için Raman teknikleri ile karakterize edilmiştir. Azot fizisorpsiyonu Micromeritics 3Flex cihazı ile gerçekleştirilerek adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri elde edilmiş ve BET yüzey alanı belirlenmiştir. Yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM görüntüleri ZeissSigma 300, marka ve model cihaz ile elde edilmiştir. Aktif karbonların kimyasal yapıların belirlenmesi için WITech Alpha 300R mikro Raman cihazı kullanılmıştır. Aktif karbon karakterizasyonu ile ilgili işlemlerin tümü Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında üretilen süperkapasitörler Gamry Instruments Interface 1010 (E) potentiostat/ galvanostat/ ZRA sistemi ile test edilmiştir. Bir önceki bölümde bahsi geçtiği üzere farklı test teknikleri ile elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin farklı olması nedeniyle karşılaştırma amacıyla tez kapsamında üç farklı teknik kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerin yapılabilmesi için öncelikli olarak sentezlenen aktif karbonlardan elektrot çamurları hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot çamurları ile sırasıyla CV, GCD ve EIS analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.1 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

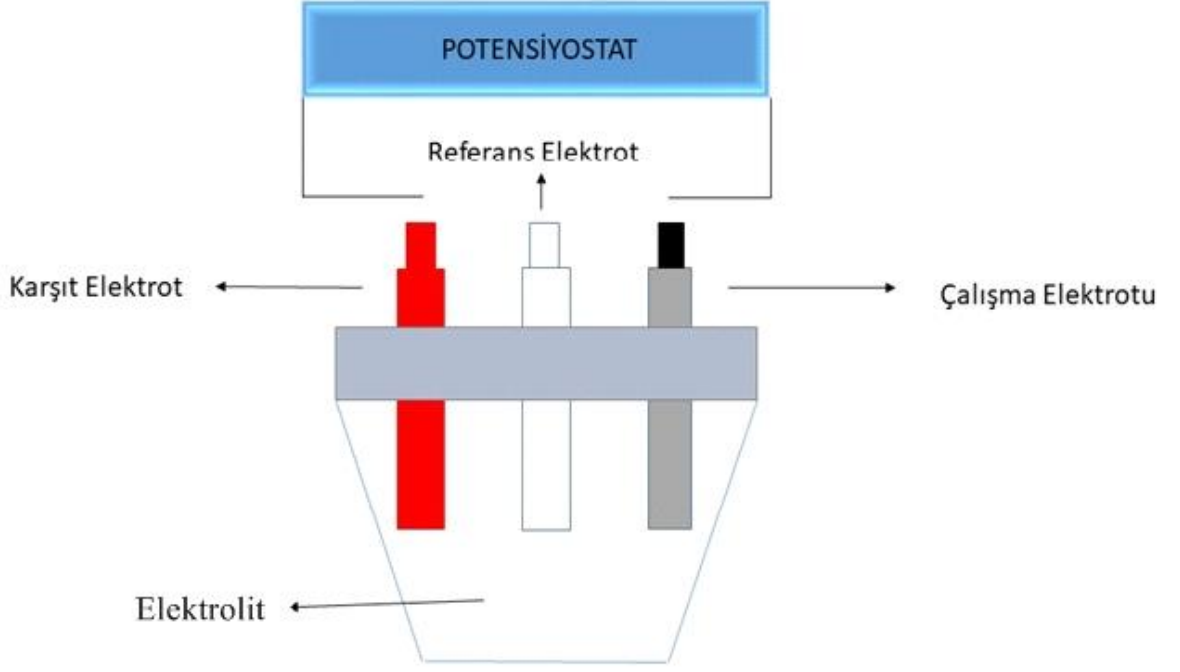
Tez kapsamında elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları için CV, EIS ve GCD olmak üzere üç farklı aşamada analizler yapılmıştır. Analizi yapılacak olan numunelerin, elektrot çamurları aşağıdaki oranlar ile hazırlanmıştır.

- 0,85 g AC (aktif karbon)
- 0,05 g CB (karbon black)
- 0,10 g PVDF (polivinilidiflorür)

Elektrot çamurunun hazırlanması için 0,85 g AC ve iletkenliği arttırmak için 0,05 g CB kullanılmıştır. PVDF ise hazırlanan elektrot çamurunun daha uzun süre çözelti içerisinde kalmasını sağlamak için bağlayıcı görevi üstlenmektedir. İlk aşamada 2 g PVDF ve 98 g NMP (N-metil-2-pirrolidin) CAS-No: 872-50-4 kullanılarak sıvı bağlayıcı hazırlandı. Belirlenen oranlarda AC, CB ve PVDF seramik kaplara alınarak kademeli olarak karıştırıldı. İlk aşamada 3 dakika boyunca 8.000 rpm dönme hızı uygulanmıştır. Daha homojen bir karışım elde edebilmek için karıştırıcı hızı artırılarak 12.000 rpm'de 2 dakika boyunca işlem uygulandı. Son kademeye gelindiğinde ise 1 dakika boyunca 18.000 rpm ve 1 dakika 30.000 rpm hızında karıştırıldı.

Kroze kaplarda bulunan elektrot çamurları mikro pipet yardımı ile çalışma elektrotunun yüzeyine uygun bir şekilde püskürtüldü. Sıcak hava tabancası ile 140 ile 180°C aralığında kuruyana kadar ısıtıldı. Böylelikle çalışma elektrotu analiz için uygun bir hale gelmiş oldu.

Elektrot çözeltisi içinse 1 M Na₂SO₄ hazırlanmıştır. Yeterli miktarda alınarak çalışma kabının içine yerleştirilmiştir. Şekil 3.3'te potansiyostat cihazı ve üçlü elektrot sisteminin temel gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.3. Üçlü elektrot sistemi temel görüntüsü

CV (dönüşümlü voltametri) analizleri sırasında 0 – 0,8 V arası çalışma yapılmıştır. Tarama hızları 5, 10, 25, 50, 100, 250 ve 500 (mV/s) girilerek CV ölçümleri alındı. Tarama hızı artarken elde edilen görüntü daha iyi bir dikdörtgene benzeyen şekil oluşturmaktadır.

EIS (empedans) ölçümleri yapılırken 100 kHz ile 10 mHz arasındaki empedans spektrumları kullanılmıştır.

GCD analizleri için hazırlanan elektrot çamurunun ağırlığının bilinmesi gerekiyor. Bunun için karakterizasyon işlemine başlamadan önce tartımı alınmıştır. 100, 250, 500 ve 1.000 mA/g akım ile aktif karbonların şarj – deşarj ölçümleri yapılmıştır.

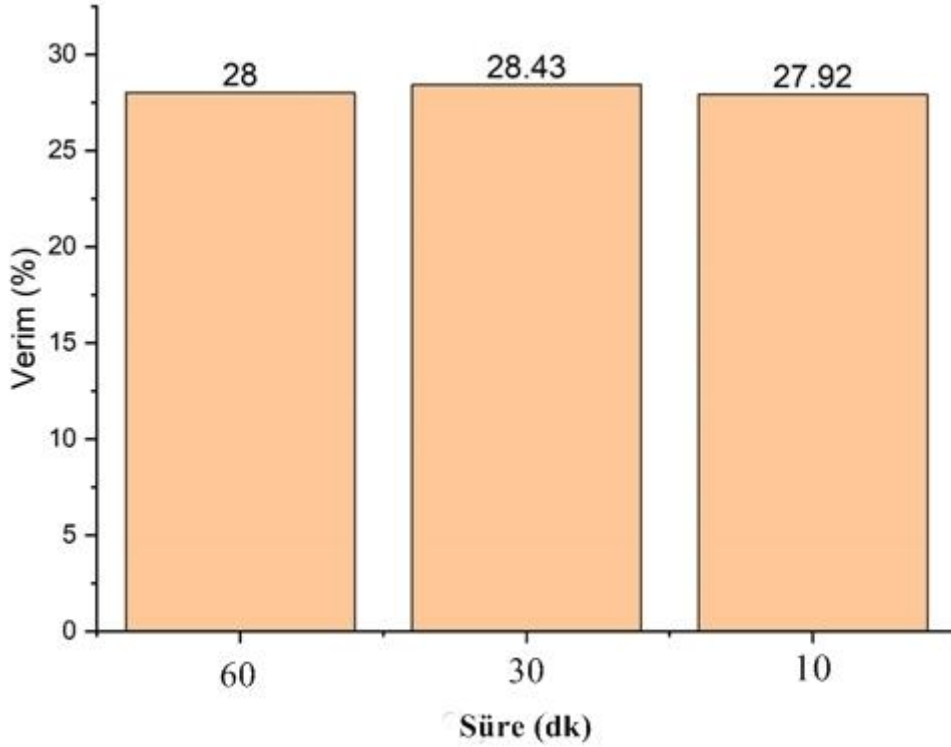
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde başlangıç maddesi olan fındık kabuğunun kimyasal aktivasyonu, pirolizi ve pirolizinden elde edilmiş olan numunenin kimyasal aktivasyonuna ait sonuçlar tartışılmıştır. Tez kapsamında hazırlanan numunelerin BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. BET analizi ile aktivasyon oranının yüzey alanına etkisi ve direkt aktivasyon ile dolaylı aktivasyonun yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Diğer bir aşamada doğrudan ve dolaylı olarak kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen numunelerin kimyasal yapısını belirlemek üzere Raman analizi yapılmıştır. Ayrıca fındık kabuğunun direkt aktivasyonu ile pirolizinden elde edilen numunenin aktivasyonları gözeneklilik, yüzey özellikleri ve mikro-mezo gözenekleri SEM analizi ile detaylı olarak incelenmiştir.

Tez kapsamında yer alan tüm numunelerin süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğini tespit etmek için elektrokimyasal analiz teknikleri kullanılmıştır. Bunun için tüm numunelerde aynı şartlar altında CV, EIS ve GCD şarj – deşarj analizleri gerçekleştirilmiştir

4.1 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında öncelikle aktif karbonların sentezi için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Ancak literatürde sıcaklık etkisinin aktif karbon verimine etkisini inceleyen mevcut çalışmaları tekrarlamamak adına piroliz sıcaklığı 800°C olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte deney süresinin de aktif karbon verimi üzerinde etkili olması ve biyokütle tipine göre büyük oranda değişiklik göstermesi nedeni ile seçilen biyokütle (fındık kabuğu) ile farklı deney sürelerinde karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de farklı deney sürelerinde elde edilen pirolitik karbon verimleri görülmektedir. Şekilde görüleceği üzere deney süresinin 10 dakikadan 30 dakikaya çıkması ile birlikte ilk önce pirolitik karbon veriminin arttığı, deney süresinin 60 dakikaya çıkması ile birlikte ise bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Ancak pirolitik karbon verimlerindeki bu değişimlerin ciddi farklar taşımaması, bu farkların anlamlı olmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle tez kapsamında yapılan bütün termal işlemlerde (piroliz ve aktivasyon) işlemin tamamlanmasından emin olmak adına deney süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Deney süresinin pirolitik karbon verimi üzerine etkisi

4.1.1 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Özellikleri

Tez kapsamında sentezlenen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacim dağılımları N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon verileri ile belirlenmiştir. Şekil 4.2’de adsorpsiyon – desorpsiyon izotermeleri verilirken, Çizelge 4.1’de sentezlenen tüm numunelere ait BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerine ilişkin veriler yer almaktadır.

Şekil 4.2’den görüldüğü gibi KA-(FK)1:1 ve KA-(P-FK) kodlu numuneler IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I (b) izotermi ile uyum göstermektedir. Bu sınıflandırma dahilinde tip I (b) daha geniş mikrogözenekler ve daha dar mezogözenekler (2,5 nm) dahil olmak üzere daha geniş bir aralıkta gözenek boyutu dağılımına sahip malzemelerde bulunur (Thommes ve ark. 2015). Mikrogözenekli yapıda olan bir katıdaki izotermeler yaklaşık olarak bu biçimdedir. Tip I izotermi mikrogözenekli katıları ve gaz moleküllerini tek katmanlı olarak adsorbe eder. Adsorpsiyon gözenek duvarları ve adsorbant arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle çok düşük nispi basınçlarda da gerçekleşir. Bu nedenle düşük basınçta bir gaz molokülü yüzeyde birçok serbest bağlanma yeri bulabilir. Düşük nispi basınç bölgesinde kılcal yoğuşma olmadan gözeneklerin doldurulması gerçekleşir (Thommes ve ark. 2015). Mikrogözenekler doldurulduktan sonra adsorpsiyon mezo veya makrogözenekli katılar için açıklanan davranışı izleyerek dış yüzey üzerinde devam

etmektedir. Tüm gözenekler doldurulduktan sonra, izoterm doyurulmuş olur. Böylelikle basınçtaki daha fazla artış adsorpsiyon işleminde daha fazla değişikliğe neden olmaz.

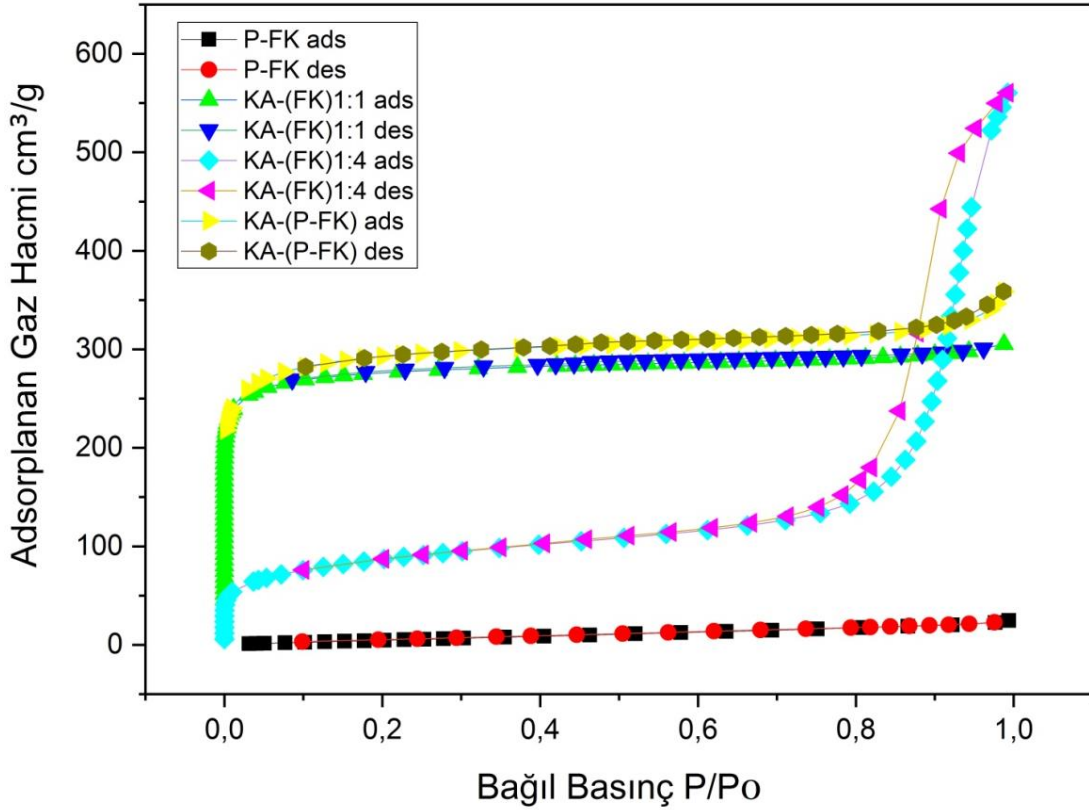
KA-(FK)1:4 kodlu numune ise Tip IV izotermi sergilemektedir. Bu tip izoterm mezogözenekli yapılar için karakteristik olup (Kalemtaş, 2016) bu numunenin genel olarak mezogözenekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca kapiler yoğunlaşmaya bağlı olarak histerezis eşlik eder. Bu gözenek genişliği, adsorpsiyon sistemine ve sıcaklığa bağlı olan belirli bir kritik genişliği aştığında ortaya çıkmaktadır. Tip IV izotermlerinin bir diğer özelliği ise bazen sadece bir bükülme noktasına indirgenmesidir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermine benzemektedir (Thommes ve ark. 2015). 77 K'da grafit üzerinde argon veya kripton adsorpsiyonu da bu izotermin bir örneği olarak verilebilir. Yükseklikteki her adım karşılık gelen bölgenin adsorbe edilmiş gaz hacmine karşılık gelir (Yurdakul ve ark. 2019).

