

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇAY ATIĞI BİYOKÜTLESİNDEN TÜRETİLEN YÜKSEK  
PERFORMANS KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR  
UYGULAMALARINA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI**

**Tuğba BOLAT MADEN**

**TEZ DANIŞMANI**

**Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜL**

**JÜRİ ÜYELERİ**

**Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK**

**Dr. Öğr. Üyesi Canan AKSOY**

**RİZE-2020**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAY ATIĞI BİYOKÜTLESİNDEN TÜRETİLEN YÜKSEK PERFORMANS  
KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINA UYGUNLUĞUNUN  
ARAŞTIRILMASI**

Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜL danışmanlığında, Tuğba BOLAT MADEN tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile oluşturulan jüri tarafından 13/04/2020 tarihinde Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Unvanı, Adı Soyadı**

**İmza**

Başkan

: Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Canan AKSOY

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜL

*(Handwritten signatures of the jury members)*



*(Handwritten signature of the institute director)*  
Doç. Dr. Ferhat KALAYCI  
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

## ÖNSÖZ

Enerji, modern ekonomilerin anahtar parçalarından bir tanesidir. Yaşam standartlarının artması, daha büyük ekonomilere sahip olma, sosyal ve ekonomik kalkınma gibi nedenlerle enerjiye sahip olmak gereklidir. Enerji kaynaklarının kullanımının artması ve enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi, hem insanoğlunun artan enerji ihtiyacının karşılanması hem de enerjinin portatif kullanımı için çok önemlidir.

Süperkapasitörler; yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj ve deşarj özellikleri olan enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörlerdeki performansı etkileyen en önemli parça elektrotlardır. Elektrot materyali olarak alternatif, yenilenebilir, sürdürülebilir, yerli ve temiz karbon kaynağı olarak biyokütlenin kullanıldığı enerji depolama materyali geliştirilmesi bu çalışmanın ana amacı olmuştur. Bu çalışmada, çay atıkları biyokütlesinin pirolizi ile elde edilen ve yüzey fonksiyonel gruplarınca zengin olan karbon materyalin (biyokömürün) yüksek performans karbon olarak süperkapasitör enerji depolama uygulamalarına uygunluğu araştırılmıştır. Geliştirilen karbon materyalin enerji depolama kapasitesi, potansiyostatik/galvanostatik ölçümlerle belirlenmiştir. Böylece yerli ve yerel kaynaklar kullanılarak enerji depolama sistemlerinin geliştirilebileceğinin ortaya konması hedeflenmektedir.

Bu çalışma bu noktaya gelinceye kadar her zaman yanımda olan, umudumu kaybettiğim her an bana umut aşılayan, hiçbir zaman neşesini ve enerjisini kaybetmeyen, karşılaştığım her zorlukta varlığını hissettiğim sadece tez çalışmamda değil hayatımın tüm aşamalarında desteğini hissettiğim, umut ışığım çok değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜL'e teşekkürü borç bilirim. Çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, her konuda fikrine başvurduğum, tüm zorluklarda yanımda olan, beni cesaretlendiren ve tüm sorunlara çözüm odaklı yaklaşan ve varlığıyla hayatıma neşe katan sevgili eşim Serdar MADEN'e teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmaları süresince desteklerini esirgemeyen ekip arkadaşlarım Ayşenur GÜNDOĞDU ve Sözer SÖZER'e de teşekkür ederim.

Tuğba BOLAT MADEN

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Çay Atığı Biyokütlesinden Türetilen Yüksek Performans Karbonun Süperkapasitör Uygulamalarına Uygunluğunun Araştırılması” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 13/04/2020



Tuğba BOLAT MADEN

*Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

# ÇAY ATIĞI BİYOKÜTLESİNDEN TÜRETİLEN YÜKSEK PERFORMANS KARBONUN SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

**Tuğba BOLAT MADEN**

**Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜL**

Bu çalışmada endüstriyel çay atıklarından, gözenek yapısı geliştirilerek türetilen karbonun enerji depolama kapasitesi elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında biyokütle kaynağından yüksek performans karbon türetilmiş, karbonun detaylı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda türetilen karbon materyalin 29 F/g enerji depolama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Böylece ucuz, yerli, milli ve çevre dostu enerji depolama materyallerinin geliştirilebileceği ortaya konulmuştur.

**2020, 54 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Süperkapasitör, Yenilenebilir Karbon, Çay Atığı.

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF THE SUITABILITY OF HIGH PERFORMANCE CARBON DERIVED FROM TEA WASTE BIOMASS FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS**

**Tuğba BOLAT MADEN**

**Recep Tayyip Erdogan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Energy Systems Engineering  
Master Thesis  
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Gökçen AKGÜL**

In this study, the energy storage capacity of carbon derived from industrial tea wastes was determined by electrochemical methods. In the first stage of the study, high performance carbon was derived from biomass resource and detailed characterization of carbon was performed. As a result of the electrochemical measurements, it was found that the carbon materials have 29 F / g energy storage capacity. Thus, it has been demonstrated that cheap, local, national and environmentally friendly energy storage materials can be developed.

**2020, 54 pages**

**Keywords:** Supercapacitor, Renewable Carbon, Tea Waste

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET .....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GENEL BİLGİLER.....	10
1.1. Giriş .....	10
1.2. Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC) .....	14
1.3. Psödokapasitörler.....	16
1.4. Hibrit Kapasitörler .....	17
1.5. Kapasitans.....	17
1.6. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri .....	19
1.7. Biyokömür Aktivasyon Yöntemleri .....	21
1.7.1. Fiziksel Aktivasyon .....	22
1.7.2. Kimyasal Aktivasyon .....	23
1.7.3. Mikrodalga Destekli Aktivasyon.....	23
1.8. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Malzemeler .....	24
1.9. Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması.....	25
1.10. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar.....	26
1.10.1. Döngüsel Voltametri.....	26
1.10.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj.....	27
1.10.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.....	28
1.11. Literatür Özeti.....	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	33
3. BULGULAR .....	37
3.1. Karbon Numunelerin Karakterizasyonları.....	37
3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar.....	40
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR .....	44

5. ÖNERİLER .....	47
KAYNAKLAR .....	48
ÖZGEÇMİŞ .....	54





## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.</b>	Enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri (Muzaffar vd., 2019) .....	11
<b>Şekil 2.</b>	Süperkapasitörlerin şematik gösterimi (Yıldırım, 2017).....	12
<b>Şekil 3.</b>	Yüklü geleneksel kapasitör (İnal, 2016) .....	13
<b>Şekil 4.</b>	Yüklü EDLC tipi süperkapasitör (Vangari vd., 2012) .....	15
<b>Şekil 5.</b>	Psödokapasitör modeli (Vangari vd., 2012).....	16
<b>Şekil 6.</b>	Hibrit kapasitörler (Vangari vd., 2012).....	17
<b>Şekil 7.</b>	Süperkapasitörlerde görülen farklı enerji depolama mekanizmalarının oluşturduğu CV eğrileri (Ratha ve Samantara, 2018).....	27
<b>Şekil 8.</b>	İdeal ve ideal olmayan GCD eğrileri.....	28
<b>Şekil 9.</b>	EIS eğrisinin şematik gösterimi (Ratha ve Samantara, 2018).....	28
<b>Şekil 10.</b>	(a) Piroliz ünitesi şematik çizim (b) Biyokömür eldesinde kullanılan laboratuvar ölçekli piroliz reaktörü (c) Piroliz sistemi ısıtma programı .....	34
<b>Şekil 11.</b>	(a) Elektrokimyasal ölçümlerin alındığı elektrot sistemi şematik çizim (WE; çalışma elektrodu, CE; sayım elektrodu, RE; referans elektrot), (b) 3 elektrot sisteminin fotoğrafı .....	35
<b>Şekil 12.</b>	(a) Karbon çalışma elektrodu (WE; çalışma elektrodu, $r = 0,3\text{cm}$ $A = 0,071\text{ cm}^2$ ) (b) Tüm çalışma sistemi .....	36
<b>Şekil 13.</b>	Karbon numunelerin XRD analizleri .....	37
<b>Şekil 14.</b>	Partikül boyut analizi (a) BC-K11, (b) BC-K12, (c) BC-K14 .....	38
<b>Şekil 15.</b>	Döngüsel voltametri eğrileri (a) BC-K11, (b) BC-K12, (c) BC-K14 .....	41
<b>Şekil 16.</b>	Tarama hızı-kapasitans grafiği .....	43