KA-(FK)1:4 kodlu numune H₂ histerezis döngüleri (loops) sergilemektedir. Bu karmaşık gözenek yapılarının bulunduğunu ifade etmektedir. IUPAC verilerine göre H₂ (b) döngüsü bulunmaktadır. Çok katmanlı fizorpsiyon izotermelerinde görülmektedir. Genellikle mezogözenekli yapıların kılcal damarlarındaki yoğunlaşma ile ilişkilidir (Yurdakul ve ark. 2019). H₂ izoterm histerezis sonuçlarını desteklemek için H₂ tipi iki faktöre bağlı olarak yorumlanmaktadır. Küresel hazneler ile bağlantı geçitleri arasındaki büyüklük farkı ve bölmeler arası geçiş sayısıdır. Sonuç olarak adsorpsiyon eğrisinin spinodal yoğunlaşmaya, yani metastabil duruma ve desorpsiyon eğrisinin denge kılcal yoğunlaşma/buharlaşma durumuna karşılık gelmesidir (Condon, 2006).

IUPAC adsorban olarak kullanılan maddeler için gözenek boyutlarını dört sınıfa ayırmıştır. Buna göre yarıçapı 25 nm'den büyük olan gözenekler makrogözenek, 1 ile 25 nm arasındaki gözenekler mezogözenek 0,4 ile 1 nm arasındaki gözenekler mikrogözenek ve 0.4 nm'den küçük olan gözenekler ise submikro gözenek olarak adlandırılır (Kayman, 2009). Bu doğrultuda KA-(FK)1:1 ve KA-(P-FK) numuneleri daha fazla mikro gözenek özelliğine sahipken KA-(FK)1:4'de ise mikrogözenek oranına oranla mezogözenekler daha fazla görülmektedir.

Şekil 4.2'de yer alan izotermelerden KA-(FK)1:4 kodlu numuneye ait izotermelerinin birbirleri ile çakışmadığı görülmektedir. İzotermelerde çakışma olmaması mezogözenekli katılarda görülen kapiler yoğunlaşmaya bağlı olarak gelişen histerezisi göstermektedir. Oluşan histerezis, örneklerin çoğunlukla mezogözenek yapısına sahip olduğunu

yansıtmaktadır (Gökçe, 2014). P-FK, KA-(FK)1:1 ve KA-(P-FK) numunelerinde ise durum daha farklıdır. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin birbirine yakın olmasıyla mezogözenekli yapı azalmakta ve dolayısıyla mikrogözenekli yapı artmaktadır.



Şekil 4.2. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) kodlu numunelerinin N₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermeleri

Çizelge 4.1 incelendiğinde de P-FK'nın yüzey alanı beklenildiği gibi düşük çıkmıştır. Direkt aktivasyon sonrası KA-(FK)1:1 ve KA-(FK)1:4 kodlu numuneler karşılaştırıldığında aktivasyon oranının dört katına çıkmasıyla yüzey alanında %34,38 oranında düşme olduğu görülmektedir. Yüzey alanında gözlenen bu düşüş temelde gözenek yapısının kaybolmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun oluşmasına neden olan etken ise baz miktarının artmasıyla aktif karbon gözeneklerinin kısmen ya da tamamen parçalanması olarak açıklanmaktadır (Gökçe, 2014).

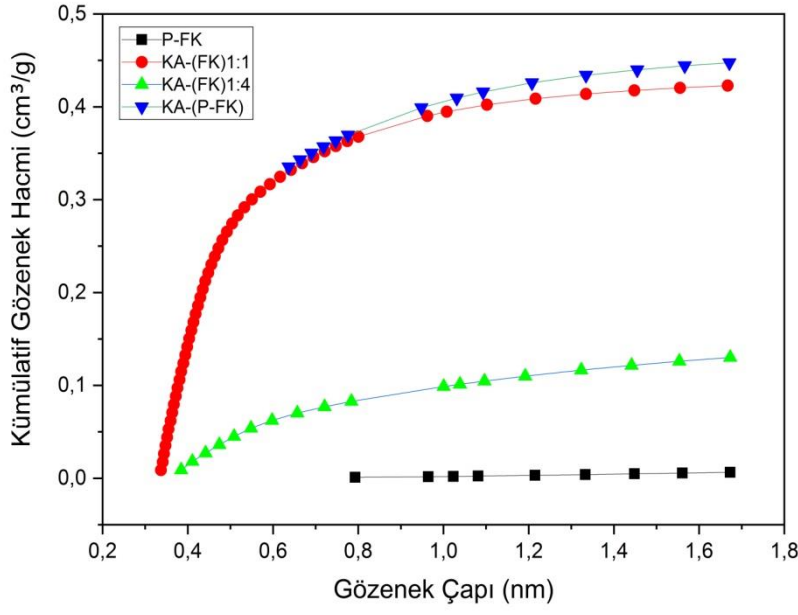
Tablo 4.1'den elde edilen diğer bir sonuç ise gözenek hacimleri de aktivasyon oranına bağlı olarak düşüş göstermiştir. Bu sonucun desteklenmesi için numunelerin gözenek hacim değerleri incelenmiştir. Şekil 4.3 ve şekil 4.4'te üretilen aktif karbon örneklerinin gözenek hacim değerleri verilmektedir. Şekil 4.3 ve 4.4'teki veriler incelendiğinde KA-

(FK)1:1 ve KA-(P-FK) numunelerinin gözenek hacimlerinin oldukça birbirine benzediği görülmektedir. Gözenek hacimlerinden de anlaşılacağı üzere P-FK numunesinin düz bir eğri vermesi ile birlikte yapısında önemli bir değişiklik olmamıştır. KA-(FK)1:1 ve KA-(FK)1:4'nin 0,2 nm ile 0,4 nm arasında mikrogözenek yapısında artış gözlenmiştir. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) numunelerinin 0,4 ile 0,8 nm arasındaki bölgede ise mezogözenek yapısında azalma meydana gelmiştir.

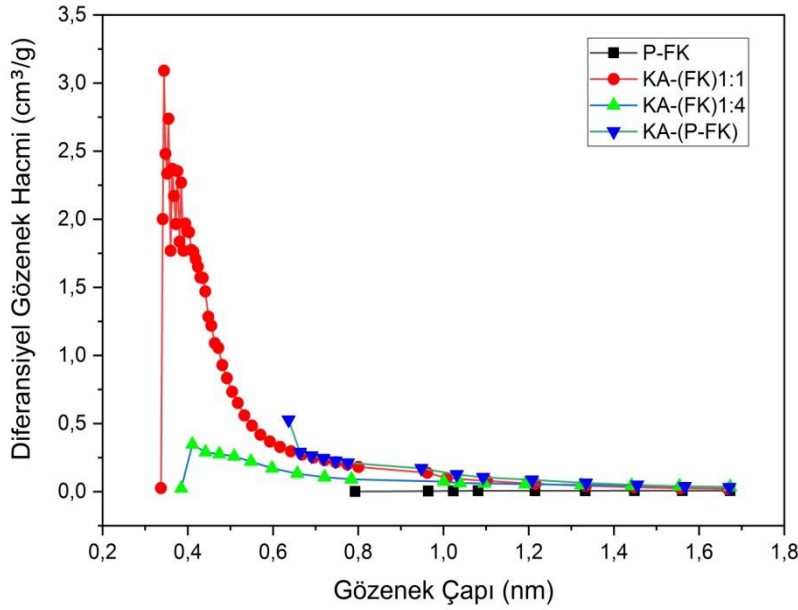
En yüksek yüzey alanı piroliz numunesinin aktivasyonu sonrasında üretilen KA-(P-FK) numunesinde elde edilmiştir. Böylelikle fındık kabuğunun dolaylı aktivasyonun (önce piroliz edilerek elde edilen pirolitik karbonun kimyasal aktivasyona tabi tutulması) direkt aktivasyona (fındık kabuğunun kendisinin kimyasal aktivasyonu) göre daha yüksek yüzey alanına yol açtığı görülmektedir.

Tablo 4.1. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Numune	$S_{BET} \text{ m}^2/\text{g}$	$V_{mik} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{mez} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{Toplam} \text{ cm}^3/\text{g}$	% V_{mik}	% V_{mez}
P-FK	30,02	0,0100	0,0060	0,0160	62,50	37,50
KA-(FK)1:1	869,08	0,4387	0,4227	0,8614	50,92	49,08
KA-(FK)1:4	298,82	0,1286	0,1300	0,2586	49,72	50,28
KA-(P-FK)	908	0,5052	0,4474	0,9526	53,03	46,97



Şekil 4.3. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) örneklerine ait gözenek hacimleri



Şekil 4.4. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) örneklerine ait gözenek hacimleri

Numunelerin gözenek boyut dağılımlarının üst üste çakıştırılması ile birlikte oluşturulan Şekil 4.4'de örneklerin izlemiş olduğu eğrilerde farklar olduğu görülmektedir. Buradan gözenek yapılarının birbirinden tamamen farklı olduğu bilgisine ulaşılabilmektedir.

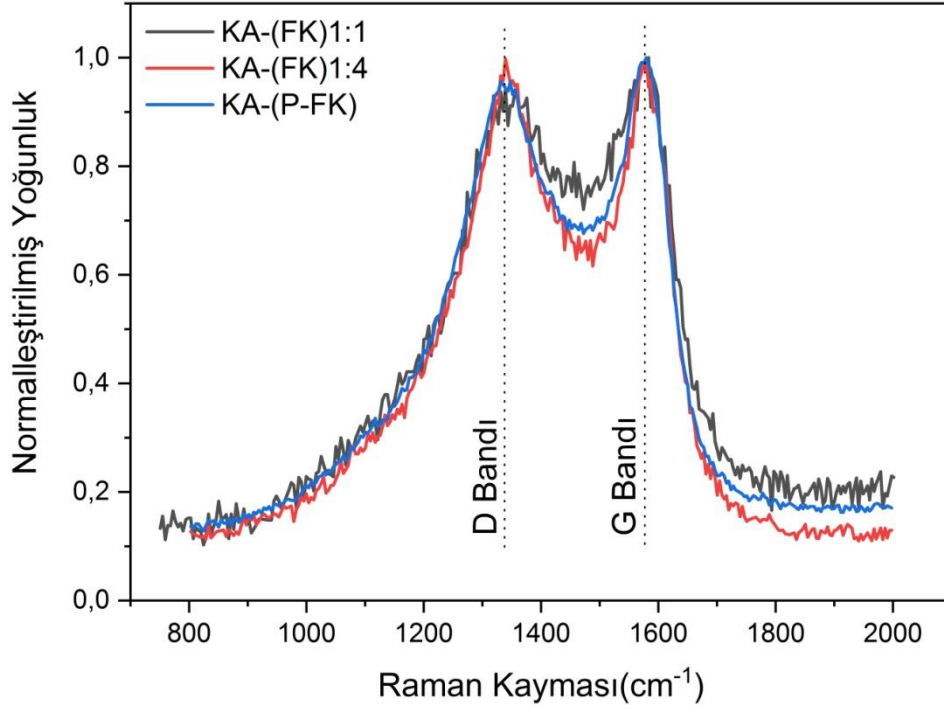
Direkt aktivasyona tabi tutulan KA-(FK)1:1 numunesinde 0,3 ile 0,5 nm gözenek çapı arasında diferansiyel gözenek hacminde büyük bir artış olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak aktivasyon oranının dört katına çıkarıldığı KA-(FK)1:4 numunesinde diferansiyel gözenek hacmi 0,0 ile 0,5 nm arasında kalmıştır. Gözenek hacim değerleri ele alındığında yüzey alanında yaşanan düşüşün gözenek hacmindeki azalmaya bağlı olduğu söylenebilir.

Gözenek hacim değerinin çok düşük olmasından dolayı P-FK'nın yüzey alanı da düşük çıkmıştır. En yüksek yüzey alanının elde edildiği KA-(P-FK) numunesinde ise gözenek hacmi diğer numunelere oranla çok daha yavaş bir şekilde düşüş sergilemiştir. Direkt aktivasyon işlemi sonrasında elde edilmiş olan numunelerin gözenek hacimleri benzer bir şekilde önce artış ve sonrasında azalma göstermiştir. Ancak KA-(P-FK)'da 0,5 ile 0,7 nm gözenek hacmine sahip olduğu ve numunelerin gözenek çaplarının 0,3 ile 1,7 nm arasında farklılık sergilediği görülmektedir.

Şekil 4.3'de yer alan değerler incelendiğinde KA-(P-FK)'nın 0,4 – 0,5 arasında kümülatif gözenek hacmine ve tablo 4.1'den 908 m²/g yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Benzer bir eğri sergileyen KA-(FK)1:1'de ise yakın bir değer olan 869,08 m²/g yüzey alanı elde edilmişti. Şekil 4.3 üzerinden de aktivasyon oranının artması ile birlikte KA-(FK)1:4'de yaşanan yüzey alanındaki düşüş net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Şekil 4.5' de KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) numunelerinin Raman spektrumları verilmektedir. Raman spektrumlarında 1342 cm⁻¹ (D bandı) ve 1.577 cm⁻¹ (G bandı) dalga boylarında iki geniş bant gözlenmektedir. 1342 cm⁻¹ (D bandı)'nın düzensiz grafit ile 1.577 cm⁻¹ (G bandı)'nın ise sıralı grafit ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Wang ve ark. 2012). Bunlardan ilki olan D bandı aktif karbon varlığını ifade etmektedir. G bandı ise AC numunelerinde C=C germe titreşimlerinin (sp² hibridizasyonu) varlığını ifade etmektedir (Teo ve ark. 2016).

D bandı, grafit ağının dağınık düzenlenmesi ve sergilemiş olduğu düşük simetri nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle D bandı numunelerin kristal yapısının bozukluğunu yansıtmaktadır. D ve G bantlarının (I_D/I_G) alanları arasındaki ilişki örneklerin grafitleşme derecesi hakkında bilgi sağlamaktadır. Genel olarak bakıldığında ise elde edilen bu oran aktif karbonda daha az yapısal kusur ortaya çıktığını belirtmektedir. Ayrıca daha yüksek bir grafitizasyon derecesine sahip olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.5. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) numunelerinin Raman spektrumları

Tablo 4.2.'de yer alan R değerleri ve kristalit boyutları (L_a) denklem (4.1) ve denklem (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemde ifade edilen R değeri grafitizasyon seviyesinin karakterizasyonu için kullanılır (Yao ve ark 2016). D bandı şiddetinin G bandı şiddetine oranı ile elde edilmektedir.

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (4.1)$$

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{44}{L_a} \quad (4.2)$$

Her üç AC numunesi için elde edilen I_D/I_G ($0,94 \pm 0,03$) değerleri AC numunelerinde KOH tarafından aktivasyon prosesi ile ilişkili olabilecek yüksek yapısal kusur yüzdesini göstermektedir (Teo ve ark. 2016).