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Süperkapasitör çeşitleri (Vangari ve Jiang, 2012) .....	13
<b>Tablo 2.</b> Farklı elektrot malzemeleri kullanılan süperkapasitörler .....	19
<b>Tablo 3.</b> Farklı biyokütle kaynakları kullanılarak elde edilen aktif karbonlar ve kapasitans değerleri .....	32
<b>Tablo 4.</b> Türetilen karbon numunelerin yüzey alanları .....	39
<b>Tablo 5.</b> Türetilen karbon numunelerin değişen tarama hızlarında kapasitans değerleri.....	42



## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Elektrot Yüzey Alanı
AN	Asetonitril
C	Kapasitans
CV	Döngüsel Voltametri
D	Elektrotlar Arasındaki Mesafe/Dielektrik Madde Kalınlığı
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka Süperkapasitör
EIS	İmpedans Spektroskopisi
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
$\epsilon_R$	Bağıl Dielektrik Sabiti
$\epsilon_0$	Boşluğun Dielektrik Sabiti
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
OMC	Düzenli Mezogözenekli Aktif Karbon
P	Kapasitörün Gücü
PANI	Polianilin
PC	Propilen Karbonat
PEDOT	Poli-(3,4-etilen dioksi tiyofen)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
PVA	Polivinilalkol

## 1. GENEL BİLGİLER

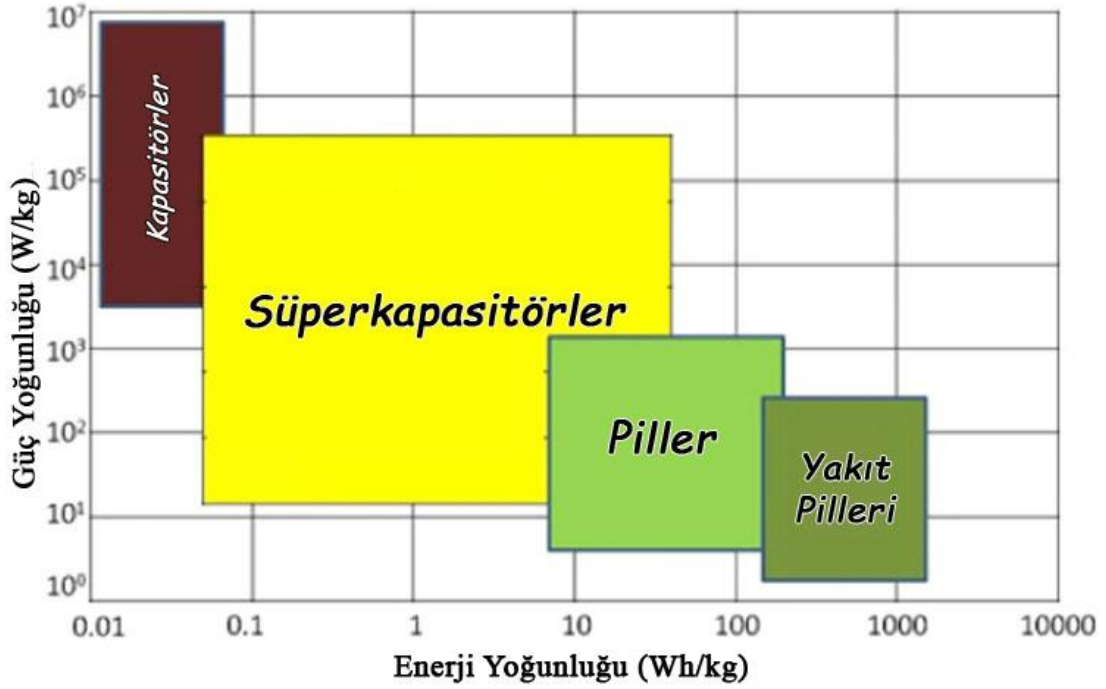
### 1.1. Giriş

Son yıllarda teknolojiye yaşanan gelişmeler enerjiye olan ihtiyacı sürekli artırmaktadır. Mevcut durumda kullanılan fosil kökenli yakıtlar artan talebi karşılamada yetersiz kalmaktadır. Hızla gelişen teknoloji ve artan nüfusun oluşturduğu talep, fosil yakıtların oluşum hızından daha kısa sürede tüketilmesine neden olmaktadır. Ayrıca iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi insanlık ve çevre için tehdit oluşturan unsurlar, fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanılmasının neden olduğu hava kirliliğinden kaynaklanmaktadır. TÜİK çevre ve enerji istatistikleri verilerine göre 2017 yılında toplam sera gazı emisyonu CO<sub>2</sub> eşdeğeri olarak 526,3 milyon ton (mT) olarak hesaplanmıştır (URL-1). Bu ölçümlerde enerji kaynaklı emisyonlar 379,9 mT ile % 72,2'lik bir orana sahiptir. İstatistiklerden de anlaşılacağı üzere tüm dünyada temiz, yenilenebilir, çevre dostu enerji teknolojilerine yönelim gerekmektedir.

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimle birlikte ihtiyaca hızlı ve güçlü şekilde cevap verebilen enerji depolama ve dönüşüm sistemlerine duyulan ilgi artmaktadır. Hızla gelişen teknoloji, elektrikli arabalar, şarj edilebilir piller, endüstriyel güç gereksinim sistemlerindeki gelişmeler enerji depolama uygulamalarında kolay taşınabilir yüksek güç ve yüksek enerji yoğunluklu sistemleri odak noktası haline getirmektedir. Piller, bataryalar ve kapasitörler enerji sektöründeki ihtiyacı karşılamak için gereken depolama sistemleri olarak görülmektedir (İnal vd., 2015). Bu sistemlerde enerji üretimi elektrot/elektrolit çevresinde gerçekleşirken elektron ve iyon taşınımı farklıdır (Winter ve Brodd, 2004). Bataryalarda enerji dönüşümü elektrot yüzeyinde gerçekleşen redox tepkimelerine dayanırken kapasitörlerde elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektrolit iyonlarının hareketi ile oluşan elektrokimyasal çift tabaka (EDLC) ya da tersinir faradayik tepkimeler gerçekleşir (Gao vd., 2017).

Kapasitörlerin bir çeşidi olan süperkapasitörler enerjiyi hızlı depolayıp hızlı aktaran yüksek güç yoğunluklu sistemlerdir. Süperkapasitörler, kapasitörlere göre daha hızlı enerji depolayıp daha hızlı enerji aktarabilirler (İnal, 2016). Süperkapasitörler operasyonel kararlılık, güvenilirlik, uzun kullanım ömrü, kolay uygulanabilme ve kullanılabilme özellikleri nedeniyle tercih edilen önemli şarj edilebilir depolama araçlarındandır (Cheng vd., 2020).

Enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji kapasitelerini karşılaştırmak için kullanılan Ragon Diyagramı'nda piller ve kapasitörler arasındaki boşluğu süperkapasitörlerin doldurduğu görülmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri (Muzaffar vd., 2019)

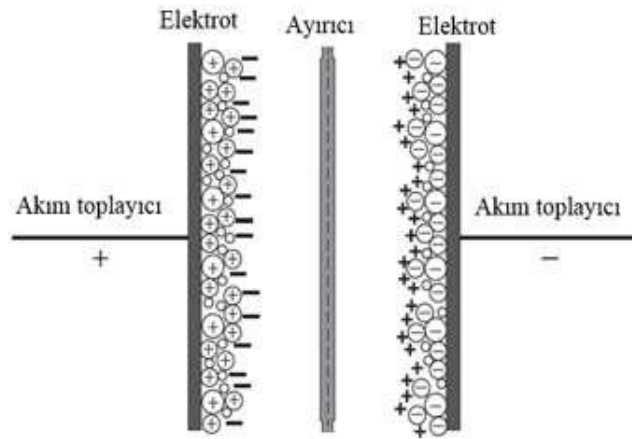
Ragon grafiğinde dikey eksen enerji depolama (şarj) hızını gösterirken yatay eksen enerjinin aktarılma (deşarj) hızını göstermektedir (Yıldırım, 2017). Süperkapasitörler yüksek güç yoğunlukları nedeniyle kapasitörlere kıyasla enerjiyi daha hızlı depolayabilirler. Sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu ise depolanan enerjinin pillere nazaran daha hızlı aktarılmasına olanak sağlar. Örneğin araçlardaki gibi ani hızlanma/ani frenleme gibi hızlı güç gerektiren uygulamalarda süperkapasitörler yüksek avantaj sağlamaktadır.