Hesaplanan R değerleri doğrultusunda her üç numunenin de birbirine yakın değerlere sahip olduğu görölmektedir. Ancak KA-(FK)1:1 (0,97) ile en yüksek grafitleşme derecesine sahiptir. Buna karşılık 0,93 (I_D/I_G) değeri ile en düşük grafitleşme derecesi sergilemektedir. Çalışmalar doğrultusunda en yüksek grafitleşme derecesine sahip olan numunenin, aktif karbon yapısının da daha kararlı olacağını gösterdiği düşünölmektedir.

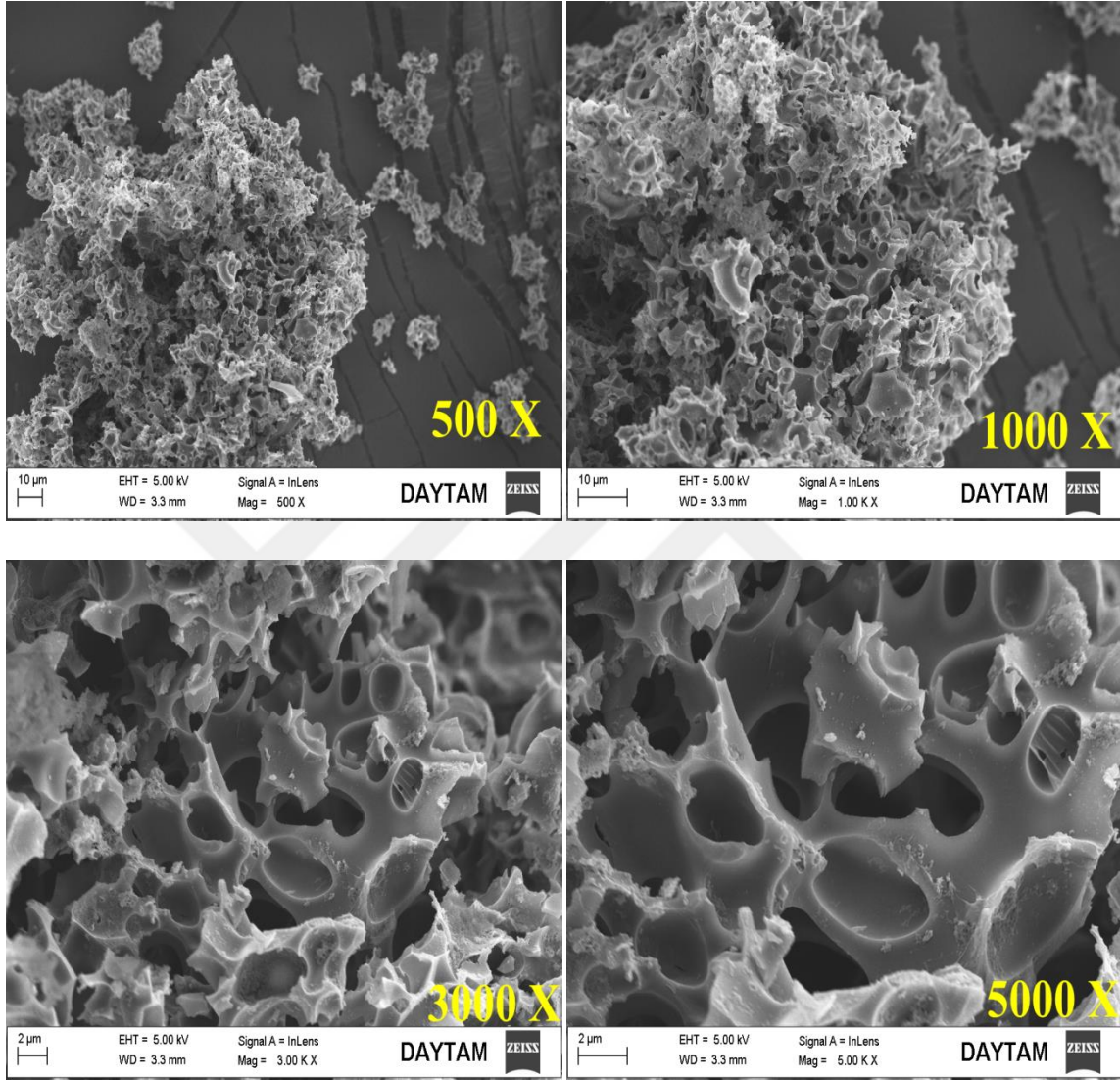
Tablo 4.1. Raman ölçümüne ait parametreler

Karakterizasyon	Parametreler	KA-(FK)1:1	KA-(FK)1:4	KA-(P-FK)
Raman	I_D	1032,60	1095,67	1065,01
	I_G	1055,35	1155,89	1140,38
	R	0,97	0,94	0,93
	L_a (nm)	4,536	4,680	4,731

R değerlerinde yaşanan artış aktivasyon prosesi süresince, yapıda bulunan oksijenli grupların uzaklaştırıldığını ve grafitik yapının da yeniden düzenlendiğini belirtmektedir. Bu sonuçlar dahilinde direkt aktivasyon ile elde edilen KA-(FK)1:1'in KA-(P-FK) ve KA-(FK)1:4'e oranla daha grafitik yapıda olduğuna, daha az amorf karbon ve daha fazla oksijenli grup içerdiğine işaret etmektedir (Gürten İnal, 2016). Böylelikle fındık kabuğunda direkt aktivasyon oranının artmasıyla amorf yapının ve grafitleşme derecesinin azaldığı görölmektedir.

4.1.2 Yüzey Morfolojisi

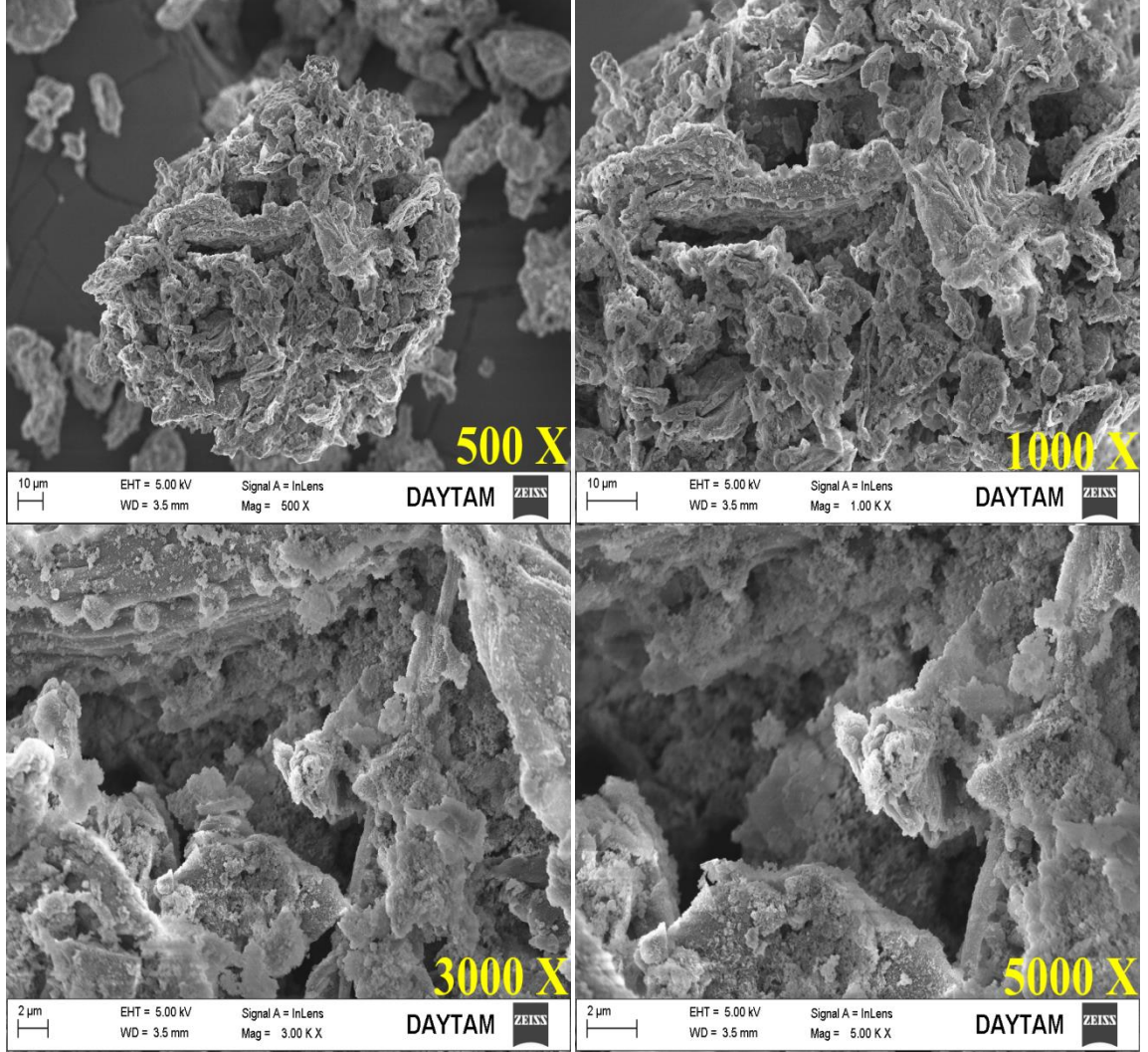
Direkt aktivasyon ve dolaylı aktivasyon ile hazırlanan KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) kodlu numunelerin yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve şekil 4.7’ de verilmektedir.



Şekil 4.6. KA-(FK)1:4’ün Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

KA-(FK)1:4 numunesine ait olan SEM görüntüleri farklı büyütme oranları 500, 1000, 3000 ve 5000 kat yaklaştırma ile gözenek yapıları detaylı olarak incelenmiştir. SEM görüntüleri kapsamında KA-(FK)1:4’nın yüzeyinde çok daha düzenli, krater tipli oluşumların bulunmaktadır. Bu tür yapıların, hammadde ile kimyasal aktivasyon aracı arasındaki reaksiyon sırasında açığa çıkan gazların, parçacıkların içinden dış yüzeye çıkması sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Gürten İnal, 2016).

İncelenen SEM görüntülerinde KA-(FK)1:4'nın aktivasyonunda kullanılan KOH'ın karbonizasyon işlemi sırasında buharlaşmasından dolayı gözenekler oluşmuştur (Deng ve ark. 2010). Böylelikle çizelge 4.2'de yer alan adsorpsiyon – desorpsiyon izotermelerinin de verdiği bilgiler doğrultusunda fındık kabuğunun direkt aktivasyonu sonrasında ağırlıklı olarak mezo gözeneklerin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.7. KA-(P-FK)1:1'in Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Şekil 4.7'de verilen SEM görüntülerinde ise farklı boyutlarda oyuklar ve pürüzlü yüzeyler gözükmemektedir. Ayrıca KA-(FK)1:4 ile karşılaştırıldığında KA-(P-FK)1:1'in daha heterojen bir yapıda olduğu söylenebilir. Fındık kabuğunun direkt aktivasyonuna kıyasla pirolizinden elde edilen numunenin aktivasyonu olan KA-(P-FK)1:1'de gözenekler oluşmamıştır. Buna karşın BET yüzey alanı direkt aktivasyona oranla daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise gözeneklerin makro boyutta olmaması, dış yüzeyde değil de gözeneklerin önemli ölçüde iç kısımlarda geliştiğini göstermektedir (Örkün, 2011). Şekil

4.2’de KA-(P-FK)’nın adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi doğrultusunda da mezo gözenekli yapının azaldığını ve mikro gözenekli yapının arttığı düşünülmektedir.

4.2 Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özellikleri

Aktif karbonların kapasitif performanslarını belirlemek için genelde üç farklı teknik kullanılmaktadır. Tez kapsamında elde edilen numunelerde CV ve GCD analizleri tercih edilmiştir. Bu sayede her iki analiz sonucunda elde edilmiş olan değerlerin birbirileri ile karşılaştırılması sağlanmıştır. CV analizinde elektrotların spesifik kapasitans değerlerini hesaplamak için aşağıda yer alan (4.3) formülü kullanılmaktadır. Burada A(CV alanı), m (elektrotun aktif malzeme kütlesi), k (tarama hızı), ve V_2-V_1 (potansiyel çalışma aralığı)’nı ifade etmektedir.

$$C_{sp} = \frac{A}{2 \cdot m \cdot k (V_2 - V_1)} \quad (4.3)$$

Galvonostatik (şarj-deşarj) süperkapasitörün çevrim ömrü performansını belirlemek için yapılmaktadır. Spesifik kapasitans denklemi (4.4) ile hesaplanmaktadır. Burada Δt (deşarj süresi), Δv (potansiyel çalışma aralığı), i (uygulanan akım) ve m (elektrotun aktif malzeme kütlesi) şeklindedir (Karnan ve ark. 2017).

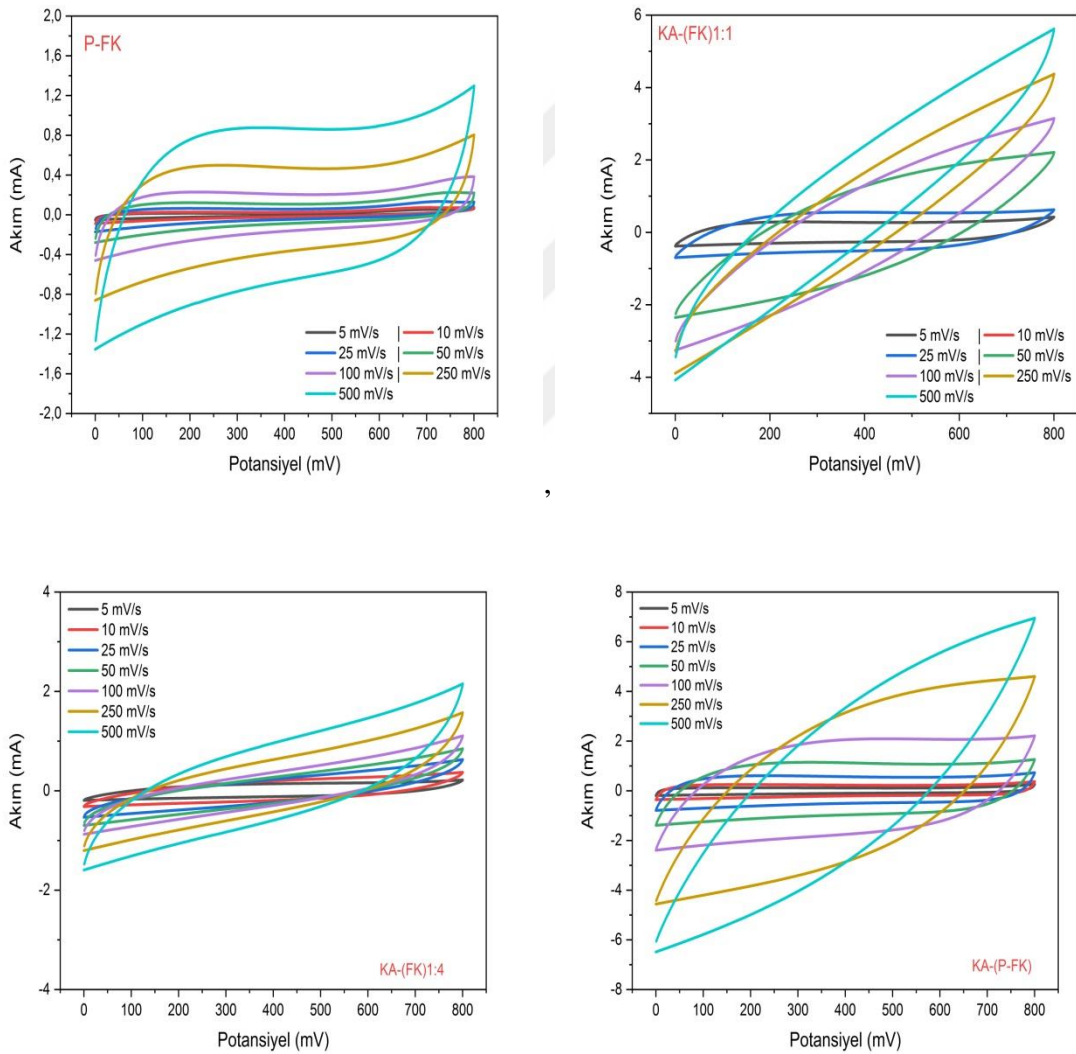
$$C_{sp} = \frac{2 \cdot i \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta v} \quad (4.4)$$

4.2.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizleri

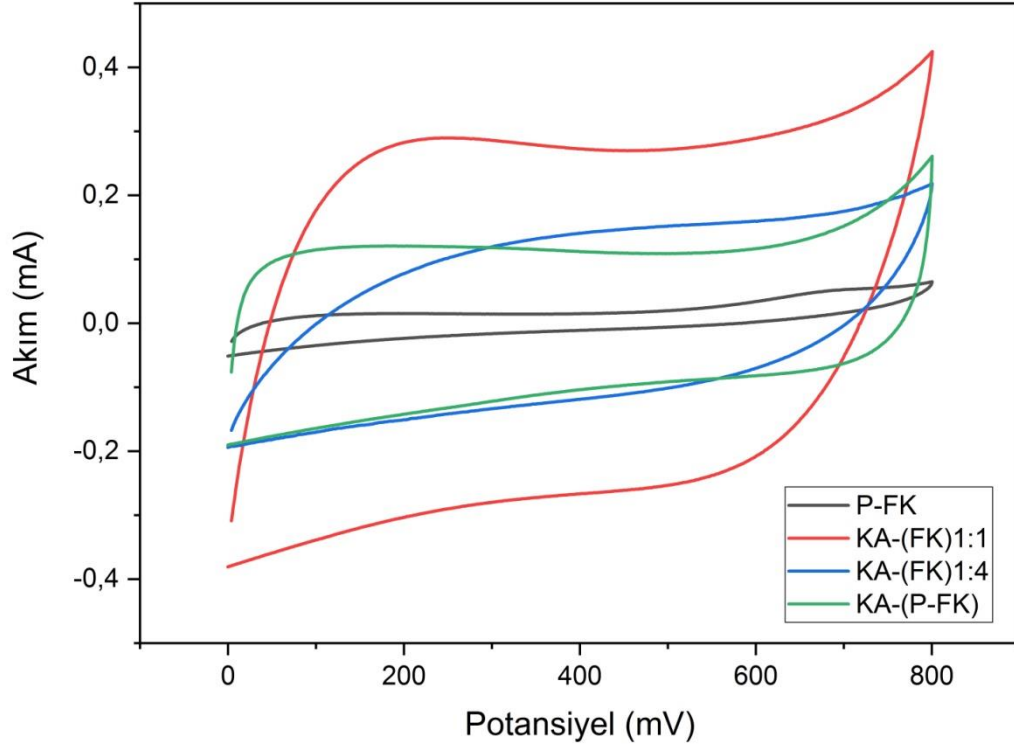
Fındık kabuğunun pirolizi, farklı oranlarda direkt aktivasyonu ve pirolizin aktivasyonuna ait olan CV ölçümleri şekil 4.8’de verilmektedir. Numunelerin (5 mV ile 500 mV) arasında CV analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonrasında elde edilen şekillerde EDL kapasitörlerde olduğu gibi tam dikdörtgensel davranıştan sapma olduğu görülmektedir. Bu durum, numunelerin enerji depolama mekanizmalarında iyon difüzyon ve yük transfer limitlerinden fazlasıyla etkilenen faradaik proseslerin (pseudo-kapasitif) de etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Senthilkumar ve ark. 2011). Ancak fındık kabuğunun pirolizi olan P-FK’da tarama hızı arttıkça dikdörtgensel olarak ideal bir kapasitöre benzediği görülmektedir. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)’ya ait olan ölçümlerde düşük tarama hızlarında ideale yakın EDL kapasitörlerdeki gibi dikdörtgensel eğrilerin oluştuğu görülmektedir.

CV analizleri gerçekleştirilen AC numunelerinin elektrolitlerde hem pozitif potansiyel hem de negatif potansiyel üzerinde kapasitans performansı sergilediğini ortaya koymaktadır. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)’ye ait CV ölçümlerinde tarama hızının

azalmasıyla dikdörtgenel yapıya yaklaşıldığı görülmektedir. Tarama hızının artmasıyla birlikte voltametrik akımda da artma yaşanmaktadır. Sonuçlar düşük potansiyel tarama hızı için elektrolitlerin gözeneklere girmek için yeterli zamana sahip olduğunu ve gözeneklerin çift katmanlı kapasitans oluşturmak için etkili bir şekilde kullanıldığını ima etmektedir (Li ve ark. 2010). Ayrıca EDL kapasitörlerde dikdörtgenel yapının isteniyor olmasının nedeni daha iyonik yapıya sahip olmasının yanı sıra GCD şarj – deşarj işlemleri için daha uygun olduğunu göstermektedir (Jiang ve ark. 2013).



Şekil 4.8. P-FK, KA-(FK)1:1 , KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ye ait aktif karbonların CV ölçümleri



Şekil 4.9. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait 5 mV/s tarama hızında CV ölçümleri

Döngüsel voltametri (CV) analizleri gerçekleştirilen numunelerin tümüne ait 5 mV/s tarama hızı Şekil 4.9'da verilmektedir. Tarama hızı arttıkça elektrotlardan elde edilen grafiklerin de alanı artmaktadır. Ancak artan alana rağmen elde edilen kapasitans değerlerinde düşüş olmaktadır. Daha yüksek tarama hızlarında kapasitans değerinin azalması, aktif karbonların iyi oranda performans sergilediğini göstermektedir (Xu ve ark. 2010). Spesifik kapasitans hesaplaması yapılırken en yüksek kapasitans değerlerinin elde edildiği 5 mV/s tarama hızına ait ölçümler verilmiştir. Ayrıca spesifik kapasitans hesaplamaları da bu grafik üzerinden formül (3) kullanılarak yapılmıştır.

Süperkapasitörlerin kapasitans performanslarını hesaplarken elektrokimyasal analizler sırasında kullanmış olduğumuz üç teknik de tercih edilebilmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında her üç yöntemle ait yapılan hesaplamalara da rastlanmaktadır. Tez kapsamında hazırlanmış olan elektrotların kapasitans değerleri hem CV hem de GCD verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

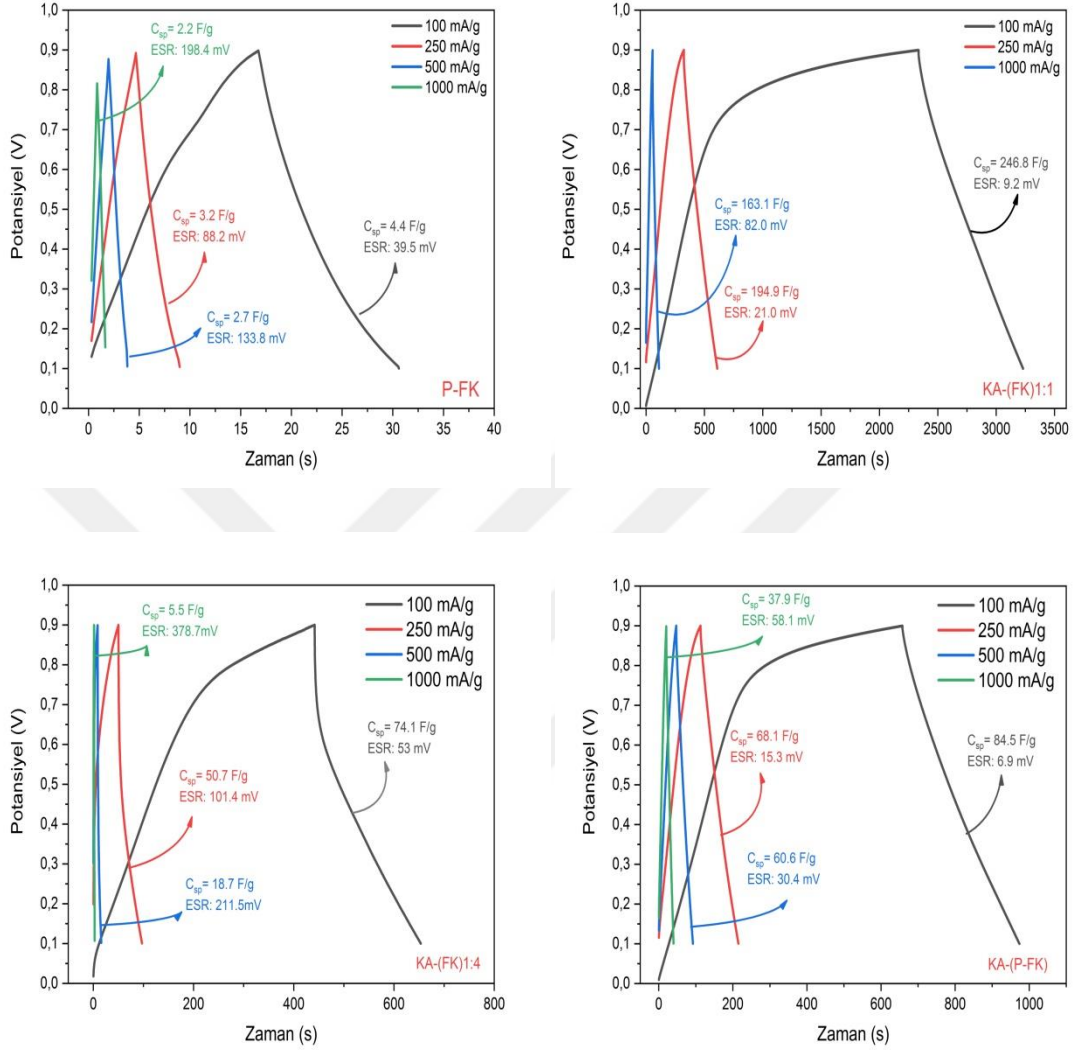
Tablo 4.3. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait CV analizinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

Numune	Spesifik Kapasitans Değerleri (F/g)
P-FK	2,18 F/g
KA-(FK)1:1	52,31 F/g
KA-(FK)1:4	17,14 F/g
KA-(P-FK)	5,25 F/g

CV analizi gerçekleřtirilen numunelerin 5 mV/s tarama hızına ait kapasitans deęerlerine ait deęerler tablo 4.3'te verilmektedir. Fındık kabuęunun pirolizinden elde edilmiř olan P-FK'ya ait kapasitans deęeri beklenildięi gibi dūřuk çıkmıřtır. Dūřuk özgül yūzey alanı ile uyumlu olarak dūřuk kapasitanslı dikdörtgen bir profil sergilemektedir (Gao ve ark. 2016). Dięer CV eęrileri ile karřılařtırıldıęında alanının çok dūřuk olmasından da gōzmektedir. En yüksek kapasitans deęeri ise KA-(FK)1:1 numunesinde 52,31 F/g olarak elde edilmiřtir. Aktivasyon oranının dōrt katına çıkması ile elde edilen KA-(FK)1:4'te ise kapasitans deęerinde %305 oranında büyük bir azalma olmuřtur.

P-FK'nın aktivasyonu sonrasında elde edilen KA-(P-FK)'da ise spesifik kapasitans değeri 5,25 F/g olarak hesaplanmıştır. Aynı kimyasal aktivasyon oranına sahip olan KA-(FK)1:4 ile kıyaslama yapıldığında fındık kabuğunun direkt olarak aktivasyonu sonrasında elde edilen numunelerin elektrokimyasal performansının daha yüksek olduğu gōrlmektedir.

4.2.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizleri



Şekil 4.10. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait GCD eğrileri

AC numunelerinin kapasitif performansı 100, 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunluklarında galvanostatik şarj – deşarj (GCD) analizi ile test edilmiştir. GCD analizleri sonrasında elde edilen şarj – deşarj analizine ait eğriler şekil 4.10'da verilmektedir. Tüm numunelerin 0,8 V'indeki bükülmeler, aktif heteroatomların etkisine bağlı psödokapasitenin etkisini ima etmektedir (Wang, 2015). Bu bağlamda KA-(FK)1:1 diğer numunelere oranla daha üstün büyük bir potansiyel göstermiştir. Elde edilen eğrilerin taban aralığı (süre) ne kadar geniş olursa şarj ve deşarj işlemi sırasındaki elektron ve elektrolit iyonlarının sayısı o kadar yüksek olmaktadır. (Farma, 2013). Analizi gerçekleştirilen numuneler arasında KA-(FK)1:1 3250 saniyelik şarj ve deşarj süresi ile en

yüksek kapasitansa sahiptir. Ayrıca elektot ve elektolit iyonlarının sayısı en fazla olan numune de KA-(FK)1:1'dir.

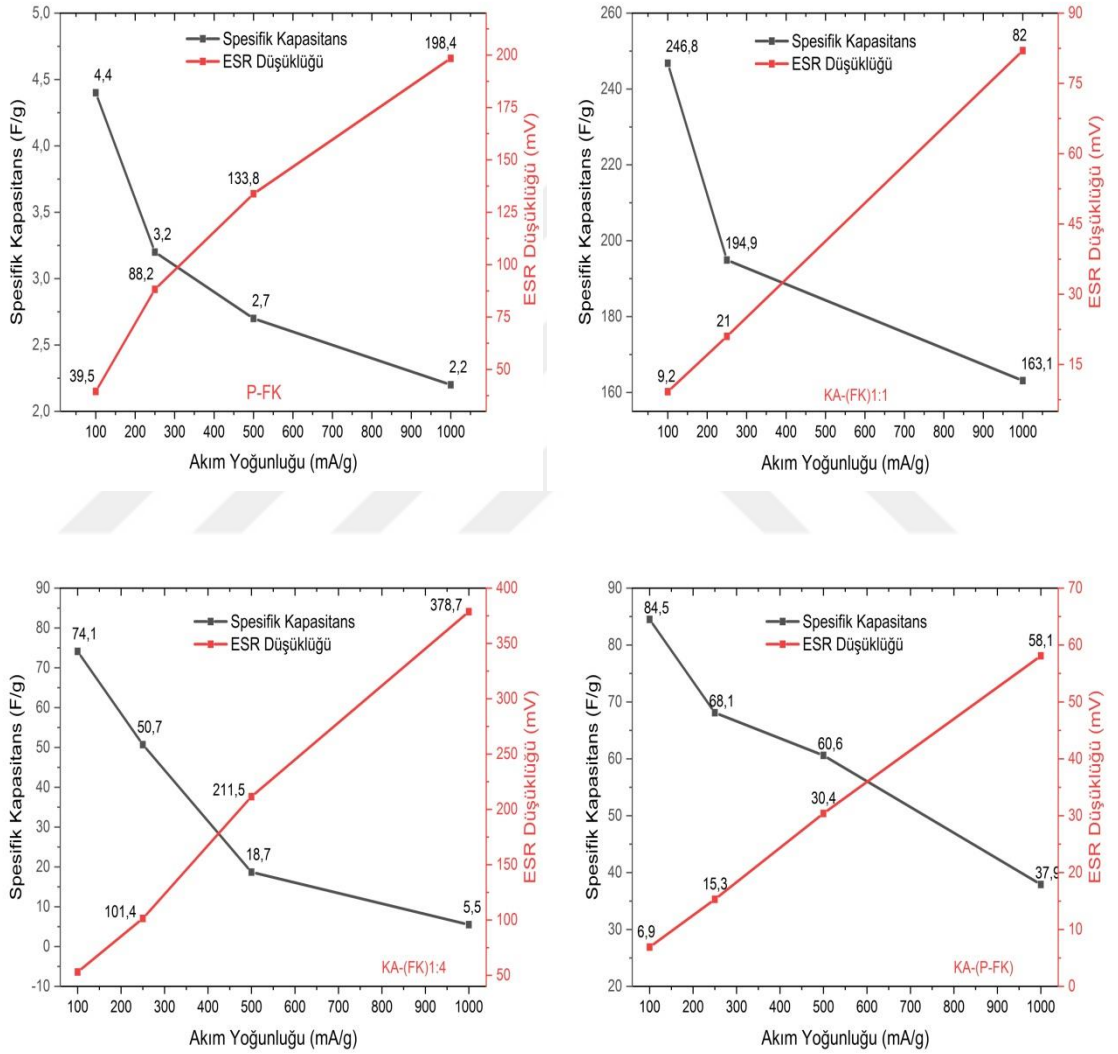
Tablo 4.4. P-FK, KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait GCD analizinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