Süperkapasitörlere olan ilgi son zamanlarda artsa da ilk çalışmalar General Electric ve Standart Oil of Ohio firmaları tarafından 1950-1970 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Üretilen ilk süperkapasitörün kapasitansı 1 Farad (F) olarak ölçülmüştür. 1971 yılında patenti SOHIO firması tarafından alınmıştır. 1982 yılında "Gold Cap" isimli yüksek ESR'ye sahip süperkapasitör Panasonic firması tarafından ticari olarak pazarlanmıştır. Aynı yıl Pinnacle Research Institute (PRI) tarafından düşük

ESR sergileyen EDLC geliştirilmiştir. 1992 yılında Maxwell Laboratuvarları, 1 kF kapasiteli “Boost Cap” adı verilen düşük ESR değerli EDLC süperkapasitörleri ticari olarak satışa sunmuştur. General Elektrik ve Becker’in 1957 yılında ürettiği yüksek karbonlu süperkapasitörden sonra bu kapasitörler Maxwell Technologies, NESSCAP, NEC, Panasonic, AVX gibi şirketler altında ticarileştirilmiştir (Alptekin, 2018).

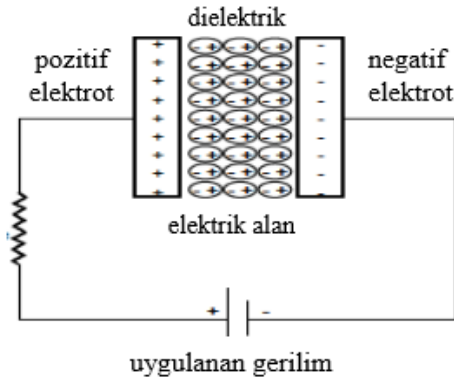
Süperkapasitörler günümüzde önemli uygulama alanlarına sahip olmakla birlikte gelişimleri de her geçen gün artmaktadır. Operasyonel kararlılık, güvenlik, kullanım ömrü ve kullanım kolaylığı, yüksek döngü ömrü, yüksek güç yoğunluğu, düşük maliyet, yüksek elektriksel dayanım, geniş yüzey alanı süperkapasitörlerin birçok alanda tercih edilmesine olanak sağlar (Cheng vd., 2020; Pontiroli vd., 2019). Çok yönlü kullanılabilme özelliği nedeniyle şehir içi ulaşım, elektrikli araçlar, taşınabilir cihazlar, yüksek yoğunluklu şarj/deşarj uygulamalarında tercih edilirler (Zhang vd., 2018). Ayrıca acil enerji uygulamaları, taşınabilir elektronik cihazlar, endüstriyel güç uygulamaları ve bazı hibrit sistemlerde uygulama alanı mevcuttur (İnal, 2016).

Geleneksel kapasitörler iki elektrot ve bir dielektrik tabakadan oluşan güç depolama sistemleridir. Kapasitörlerde enerji depolanması gerilim anında zıt yüklerin (+/-) elektrotlarda birikmesi ve aradaki dielektrik tabaka sayesinde ayrı tutulmaları ile olur (Şekil 2).



**Şekil 2.** Süperkapasitörlerin şematik gösterimi (Yıldırım, 2017)

Kapasitörlerde enerji depolanması fiziksel ve tersinirdir. Kapasitörlerin enerji depolayabilme özellikleri kapasitans olarak adlandırılır. Birimi “Farad (F)”tır. Depolanan enerji kapasitans ile orantılıdır (Şekil 3).



**Şekil 3.** Yüklü geleneksel kapasitör (İnal, 2016)

Kapasitöre gerilim uygulandığında elektrodun biri pozitif yüklenir ve elektrolit içindeki (-) yükler bu tarafa yönelir. Diğer elektrot da negatif yüklenir ve (+) yüklü elektrolit iyonları bu tarafa yönelir. Böylelikle elektrot/elektrolit arasında ara yüz oluşur (Doğru, 2016). Aynı çalışma prensibi süperkapasitör için de geçerlidir. Yüksek güç yoğunluklu olan süperkapasitörlerde enerji dönüşümü redox tepkimesine dayanmaz. Bu nedenle süperkapasitör elektrotlarını anot ve katot olarak adlandırmak tam olarak doğru bir tanımlama değildir. Bu şekilde tanımlama temelde yüklerin dağılımıyla ilgilidir. Düşük elektrot potansiyelli ve daha fazla (-) iyon içeren elektrot anot olarak adlandırılırken, yüksek elektrot potansiyelli daha fazla (+) iyon içeren elektrot katot olarak adlandırılır (Winter ve Brodd, 2004).

Arayüzde gerçekleşen tepkimelerin çeşidine göre süperkapasitörler; elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörler, psödokapasitörler ve hibritkapasitörler olarak adlandırılırlar. Tablo 1’de enerji depolama mekanizmaları ve elektrot çeşidine göre süperkapasitörlerin sınıflandırılması görülmektedir.

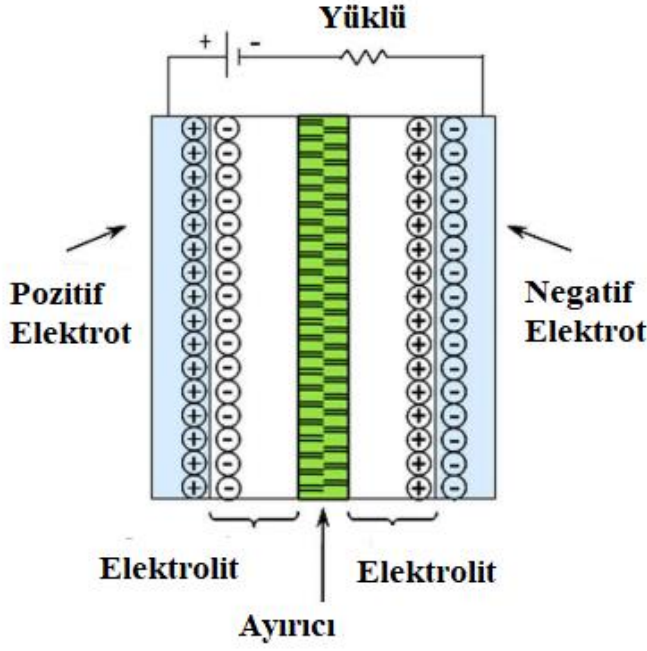
**Tablo 1.** Süperkapasitör çeşitleri (Vangari ve Jiang, 2012)

Süperkapasitör tipi	Kullanılan elektrot malzemesi
Elektrokimyasal Çift Tabaka Süperkapasitör (EDLC)	Aktif Karbon, Karbon Aerojeller Karbonnanotüpler Grafen
Psödokapasitörler	Metal oksitler İletken Polimerler
Hibritkapasitörler Simetrik Asimetrik Pil Tipi	Karbon malzemeler- iletken polimerler Karbon malzemeler-metal oksitler

## 1.2. Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC)

Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörler (EDLC) en yaygın süperkapasitör tipidir. Elektrolit çözeltisi içine daldırılmış iki adet elektrottan oluşurlar. Elektrotlar arasında iyon geçirgen bir ayırıcı vardır. Elektrot malzemesi olarak karbon esaslı maddeler kullanılır. Enerji dönüşümü elektrot ve elektrolit arasındaki elektrostatik etkileşim temeline dayanan bir sistemdir (Yang vd., 2019). Sisteme gerilim uygulandığında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde kendiliğinden şarj mekanizması oluşur. Oluşan bu şarj mekanizması sayesinde cihazın binlerce döngü ömrü sonunda bile kapasitansında değişme olmaz (Gomez-Martin vd., 2019). Elektrolit iyonları gözenekli elektrot yapısına fiziksel olarak tutunarak (adsorbsiyon) çift tabakada yüklenme oluştururlar (Kim vd., 2013). Yüklenme sırasında yüksek yüzey alanlı elektrot pozitif olarak yüklenir. Elektrolit içinde bulunan negatif iyonlar elektrot yüzeyine doğru hareket ederler ve ara yüz oluştururlar (Doğru, 2016). Yük depolama sırasında elektrolit ile elektrot ara yüzeyinde oluşan “elektriksel çift tabaka” nedeniyle her bir elektrot/elektrolit ara yüzeyi ayrı bir kapasitör gibi davranır. Elektrot yüzeyinde çift tabaka oluşumu 8-10 s gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu nedenle EDLC potansiyel değişikliklerine çok hızlı cevap verebilir. EDLC’lerde oluşan ilk tabaka adsorplanmış elektrolit iyonlarının oluşturduğu “Helmholtz Tabakası” ikinci tabaka ise zıt yüklü yüzey üzerinde depolanmış serbest elektrolit iyonlarının oluşturduğu tabakadır. EDLC’de şarj depolama özelliği faradayik ya da kimyasal değil, fizikseldir. Elektrik yükü, elektrolit/elektrot ara yüzeyinde meydana gelen iyonik tabakada depolanır. Şekil 4’te yüklü bir EDLC görülmektedir.