Numune	Spesifik Kapasitans Değerleri (F/g)
P-FK	4,4 F/g
KA-(FK)1:1	246,8 F/g
KA-(FK)1:4	74,1 F/g
KA-(P-FK)	84,5 F/g

Tablo 4.4'te yer alan spesifik kapasitans değerleri GCD analizi sonrasında elde edilen 1.deşarj eğrisi üzerinden formül (4) kullanılarak hesaplanmıştır. Fındık kabuğunun pirolizi olan P-FK'da spesifik kapasitans değeri GCD şarj –deşarj eğrilerinin çok kısa olması sebebi ile düşük çıkmıştır. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'da şarj –deşarj eğrileri mükemmel spesifik kapasitans özellikleri gösteren doğrusal ve simetrik davranış sergilemektedir. Deşarj eğrilerinin başlangıç noktasında belirgin bir iç direnç (IR) gözlemlenmektedir. Bu iç direnç elektrot malzemelerinin iletkenliği ve gözenekli yapıları ile ilişkilidir (Sun, 2018). Deşarj işleminin ilk aşamasında (iç dirence bağlı voltaj düşüşü) görülmezken P-FK zayıf GCD performansı sergilemektedir (Chen, 2017). Direkt aktivasyon sonrasında üretilen KA-(FK)1:1 AC numunesinde en yüksek spesifik kapasitans olan 246,8 F/g değeri elde edilmiştir.

Değer olarak farklı olsa da CV grafiğindeki hesaplamalarda da KA-(FK)1:1 en yüksek spesifik kapasitans değerine sahiptir. Aktivasyon oranının dört katına çıkması ile birlikte elde edilen şarj –deşarj grafiklerinin sürelerinde büyük ölçüde azalma olmuştur. Bu yüzeyde depolanan yük miktarındaki azalmayı belirtmektedir. Aktivasyon oranının artması ile spesifik kapasitans değerinde %333'lük büyük oranla düşme olmuştur. Tablo 4.4'te yer alan değerden de aradaki kapasitans farkı net bir şekilde görülmektedir. Pirolizin aktivasyonu sonrasında üretilmiş olan KA-(P-FK) ise aynı aktivasyon oranına sahip olan KA-(FK)1:4'e oranla şarj –deşarj eğrilerinin süresinin daha uzun olduğu görülmektedir. Bu hesaplanan spesifik kapasitans değerine de yansımıştır.

İdeal bir kapasitörde elde edilen GCD şarj – deşarj eğrilerinin ikiz üçgen benzeri şekilde birbirine eşit olması beklenmektedir. Analizi gerçekleştirilen numuneler arasında KA-(FK)1:1 en ideale yakın özellik göstermiştir. Her elektrot için eğriler benzer bir şekle sahiptir. Şarj ve deşarj süreleri tüm numunelerde farklılık gösterse de genel olarak simetrik bir özellik bulunmaktadır. Bu davranış süperkapasitörlerin, elektrolit çözeltisine çok iyi temas eden yüksek derecede hidrofilik yüzeylere sahip elektrotların olduğunu gösterir (Farma, 2013).



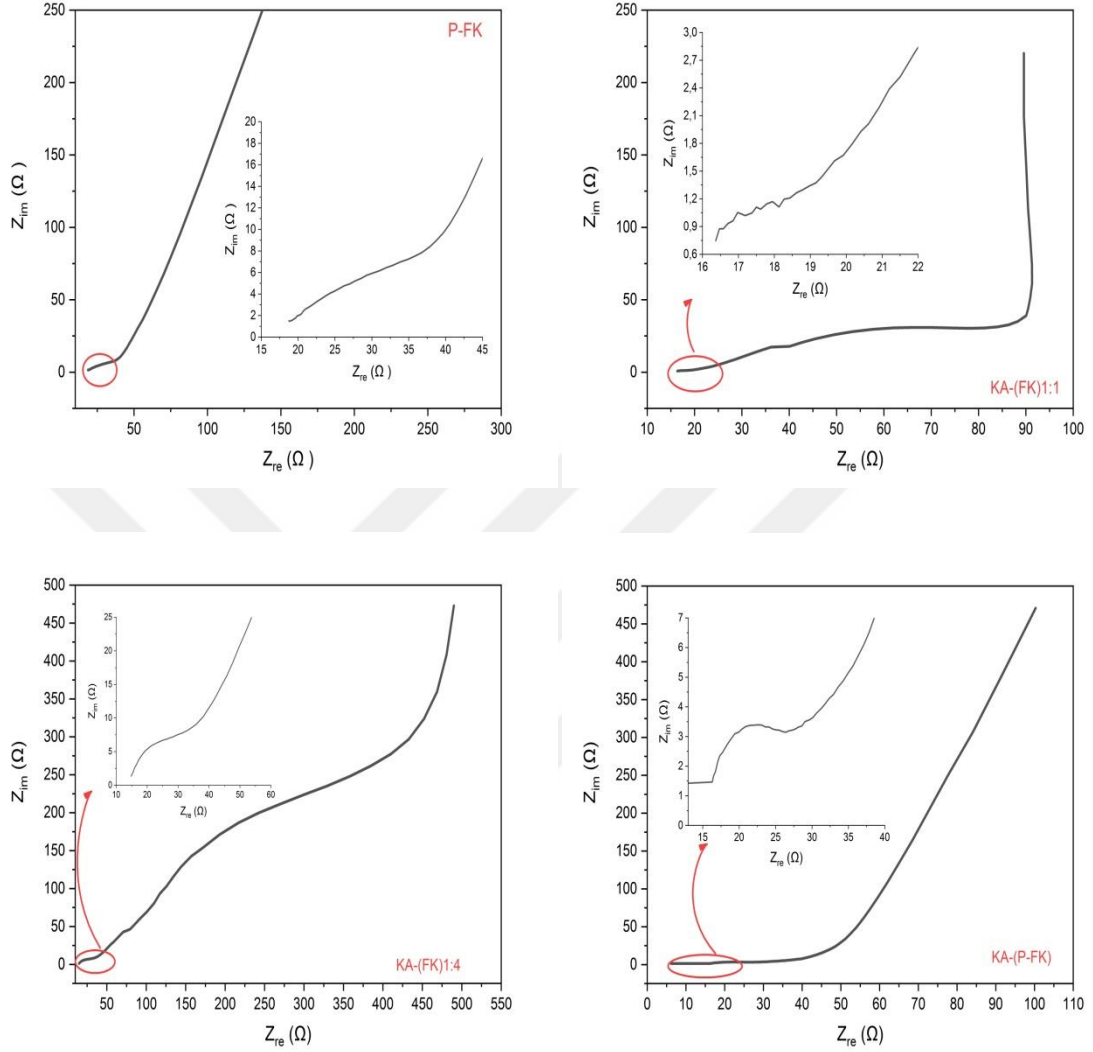
Şekil 4.11. Akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerleri ve eşdeğer seri direnç (ESR)

P-FK'ya ait GCD analizleri sırasında 100 mA/g'lık akımda spesifik kapasitans değeri 4,4 F/g olarak hesaplanmıştır. Uygulanan akım yoğunluğundaki artış ile spesifik kapasitans önce 3,2'ye son olarak 2,2'ye düşerek %100 oranında bir azalma göstermiştir. En yüksek

kapasitans değerinin elde edildiği KA-(FK)1:1'de ise 100 mA'g'lık akımda spesifik kapasitans değeri 246,8'dir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte 1000 mA/g'da kapasitans 163,1 olarak hesaplanmıştır. Bu artış ile birlikte KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK) numunelerinde de spesifik kapasitans değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Özgül kapasitans artan deşarj akımı ile birlikte azalmaktadır. Bunun nedeni, akım yoğunluğundaki artışın elektrot malzemesinde iyon – difüzyon direncinin artmasına neden olması, elektrottaki iyon – difüzyon hızının düşmesine ve dolayısıyla kapasitansın azalmasına neden olmaktadır (Wang ve ark. 2018).

şekil 4.11'de artan akım yoğunluğuna bağlı olarak ESR düşüşüne ait veriler de bulunmaktadır. Tüm numunelerde akım yoğunluğunun artması ile birlikte ESR drop eğrisi de artış göstermektedir. Bu yük difüzyon hızının mevcut yoğunluklardaki hızlı artışla eşleşememesinden kaynaklanmaktadır. Ek olarak düz çizginin eğimi, yığın direncini temsil etmektedir (Jang ve ark. 2016). şekil 4.11'de numunelere ait olan ESR eğrilerinde en altta KA-(P-FK) yer alırken en üstte KA-(FK)1:4 numunesi bulunmaktadır. Bu doğrultuda kütle direnci en düşük ve iyonik iletkenliği en yüksek olan numune KA-(P-FK)'dir. En yüksek kütle direncine ve en düşük iyonik iletkenliğine sahip olan numune ise KA-(FK)1:4'tür.

4.2.3 EIS Analizleri



Şekil 4.12. P-FK, KA-(FK)1:1,KA-(FK)1:4 ve KA-(P-FK)'ya ait Nyquist Eğrileri ve Nyquist İnet Grafikleri

Şekil 4.12'de tez kapsamında yer alan numunelerin (EIS) ölçümlerine ait Nyquist grafikleri verilmektedir. Ancak grafik üzerinden sergilemiş oldukları eğriler net bir şekilde görülemediğinden iç bölümde büyütülmüş olarak Nyquist inset grafikleri de eklenmiştir. Verilen Nyquist eğrileri ve bu şekle fit edilmiş EIS inset grafikleri doğrultusunda analizi gerçekleştirilen tüm numuneler tipik süperkapasitif empedans eğrisi sergilemektedir. Yarım dairenin başlangıç noktası olan elektrolit direnci(en yüksek frekans bölgesi), hücre iç direnci hakkında bilgi veren yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise elektrotun kapasitif özelliği ile ilgili olan bir doğru açıkça görülmektedir (Yoo ve ark. 2014).

Tablo 4.5. Numunelere ait Nyquist eğrilerinin polarizasyon direnç değerleri

Numune	Polarizasyon Direnci
P-FK	5,25
KA-(FK)1:1	27,8
KA-(FK)1:4	10,50
KA-(P-FK)	7,10

P-FK numunesinde elde edilen polarizasyon direnci diğer AC numunelerine oranla çok daha küçüktür. Bu elektrot/elektrolit arasındaki temas direncinin düşük olduğunu, diğer bir deyişle elektrot iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermektedir (Gürten İnal, 2016). Böylelikle analizi gerçekleştirilen numuneler arasında KA-(FK)1:1 en yüksek elektrot malzemesi temas direncine sahiptir.

Fındık kabuğunun direkt aktivasyonu sonrasında elde edilen KA-(FK)1:1 ile KA-(FK)1:4 eğrileri karşılaştırıldığında 1:4 oranına sahip olan AC numunesinin polarizasyon direnci değeri daha küçüktür. Aktivasyon oranının artması ile birlikte temas direncinde artış olurken elektrot iletkenliğinde düşüş olmuştur. Ayrıca düşük frekans bölgesinde KA-(FK)1:1'in daha dik doğru izlediği görülmektedir. Yukarıya doğru çıkan bu dik eğri KA-(FK)1:1'in iyonik direncinin düşük olmasının yanı sıra daha iyi kapasitif performans sergilediğini belirtmektedir.

Elektrotun hücre içi direnci hakkında bilgi veren, empedans eğrilerinin yüksek frekans bölgesinde sergilemiş olduğu yarım dairenin çapıdır. EIS analizleri gerçekleştirilen numunelerde polarizasyon dirençlerinin verildiği çizelge 4.5 incelendiğinde P-FK diğer üç elektrota oranla önemli ölçüde düşük yük transfer direnci sergilemiştir. Direkt aktivasyona tabi tutulan numunelerde ise aktivasyon oranının artması ile birlikte hücre içi dirençte de artma olmuştur. En büyük hücre içi dirence sahip olan elektrot ise KA-(FK)1:1 olmuştur.

Nyquist eğrileri verilen dört numune arasında en yüksek polarizasyon direncine sahip olan numunenin KA-(FK)1:1 olduğu görülmektedir. KA-(FK)1:1'in aktif karbon parçacıkları arasındaki boşlukları doldurarak bir yalıtım tabakası meydana getirdiği ve bu doğrultuda elektrotun iletkenliğini düşürdüğü, diğer yandan temas direncini arttırdığını düşünülmektedir.

Tüm bu sonuçlara göre KA-(FK)1:1 numunesinin oldukça kararlı, tersinir, ideal bir kapasitif performans sergilediği ve diğer elektrotlara oranla elektrokimyasal performansının çok daha yüksek olduğu söylenebilir. Nyquist eğirinden elde edilen ölçüm Hyun Deog ve arkadaşlarının 2014 yılında yapmış olduğu çalışmadaki ideal Nyquist eğrileri ile benzerlik göstermektedir (Yoo ve ark. 2014). CV ve GCD eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerleri de KA-(FK)1:1'in elektrokimyasal performansının yüksekliğini desteklemektedir.

4.3 Bağlayıcı ve CB Miktarının Kapasitans Üzerine Etkisi

CV ve şarj – deşarj kapasitans hesaplamaları sonrasında en yüksek değer KA-(FK)1:1 numunesinde elde edilmişti. Analizi gerçekleştirilen tüm numunelerde elektrot çamurlarının hazırlanması sırasında daha önce belirtildiği üzere;

- 0,85 g AC
- 0,05 g CB
- 0,10 g PVDF oranları kullanılmıştı.