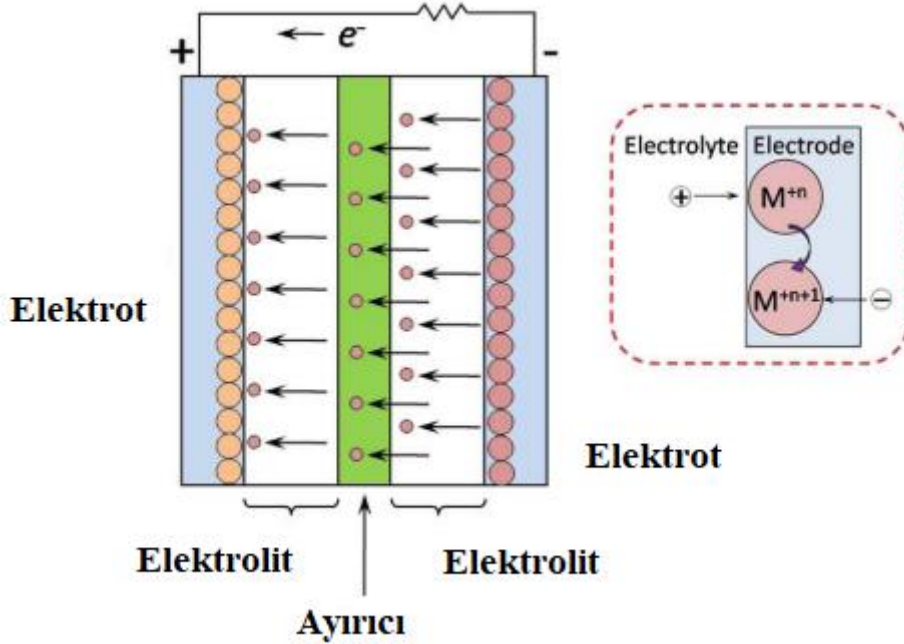
**Şekil 4.** Yüklü EDLC tipi süperkapasitör (Vangari vd., 2012)

EDLC'lerde enerji dönüşümü üç farklı modelle incelenmiştir (Alptekin, 2018). Birinci model Helmholtz tarafından önerilmiş olup elektrolit/elektrot ara yüzeyinde oluşan yüklerin ayrımını tanımlamaktadır. Helmholtz'a göre elektrolit iyonlarının zıt yüklü elektrota yönelmesiyle nötralizasyon sağlanır ve aradaki mesafe arttıkça gerilimde düşme gözlenir. Diğer bir modelde ise Gouy ve Chapman, çift tabaka oluşumunun kationların yüzeydeki anyonları dengelemesi sırasında anyonlar tarafından oluşturulduğunu savunur. Konsantrasyonun da dikkate alındığı bu yaklaşımda iyonların yüzeye ulaşmasında sınırlar vardır. Son yaklaşım ise Stern tarafından geliştirilmiş olup iyonların nokta yükler gibi davrandığını ve iyon hareketi için sınırların olmadığını savunur (Ahmer vd., 2018).

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot olarak kullanılacak maddenin yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, elektrokimyasal kararlılık ve elektriksel iletkenlik özellikleri önem taşır. Çünkü bu özellikler toplam kapasitans üzerinde etkilidir. Gözenek boyut kontrolü EDLC'ler için çok önemlidir. Yüksek kapasitans değerine ulaşmak için elektrolitlerin elektrot yüzeyindeki ulaşılabilir alanını artırmak gerekir (Yang vd., 2019).