Hazırlanan iki farklı elektrot çamuru ile bağlayıcı ve karbon black miktarının spesifik kapasitans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunun için KA-(FK)1:1 numunesinden;

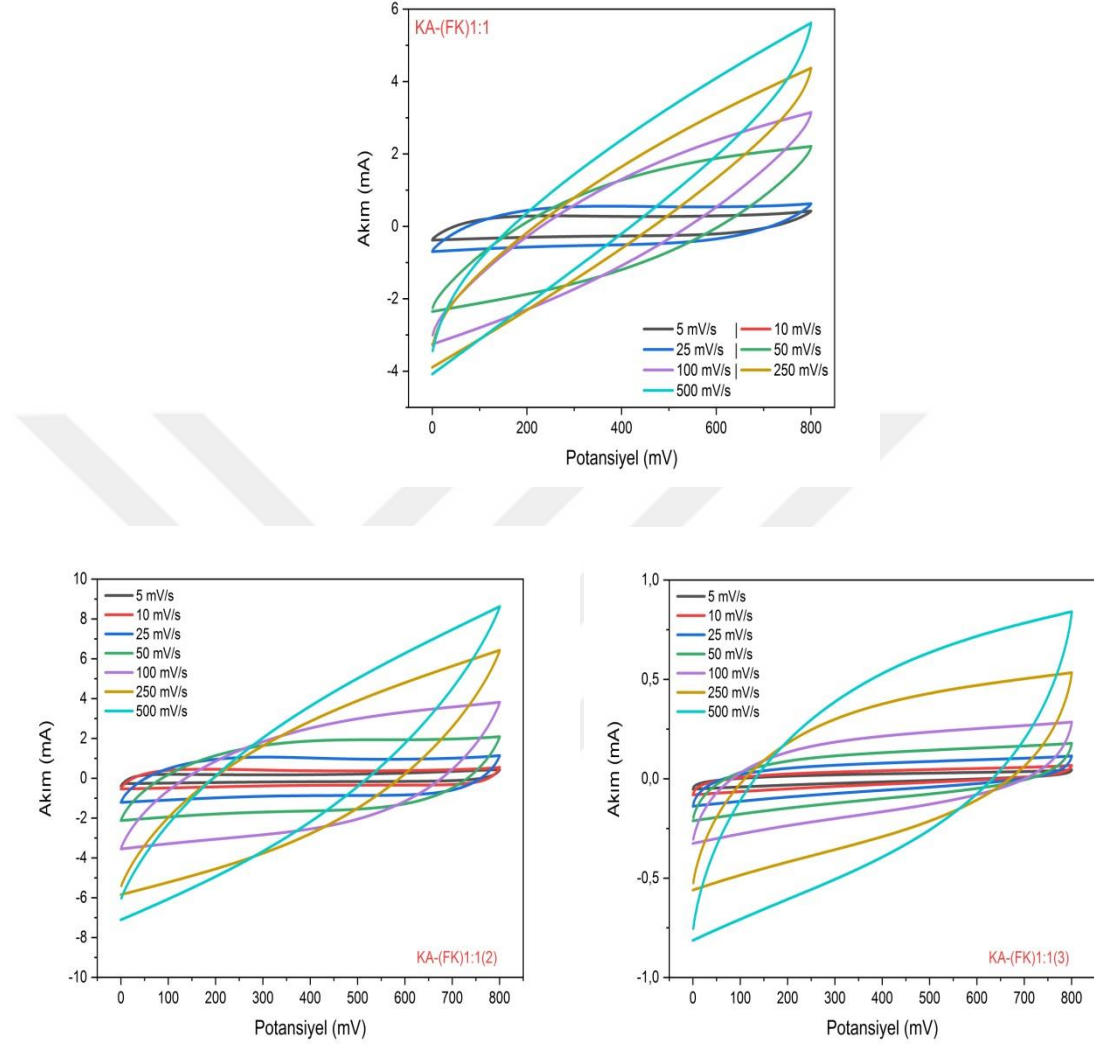
- 0,80 g AC
- 0,15 g CB
- 0,05 g PVDF kullanılarak aynı koşullar altında KA-(FK)1:1(2) numunesi hazırlanmıştır.

Elektrot çamuru hazırlanan diğer bir karışımda ise;

- 0,85 g AC (aktif karbon)
- 0,10 g CB (karbon black)
- 0,05 g PVDF (polivinilidinflorür) kullanılarak KA-(FK)1:1(3) numunesi hazırlanmıştır.

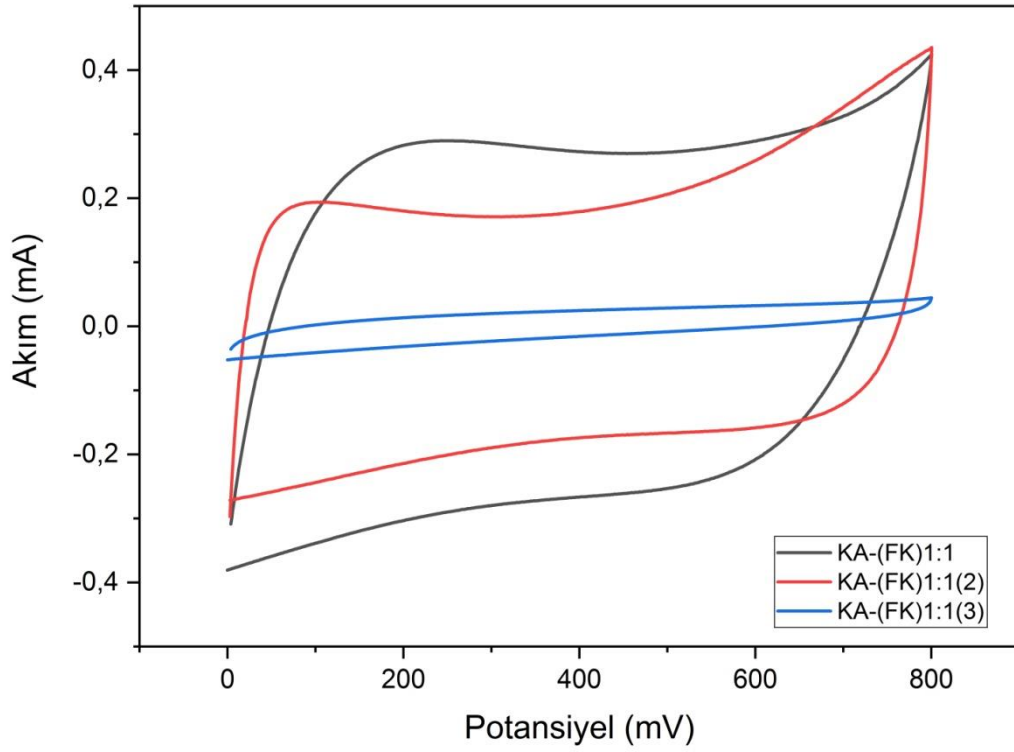
Elde edilen elektrotlar CV, GCD ve empedans analizleri gerçekleştirilerek detaylı olarak incelenmiştir.

4.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizleri



Şekil 4.13. KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3) elektrotlarına ait CV ölçümleri

Dönüşümlü voltametri analizi ile numunelerin (5 ile 500 mV) tarama hızları arasındaki ölçümleri şekil 4.13’de verilmektedir. Tarama hızı arttıkça ideal kapasitör davranışı olan dikdörtgensel eğriden sapma olduğu görülmektedir. Ayrıca CV analizi gerçekleştirilen numuneler hem pozitif hem de negatif kapasitif performans sergilemektedir. KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)’e ait CV ölçümleri üzerinden 5 mV/s tarama hızına ait eğriden kapasitans hesaplaması yapılmıştır. Elde edilen hesaplamalara ait veriler tablo 4.6’da verilmektedir. Şekil 4.14 de verilen CV eğrileri üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya 5 mV/s tarama hızına ait CV ölçümleri

Tablo 4.6. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya ait spesifik kapasitans hesaplamaları

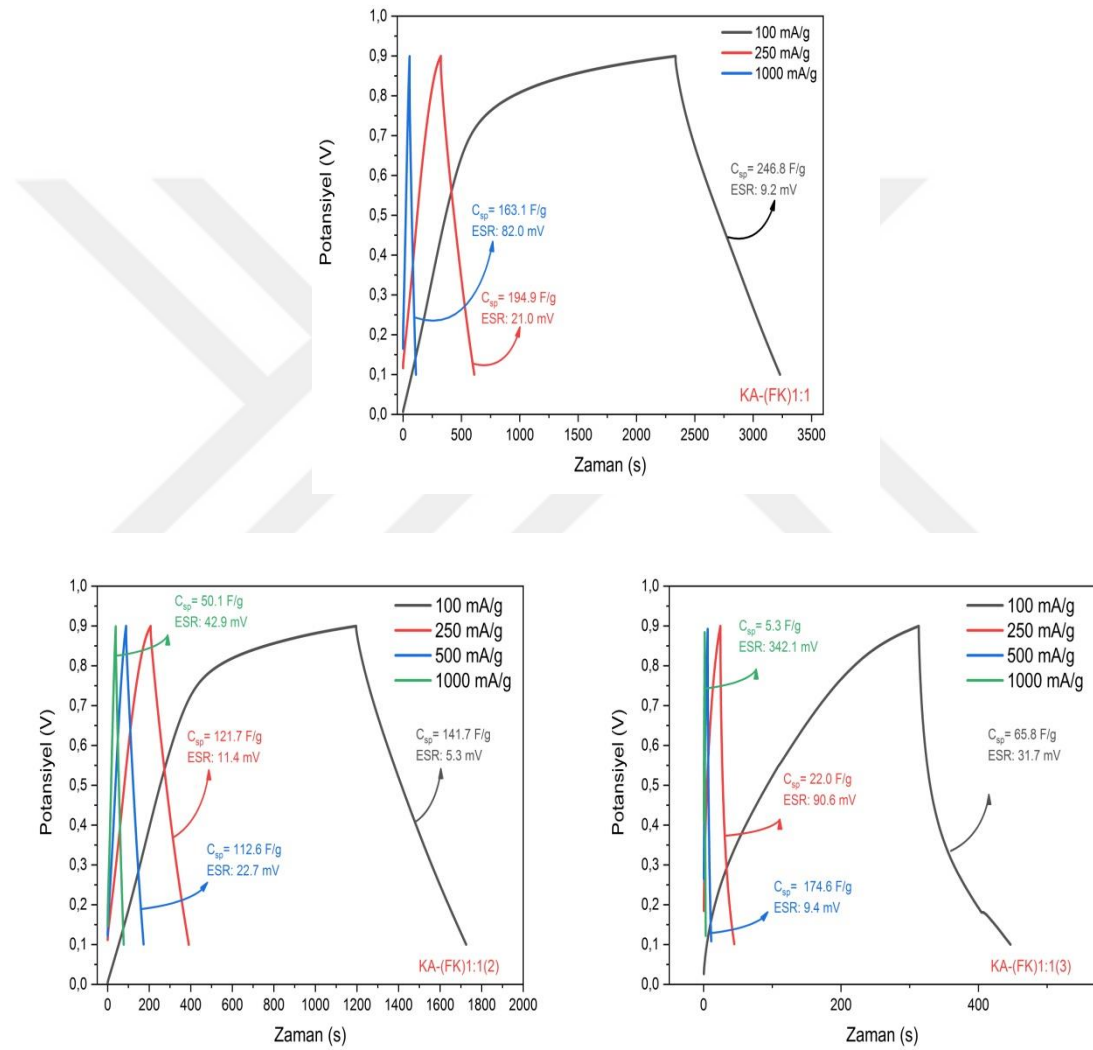
Numune	Spesifik Kapasitans Değerleri (F/g)
KA-(FK)1:1(2)	31,48 F/g
KA-(FK)1:1(3)	14,62 F/g
KA-(FK)1:1	52,31 F/g

KA-(FK)1:1(2) numunesinde kullanılan AC oranı 0,05 g azaltılırken karbon black oranı 0,15 g arttırılmış ve bağlayıcı oranı 0,05 g azaltılmıştır. CV analizi üzerinden yapılan hesaplamalar doğrultusunda elde edilen spesifik kapasitans değerinde %60 oranında azalma olmuştur. KA-(FK)1:1(3) numunesinde ise AC oranı sabit tutulurken, bağlayıcı

oranı 0,05 azaltıldı ve karbon black oranı 0,05 gram arttırıldı. Hesaplanan spesifik kapasitans değerinde ise ciddi oranda bir düşüş gerçekleşti.

4.3.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Analizleri

KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3) numunelerin 100, 250, 500 ve 1000 mA/g akım yoğunluğunda GCD şarj – deşarj analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlere ait grafikler şekil 4.14’te verilmektedir.



Şekil 4.15. KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ya ait şarj – deşarj ölçümleri

Elde edilen eğrilerin taban aralığı ne kadar genişse GCD şarj ve deşarj işlemi sırasında elektrolit iyonlarının sayısı o kadar fazladır. KA-(FK)1:1'e ait şarj – deşarj grafiği üzerinden spesifik kapasitans hesaplaması sonrasında 100 mA/g'da 246,8 F/g'lık değer elde edilmişti. Farklı karışım oranlarında hazırlanan KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3) elektrotlarında ise bu değerün üstüne çıkılamamıştır. İletkenliği arttırmak için kullanılan

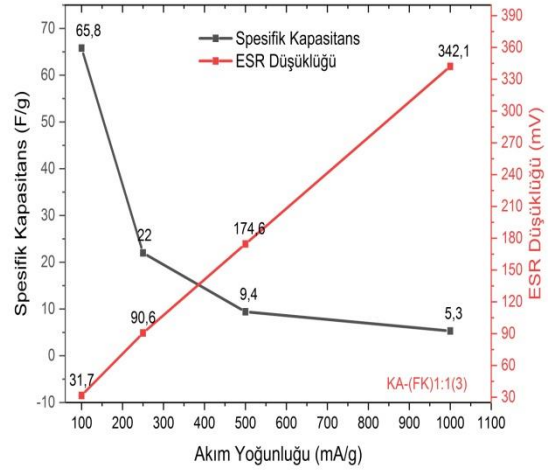
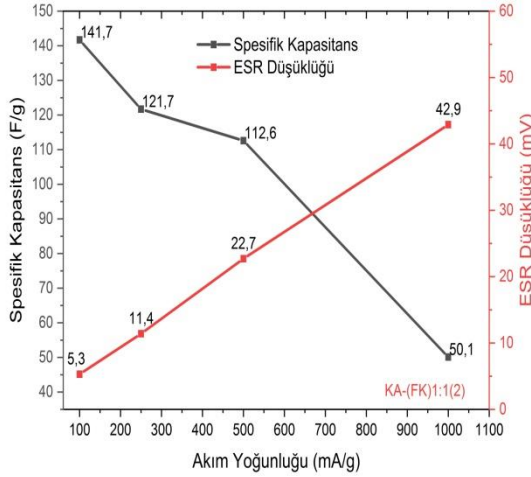
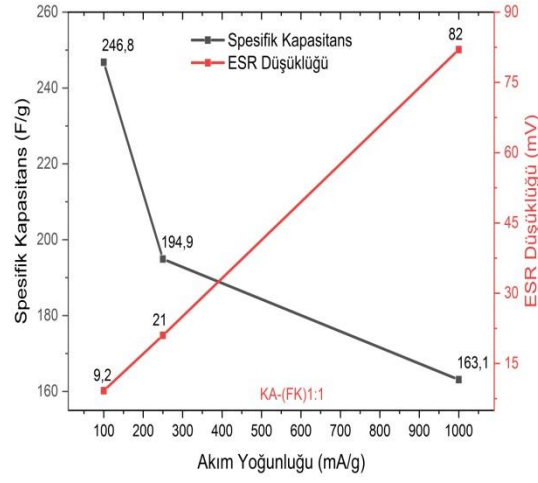
karbon black miktarının, üç kat arttığı KA-(FK)1:1(2) numunesinde spesifik kapasitans 141,7 F/g olarak hesaplanmıştır. Bağlayıcı miktarı 0,05 gram azaltılırken karbon black miktarının iki katına çıktığı KA-(FK)1:1(3) numunesinde ise spesifik kapasitans 65,8 F/g olarak bulunmuştur. Hesaplamalara ait olan veriler tablo 4.7’de verilmektedir.

Tablo 4.7. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)’ya ait spesifik kapasitans değerleri

Numune	Spesifik Kapasitans Değerleri (F/g)
KA-(FK)1:1	246,8 F/g
KA-(FK)1:1(2)	141,7 F/g
KA-(FK)1:1(3)	65,8 F/g

Elde edilen kapasitans değerleri neticesinde en iyi sonuçların;

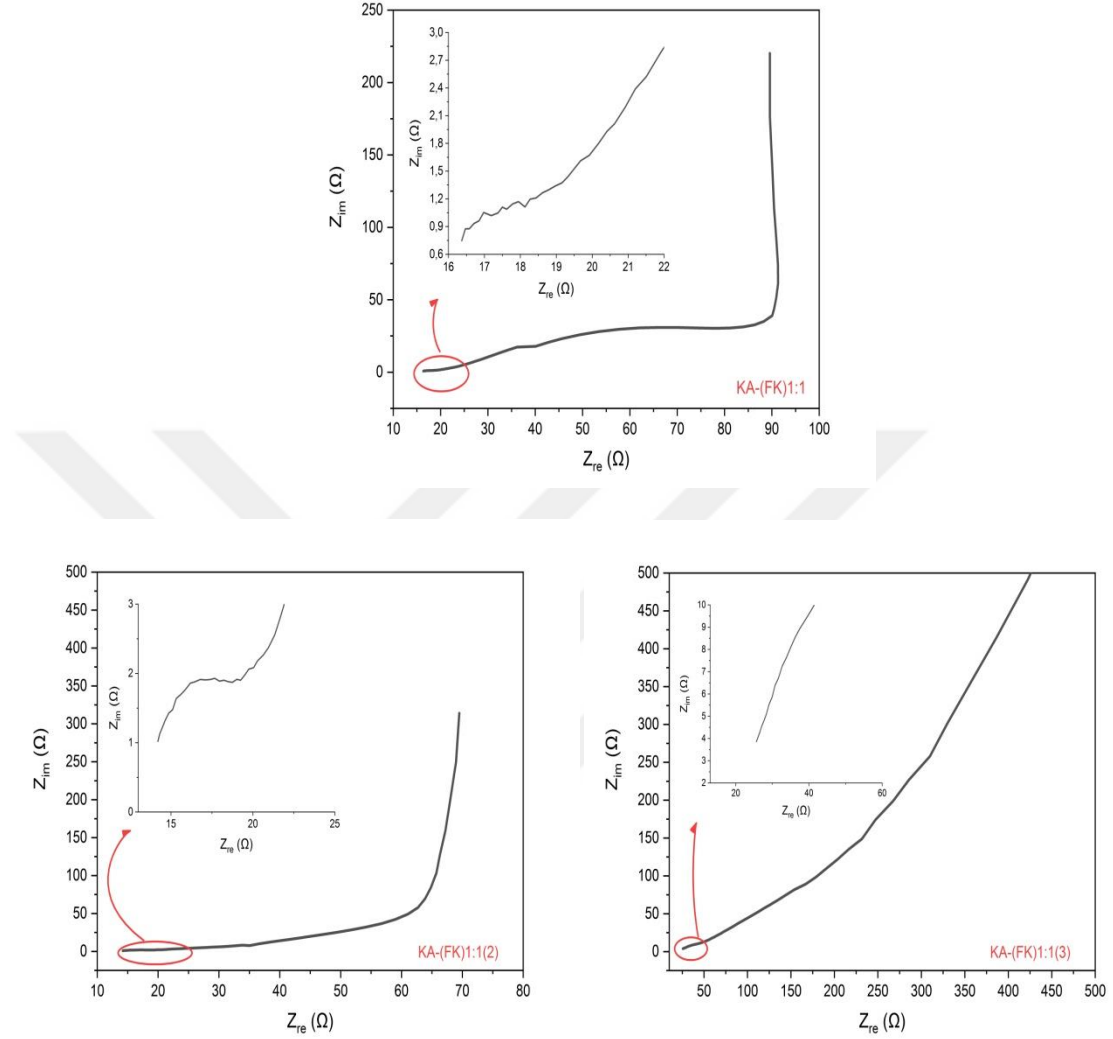
- 0,85 g AC
- 0,05 g CB
- 0,10 g PVDF oranlarında elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.16. Akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitans değerleri ve eşdeğer seri direnç (ESR) düşüşü

KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3) numunelerinde akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitansda yaşanan düşüş şekil 4.15'te görülmektedir. Bu KA-(FK)1:1(2)'de yavaş bir şekilde gerçekleşirken KA-(FK)1:1 ve KA-(FK)1:1(3)'de 100 mA/g'dan 250 mA/g'a geçişte hızlı bir düşüş meydana gelmiştir. ESR eğrileri incelendiğinde ise en altta KA-(FK)1:1(2) yer alırken en üstte KA-(FK)1:1(3) yer almaktadır. KA-(FK)1:1(2) en düşük kütle direncine sahipken en yüksek iyonik iletkenliğine sahiptir. Elektrot çamuru hazırlanırken arttırılan karbon black miktarı iyonik iletkenliğin yüksek olmasında doğrudan etkili olmuştur. KA-(FK)1:1(3) ise en yüksek kütle direncine sahiptir.

4.3.3 EIS Analizleri



Şekil 4.17. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'ye ait EIS ölçümleri

Farklı karışım oranlarında hazırlanan elektrotların EIS ölçümlerine ait veriler şekil 4.16'da verilmektedir. Numunelere ait ölçümlerden sergilemiş olduğu eğriler net bir şekilde gözükmediği için bu grafiklere ait Nyquist inset grafikleri de eklenmiştir. EIS analizi gerçekleştirilen üç numuneden KA-(FK)1:1(2)'de tipik süperkapasitif empedans eğrisi sergilemektedir. Elektrolit direnci hakkında bilgi veren yarım dairenin başlangıç noktası, hücre iç direnci hakkında bilgi veren yarım daire ve elektrotun kapasitif performansı hakkında bilgi veren bir doğru net bir şekilde görülmektedir.

CV ve GCD eğrileri üzerinden yapılan kapasitans hesapları sonrasında en yüksek değer KA-(FK)1:1 numunesinde elde edilmiştir. Elektrotun kapasitif performansını gösteren eğri

de bu numunede dik bir şekilde yol izlemiştir. Hesaplamalar sonrasında elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin EIS analizi ile örtüştüğü görülmektedir.

Tablo 4.8. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'e ait Nyquist eğrilerinin polarizasyon dirençleri

Numune	Polarizasyon Direnci
KA-(FK)1:1	27,8
KA-(FK)1:1(2)	3,50
KA-(FK)1:1(3)	12,50

CB oranının üç katına çıkarıldığı KA-(FK)1:1(2) numunesinde daire polarizasyon direnci 3,50 olarak ölçülmüştür. Diğer iki numuneye oranla daha düşük polarizasyon direncine sahip olması elektrot – elektrolit arasındaki temas direncinin düşük olduğunu ve elektrot iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bağlayıcı miktarının azaltılması ve iletkenliği arttırmak adına kullanılan CB miktarının üç katına çıkarılması ile elde edilen sonucun örtüştüğü görülmektedir.

Empedans eğrilerinde hücre içi direnç hakkında bilgi veren ölçüm sırasında oluşan yarım dairedir. KA-(FK)1:1, KA-(FK)1:1(2) ve KA-(FK)1:1(3)'e ait polarizasyon dirençleri tablo 4.8'de verilmektedir. Bu bağlamda en büyük hücre içi dirence sahip olan elektrot KA-(FK)1:1'dir. Ayrıca en büyük polarizasyon direncine sahip olması temas direncinin fazla olduğunu düşündürmektedir. Diğer elektrotlar ile kıyaslama yapıldığında bağlayıcı miktarının iki kat fazla olması da bu yargıyı kanıtlar niteliktedir. En düşük hücre içi dirence sahip olan elektrot ise KA-(FK)1:1(2)'dir.

CV ve GCD eğrilerinden yapılmış olan kapasitans hesaplamaları ile Nyquist eğrileri ile örtüştüğü görülmektedir. KA-(FK)1:1 numunesine ait eğrinin düşük frekans bölgesinde dik bir yol izlemektedir. Bu diğer elektrotlara oranla kapasitans değerinin daha yüksek olduğunu belirtmektedir. Sergilemiş olduğu eğri ve hesaplanan kapasitans ile KA-(FK)1:1(2) 141,7 F/g ikinci sırada yer almaktadır.

Tüm bu sonuçlar dahilinde KA-(FK)1:1 numunesinin ideal bir kapasitif performans sergilediği ve diğer elektrotlara oranla elektrokimyasal performansının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Böylelikle CV, GCD ve EIS analizleri sonucunda en ideal elektrot çamuru oranına sahip olduğu da söylenebilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, yüksek atık biyokütle potansiyeline sahip olan fındık kabuklarının daha verimli bir şekilde kullanılması amacıyla aktif karbon üretimi ve enerji depolama alanındaki uygulamaları incelenmiştir. Fındık kabuklarının pirolizi, doğrudan ve dolaylı olarak aktivasyon yöntemleri ile farklı yüzey özelliklerine sahip aktif karbonların üretimi sağlanmıştır. Üretilen AC örnekleri elektrot malzemesi olarak kullanımı, yüzey özellikleri (yüzey alanı, yüzey kimyası ve gözenek yapısı) ve kapasitör performansları incelenmiştir.

Fındık kabuğuna uygulanan piroliz ve kimyasal aktivasyon işlemleri sonrasında dört adet numune elde edilmiştir. Bu numuneler arasında en yüksek yüzey alanına sahip olan AC numunesi pirolizin aktivasyonu sonrasında elde edilen KA-(P-FK)'da $908 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Böylelikle direkt aktivasyona oranla fındık kabuğunun pirolizinin aktivasyonu sonrasında yüzey alanının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Aktivasyon oranının yüzey alanına etkisini incelemek için fındık kabuğuna 1:1 ve 1:4 oranında KOH eklenmiştir. BET yüzey alanı sonuçlarında aktivasyon oranının artması ile yüzey alanında büyük oranda azalma olduğu görülmüştür.

Tez kapsamında yer alan AC numunelerinin kimyasal yapıları RAMAN analizi ile incelenmiştir. Elde edilen değerler kapsamında KA-(FK)1:1'in diğer AC numunelerine oranla daha amorf yapıda olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. KA-(FK)1:1 ve KA-(FK)1:4'e (direkt aktivasyon numuneleri) oranla KA-(P-FK)'nın daha grafitik bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Direkt aktivasyon KA-(FK)1:4 ve dolaylı aktivasyon ile üretilen KA-(P-FK)'da aynı oranda kimyasal aktive edici kullanılmıştır. Böylelikle pirolizin etkisinin daha net görülmesi hedeflenmiştir. Fındık kabuğunun pirolizi ve fındık kabuğunun direkt aktivasyonu sonrasında üretilen AC örnekleri SEM analizi ile incelenmiştir. KA-(FK)1:4'ün SEM görüntülerinde daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Ancak BET analizinde yüzey alanının çok daha düşük olması KA-(P-FK)'da gözeneklerin makro boyutta olmaması ve gözeneklerin dış yüzeyin aksine iç yüzeyde geliştiğini göstermektedir. AC numunelerinin yüzey kimyası, yüzey alanı ve gözenek yapısının detaylı bir şekilde incelenmesinin ardından enerji depolama alanında kullanılabilirliğini test etmek için elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesine geçilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümlere geçilmeden önce AC numunelerinin elektrot çamurları laboratuvar ortamında aynı şartlar altında hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot çamurlarının

çalışma elektrotunun üzerine damlatılması ve kurutulması ile CV, GCD ve EIS ölçümleri yapılmıştır. CV ve GCD analizleri ile üretilen aktif karbonların spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

CV analizleri gerçekleştirilen tüm numunelerde 5 ile 500 mV/s arasında tarama hızı uygulanmıştır. Elde edilen ölçümler incelendiğinde en yüksek kapasitans değerinin 5 mV/s tarama hızında olduğu görülmüştür. Hesaplanan kapasitans değerleri doğrultusunda en yüksek değer KA-(FK)1:1 numunesinde 52,34 F/g olarak bulunmuştur. Piroliz numunesi olan P-FK en düşük kapasitans değerine sahiptir. Fındık kabuğunda aktivasyon oranının artması ile birlikte kapasitans değerinde üç katı kadar bir azalmanın olduğu görülmüştür. En yüksek yüzey alanının elde edildiği KA-(P-FK) ise 5,25 F/g'lık değerle direkt aktivasyon işlemlerinin gerisinde kalmıştır. Burada yüzey alanının büyük olmasının kapasitans değerine her hangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Şarj – deşarj ölçümleri sonrasında elde edilen grafik kapasitans değerleri hakkında genel bir izlenim vermektedir. Deşarj eğrileri üzerinden yapılan spesifik kapasitans hesaplamaları sonrasında en yüksek değer CV eğrilerinde de olduğu gibi KA-(FK)1:1'da elde edilmiştir. GCD analizi sonrasında yapılan hesaplamalarda KA-(FK)1:1'nin 246,8 F/g'lık değere sahip olduğu görülmüştür. Piroliz numunesinin ve KA-(FK)1:4'ün spesifik kapasitans değerleri de CV analizindeki hesaplamalar ile benzerlik göstermektedir. Pirolizin aktivasyonu sonrasında üretilen KA-(P-FK)'da ise spesifik kapasitans 84,5 F/g olarak hesaplanmıştır. Her iki analiz yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonrasında fındık kabuğunun direkt aktivasyonu sonrasında üretilen KA-(FK)1:1'in en yüksek kapasitans değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı aktivasyon oranına sahip olan doğrudan ve dolaylı aktivasyon ile üretilen numunelerde ise fındık kabuğunun direkt aktivasyonunun spesifik kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Empedans ölçümleri gerçekleştirilen dört numune de süperkapasitif empedans eğrisi sergilemektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde KA-(FK)1:1'in ideale yakın bir kapasitif performans çizdiği görülmektedir. KA-(P-FK) ve KA-(FK)1:4'te elde edilen Nyquist eğrileri ise düşük frekans bölgesinde dik bir doğru izlememektedir. Bu eğri kapasitif özelliği hakkında bilgi vermektedir. EIS eğrileri üzerinden elde edilen sonuç CV ve GCD eğrilerinden hesaplanmış olan kapasitans değerlerini doğrular niteliktedir.

En yüksek kapasitans değerinin elde edildiği KA-(FK)1:1 numunesinden daha iyi sonuç elde edebilmek adına elektrot çamuru hazırlanırken kullanılmış olan AC, CB ve PVDF miktarlarında değişiklik yapılmıştır. Hazırlanan iki farklı elektrot çamurunun

elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilerek CV ve GCD eğrileri üzerinden kapasitans hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan değerler doğrultusunda KA-(FK)1:1 numunesinde kullanılan elektrot çamurunun daha ideal olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak tamamlanan yüksek lisans çalışması kapsamında fındık kabuğundan üretilen (biyokütle temelli) aktif karbonların düşük maliyetli olmasının yanı sıra elde edilen sonuçlar neticesinde süperkapasitörler ve enerji depolama sistemlerinde kullanımını umut vaat etmektedir.



KAYNAKLAR

- Abioye, A. M. and Ani, F. N. 2015. Recent Development in the Production of Activated Carbon Electrodes from Agricultural Waste Biomass for Supercapacitors: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52: 1282–93.
- Ahmed, S., Hussain, S., Ahmed, H., and Rafat, M. 2018. High Performance Supercapacitor From Activated Carbon Derived From Waste Orange Skin. *American Institute of Physics*.
- Anonim, 2020a. <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy/granular-activated-carbon-gac> (Erişim Tarihi: 16.09.2020)
- Anonim, 2020b. <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy/powder-activated-carbon-pac> (Erişim Tarihi: 16.09.2020)
- Anonim, 1994. <https://www.termodinamik.info/biyokutle-enerjisi> (Erişim Tarihi: 05.01.2020)
- Anonim, 2013. www.haberler.com/dogu-karadeniz-bolgesi-nde-yesili-korumak-icin-5310607-haberi (Erişim tarihi: 19.12.2019)
- Anonim, 2018. <https://bepa.enerji.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 20.12.2019)
- Anonim, 2020c. <https://www.enerji.gov.tr/tr-tr/sayfalar/biyokutle> (Erişim Tarihi: 25.12.2019)
- Bağcı, S. 2014. Lupinus Albus'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltideki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, 94.
- Balbaşı, M. and Şahin, A. 2015. Düşük Karbıçerikli Simetrik Süperkapasitör Uygulaması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 30 (4).
- Barakat, N. A. M., El-Deen, A. G., Shin, G, Park, M. and Kim, H. Y. 2013. Novel Cd-Doped Co/C Nanoparticles for Electrochemical Supercapacitors. *Materials Letters* 99: 168–71.
- Bridgwater, A. V., and Peacocke, G. V. C. 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (1): 1–73.

- Chen, H., Guo, Y. C., Wang, F., Wang, G., Qi, P. R., Guo, X. H., Dai, B. and Yu, F. 2017. An Activated Carbon Derived from Tobacco Waste for Use as A Supercapacitor Electrode Material.” *New Carbon Materials* 32(6): 592-599.
- Chen, X., Jeyaseelan, S. and N. Graham. 2002. Physical and Chemical Properties Study of the Activated Carbon Made from Sewage Sludge. *Waste Management* 22 (7): 755–60.
- Çağal F. E. 2009. *Biyokütle Enerjisi Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi*
- Condon, J. B. 2006. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. *Measurements and Theory* TN 37748 – 5011.
- Dai, C., Wan, J., S, J. and Ma, F. 2017. Hollow Activated Carbon With Unique Through-Pore Structure Derived From Reed Straw for High-Performance Supercapacitors. *Materials Letters* S0167-577X(17)30191-X.
- Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J. and Tang, J. 2010. Preparation of Activated Carbons from Cotton Stalk by Microwave Assisted KOH and K₂CO₃ Activation. *Chemical Engineering Journal* 163 (3): 373–81.
- Deng, H., Zhang, G., Xu, X., Tao, G., and Dai, J. 2010. Optimization of Preparation of Activated Carbon from Cotton Stalk by Microwave Assisted Phosphoric Acid-Chemical Activation. *Journal of Hazardous Materials* 182 (1–3): 217–24.
- Dehkhoda, A. M., Gyenge, E. and Ellis N. 2016. A Novel Method to Tailor The Porous Structure of KOH-Activated Biochar and Its Application in Capacitive Deionization and Energy Storage. *Biomass and Bioenergy* 87 (2016) 107 – 121
- Durak, H. 2019. *Biyokütlenin Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırma Yöntemi İle Sıvılaştırılması* *Journal of Turkish Studies*. 14. 263-278.
- Farajı, S. 2014. *Activated Carbon Nano-Fiber From Polymers*.
- Farma, R., Dereman, M., Awitdrus, A., Talib, I. A., Taer, E., Basri, N. H., Manjunatha, J. G., Ishak, M. M., Dollah B. N. M. and Hashmi, S. A. 2013. Preparation of Highly Porous Binderless Activated Carbon Electrodes from Fibres of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Application in Supercapacitors. *Bioresource Technology* 254 – 261.
- Freeland, C. 2000. *Sale of the Century: The Inside Story of the Second Russian Revolution* 177: xiii, 370.

- Gökçe, Y. 2014. Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 269 s.
- Gürgen, S. 2018. Demir Katkılı Spinel Lityum Titanat Yapılarının Hazırlanması ve Süperkapasitör Uygulamaları.
- Gürtan İnal, İ. I. 2016. Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 266 s.
- Hamparyan, B. 2015. AAO Şablonlar İçerisine Nikel Biriktirme İle Yüksek Kapasiteli Hibrit Kapasitör Elektrotlarının Üretimi, 92 s.
- Horax, K. M., Bao, S., Wang, M. and L, Y. 2017. "Analysis of Graphene – Like Activated Carbon Derived From Rice Straw for Application İn Supercapacitor." Chinese Chemical Letters S1001-8417(17)30472-2.
- İnal, I. G. and Aktaş, Z. 2015. " The Performance of Supercapacitor Electrodes Developed From Chemically Activated Carbon Produced From Waste Tea." Applied Surface Science S0169-4332(15)02161-3.
- Jiang, L., Yan, J., Hao, L., Xue, R., Sun, G. and Yi, B. 2013. High Rate Performance Activated Carbons Prepared from Ginkgo Shells for Electrochemical Supercapacitors. Sciverse Sciencedirect 146 – 154.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. and C. Namasivayam. 2001. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste. Bioresource Technology 76 (1): 63–65.
- Kalemtaş, A. 2016. Mmm303 Metalurji ve Malzeme Labaratuarı I Föyü (7)
- Kan, T., Strezov, V. and Evans, T. J. 2016. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57: 1126–40.
- Kar, T. 2018. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Bazı Atık Biyokütle Karışımlarının Katelitörsüz ve Katelizörlü Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.
- Karnan, M., Subramani, K., Srividhya, P. K. and Sathish, M. 2017. Electrochemical Studies on Corncob Derived Activated Porous Carbon for Supercapacitors Application in Aqueous and Non-Aqueous Electrolytes. Electrochimica Acta 228:

586–96.

- Kapdi, S. S., V. K. Vijay, S. K. Rajesh, and Prasad, R. 2005: Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context. *Renewable Energy* 30 (8): 1195–1202.
- Kayman, E. 2009. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 107 s.
- Kenisarin, M. M. 2010: High-Temperature Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (3): 955–70.
- Kobyas, M. 2004: Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. *Bioresource Technology* 91 (3): 317–21.
- Li, X., Han, C., Chen, X. and Shi, C. 2010. Preparation and performance of straw based activated carbon for supercapacitor in non-aqueous electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 303 – 309.
- Marsh, H. 2002. Porosity in Carbons in Foundation Course Lectures, 1–20.
- Mckendry, P. 2002. Energy Production From Biomass. *Biosource Technology*: 37 – 46
- Mohamad Nor, N., Lau, L. C., Lee, K. T. and Mohamed, A. R. 2013. Synthesis of Activated Carbon from Lignocellulosic Biomass and Its Applications in Air Pollution Control - A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4): 658–66.
- Monser, L. and Adhoum, N. 2002. Modified Activated Carbon for the Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater. *Separation and Purification Technology* 26 (2–3): 137–46.
- Nagano, S., Tamon, H., Adzumi, T., Nakagawa, K. and T. Suzuki. 2000. Activated Carbon from Municipal Waste. *Carbon* 38 (6): 915–20.
- Örkün, Y. 2011. Fındık Kabuğundan Fiziksel ve Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, 106 s.
- Özay, Y., Ateş, H. ve Taner F. 2020. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri.

- Özfidan, M. 2019. Biyokütlenin Piroliz Reaktivitesinin Farklı Yöntemler Kullanılarak İncelenmesi.
- Öztürk, T. P. 2015. Embriyo Atık Kültür Sıvısının Raman Spektroskopisi İle Analizi.
- Özyurt, İ. 2006. Biyokütle Atık Madde Olarak Ayçiçeği Çekirdeğinin Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, 85 s.
- Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B. ve Sastry, A. M. 2010. A Review of Conduction Phenomena in Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 195 (24): 7904–29.
- Redondo, E., Carretero-González, J., Goikolea, E., Ségalini, J. ve Roman Mysyk. 2015. “Effect of Pore Texture on Performance of Activated Carbon Supercapacitor Electrodes Derived from Olive Pits. *Electrochimica Acta* 160: 178–84.
- Rozzi, T., Snyder, J. ve Debra Novak. 2012. Pilot Study of Aromatic Hydrocarbon Adsorption Characteristics of Disposable Filtering Facepiece Respirators That Contain Activated Carbon. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 9 (11): 624–29.
- Ryu, K. S., Kim, K. M., Park, N. G., Park, Y. J. ve Chang, S.H. 2002. “Symmetric Redox Supercapacitor with Conducting Polyaniline Electrodes. *Journal of Power Sources* 103 (2): 305–9.
- Sarkar, S. 2017. ” Study of Activated Carbon Derived from Peanut Shell as an Electrode for Supercapacitors.” *International Journal of Science and Research* 2319-7064.
- Savova, D., Apak, E., Ekinçi, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M. ve V. Minkova. 2001. Biomass Conversion to Carbon Adsorbents and Gas. *Biomass and Bioenergy* 21 (2): 133–42.
- Scherdel, C., Reichenauer, G. ve Wiener, M. 2010. Relationship between Pore Volumes and Surface Areas Derived from the Evaluation of N₂-Sorption Data by DR-, BET- and t-Plot. *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (3): 572–75.
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A. and Vander Tumiatti. 2007. “Experiments on the Generation of Activated Carbon from Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (1-2 SPEC. ISS.): 106–11.
- Scrosati, B. and Garche, J. 2010. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal*

of Power Sources 195 (9): 2419–30.

- Senthilkumar, S. T., Senthilkumar, B., Balaji, S., Sanjeeviraja, C. and Selvan, R. K. 2011. Preparation of Activated Carbon from Sorghum Pith and Its Structural and Electrochemical Properties. *Materials Research Bulletin* 46 (3): 413–19.
- Sivachidambaram, M., Vijaya, J. J., Kennedy, L. J., Jothiramalingam, R., Al-Lohedan, H., Munusamy, M. A., Elanthamilan, E. and Merlin, J. P. 2017. Preparation and Characterization of Activated Carbon Derived from *Borassus Flabellifer* Flower as Electrode Material for Supercapacitor Applications. *New Journal of Chemistry* 0.1039/C6NJ03867K.
- Snook, G. A., Kao, P. and Best, A. S. 2011. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes.” *Journal of Power Sources* 196 (1): 1–12.
- Subramanian, V., Chen Luo, A., Stephan, M., K. S. Nahm, Thomas, S. and Wei, B. 2007. Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (20): 7527–31.
- Sun, G., Qiu, L., Zhu, M., Kang, K. and Guo X. 2018. Activated Carbons Prepared by Hydrothermal Pretreatment and Chemical Activation of *Eucommia Ulmoides* Wood for Supercapacitors Application. *Industrial Crops and Products* 41 – 49.
- TCTB, 2018. Fındık Raporu.
- Teo, E. Y. L., Muniandy, L. Eng Poh Ng, Adam, F., Mohamed, A. R., Jose, R. and Chong, K. F. 2016. High Surface Area Activated Carbon from Rice Husk as a High Performance Supercapacitor Electrode. *Electrochimica Acta* 192: 110–19.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, S. W. 2015. Physisorption of Gases, With Special Reference to The Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution. IUPAC Technical Report 87 (9-10): 1051 – 1069.
- Üçgül, G., Akgül, İ. 2010. *Biyokütle Teknolojisi*", 9 s.
- Wang G., Pan C., Wang L., Dong, Q., Yu, C., Zhao, and Qiu J. 2012: Activated Carbon Nanofiber Webs Made By Electrospinning For Capacitive Deionization *Electrochimica Acta* 65 – 70.

- Wang, K., Zhao, N., Lei, S., Yan, R., Tian, X., Wang, J., Song, Y., Xu, D., Guo, Q. and Liu, L. 2015. Promising Biomass-Based Activated Carbons Derived from Willow Catkins for High Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta* 1 – 11.
- Wang, P. H., Wang, T. L., Lin, W. C., Lin, H. Y., Lee, M. H. and Yang, C. H. 2018. Crosslinked Polymer Ionic Liquid/Ionic Liquid Blends Prepared by Photopolymerization as Solid-State Electrolytes in Supercapacitors.” *Nanomaterials* 8(4), 225.
- Wei, Q., Chen, Z., Cheng, Y., Wang, X., Yang, X. and Wang, Z. 2019. Preparation and electrochemical performance of orange peel based activated carbons activated by different activators. *Colloids and Surfaces A* 221 – 227.
- Williams, P. T., and Reed, A. R. 2006. Development of Activated Carbon Pore Structure via Physical and Chemical Activation of Biomass Fibre Waste. *Biomass and Bioenergy* 30 (2): 144–52.
- Xu, B., Chen, Y., Wai, G., Cao, G., Zhang, H. and Yang, Y. 2010. Activated Carbon with High Capacitance Prepared by NaOH Activation for Supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics* 504 – 509.
- Yaman, S. 2004. “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45 (5): 651–71.
- Yang, M., Song, X.R., Deng, P. F. and Yang, H. R. 2000: Pyrolysis and Liquefaction of Biomass. *Linchan Huaxue Yu Gongye/Chemistry and Industry of Forest Products* 20 (4): 77–82.
- Yao, S., Zhang, J., Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Zhao, M. and Liang, J. 2016. Removal of Pb(II) from Water by the Activated Carbon Modified by Nitric Acid under Microwave Heating. *Journal of Colloid and Interface Science* 463 (Ii): 118–27.
- Yaslı, M. 2019. Antep Fıstığı Kavlama Tesisi Atıklarından Hidrotermal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi.”
- Yıldırım, M. 2018. Karbon Bazlı Rutenyum (IV) Oksit Nanokompozit Sentezleri, Karakterizasyonları ve Süperkapasitör.”
- Yılmaz, M. 2014. Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi (Sers) İçin Nano-Yaklaşım Temelli Platformların Geliştirilmesi ve Tanı Amaçlı Uygulaması.
- Yoo, H. D., Jang, J. H., Ryu, J. H. Park, Y. and Seung M. O. 2014. Impedance Analysis of

Porous Carbon Electrodes to Predict Rate Capability of Electric Double-Layer Capacitors. *Journal of Power Sources* 267: 411–20.

Yumak, Tuğrul. 2016. Çeşitli Biyokütlelerden Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Biyokömür Eldesi ve Karakterizasyonu.

Yurdakul, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellerdita, M. and Palmisano, G. 2019. Chapter 4 - (Photo) Catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV – Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. *Heterogeneous Photocatalysis* 87 – 152.



ÖZGEÇMİŞ

1. Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Deniz ŞEKERLİ
Doğum Tarihi	19.04.1991
Doğum Yeri	Bakırköy / İstanbul
E-posta Adresi	deniz_sekerli@hotmail.com

2. Eğitim Bilgileri

Lisans	Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Öğr. Bölümü Eylül 2009 - Ocak 2015
Yüksek Lisans	Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Disiplinlerarası Nükleer Enerji ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Şubat 2019 –Ağustos 2020

3. Yayınlar, Çalışmalar

Proje	TÜBİTAK 218M915 – Bursiyer – “Atık biyokütlelerden elde edilen karbon temelli malzemelerin elektrot olarak kullanıldığı süperkapasitörlerin fabrikasyonu (üretimi) ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi”
Bildiri	Yumak Serap, Şekerli Deniz , Özşanlı Mehmet Ali, Karabulut Abdulkerim, Yumak Tuğrul (2019). Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Test Tekniklerinin Karşılaştırılması (TR) - Comparison of The Electrochemical Testing Methods of Supercapacitors (EN). 8. Uluslararası Meslek Yüksekokulları Sempozyumu (UMYOS 2019) (Sözlü Sunum-Tam Metin)
Bildiri	Şekerli Deniz , Yumak Serap, Özşanlı Mehmet Ali, Karabulut Abdulkerim, Yumak Tuğrul (2019). Atık Biyokütlelerden Yüksek Alanına Sahip Aktif Karbon Üretimi (Tr) -Production of Activated Carbon With High SurfaceAreaFromWasteBiomass (En). 8. Uluslararası Meslek Yüksekokulları Sempozyumu (UMYOS 2019) (Sözlü Sunum-Tam Metin)