### 1.3. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler elektrot malzemesi olarak metal oksitler, metal katkılanmış karbon ya da iletken polimerlerin kullanıldığı yüksek enerji yoğunluklu süperkapasitörlerdir (Vangari vd., 2012). Psödokapasitörlerde yük taşınımı yüzeyde adsorpsiyonla yüzeye yakın yerlerde ise redoks reaksiyonları ile olur. Adsorbe edilen iyonlar elektrot malzemesi ile etkileşime girmez, sadece yük taşır (Poonam vd., 2019). Bu tip süperkapasitörler faradayik proseslerle şarj/deşarj döngüsü gerçekleşir (İnal vd., 2015). Psödokapasitörlerde elektrot/elektrolit ara yüzünde gerçekleşen elektron transferi sayesinde enerji depolanır. Psödokapasitans etkisi elektrot kapasitesi, elektrot gözeneklerinin yapısı ve boyutu ile birlikte elektrotların absorbladığı iyonların kimyasal çekiciliğine de bağlıdır (Poonam vd., 2019). Şekil 5'te psödokapasitör modeli görülmektedir.



Şekil 5. Psödokapasitör modeli (Vangari vd., 2012)

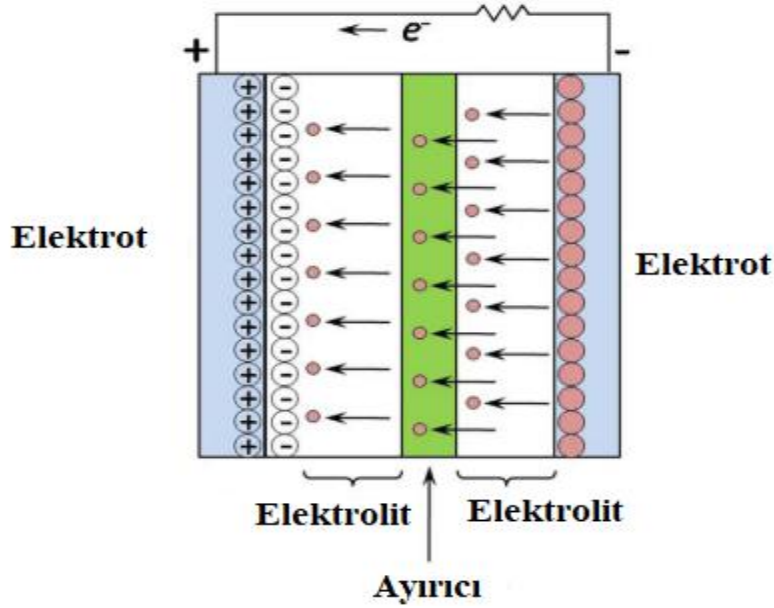
Psödokapasitörlerde kullanılan ve redox davranışı sergileyen malzemeler geçiş metal oksitleri ( $IrO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $V_2O_5$ ,  $Co_3O_4$ ), geçiş metal sülfürleri ve iletken polimerler (PANI, PPy, PVA, PEDOT) olarak sınıflandırılabilir (Poonam vd., 2019).

## 1.4. Hibrit Kapasitörler

Hibrit kapasitörler, elektrot malzemesi olarak karbon temeli ve metal oksit/iletken polimer gibi maddelerin kompozitlerinin kullanıldığı kapasitör tipidir. Kompozit elektrot kullanımının temel amacı psödokapasitör ve EDLC performanslarının birleştirilerek daha yüksek kapasitans ve enerji depolama özelliklerinin sağlanmasıdır.

Hibrit kapasitörler asimetrik ve pil tipi kapasitörler olarak iki sınıfa ayrılırlar. Bu sistemlerde elektrodun biri daima EDLC tipi olup diğeri de psödokapasitif özellik sağlayan elektrot (asimetrik) ya da pil tipi malzemeden oluşur (Alptekin, 2018).

Asimetrik kapasitörlerde elektrot yapıları ve reaksiyonlar farklıdır ve iletken polimerler daha çok tercih edilir. Pil tipi malzemeden oluşan hibrit süperkapasitörlerde ise genellikle Li-iyon piller kullanılır. Li-iyon elektrot kapasitansını artırıp anot potansiyelini ve hücre voltajını düşürür (Poonam vd., 2019). Şekil 6'da hibrit kapasitör modelleri görülmektedir.



Şekil 6. Hibrit kapasitörler (Vangari vd., 2012)

## 1.5. Kapasitans

Kapasitörlerde kapasitans değeri yük ve gerilime bağlı olup, yükün gerilime oranı olarak tanımlanabilir (Eşitlik 1).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Burada  $C$ , kapasitans,  $Q$ , yük (coulomb),  $V$  de uygulanan potansiyeli (volt) ifade eder. Kapasitörlerde depolanan enerji elektrot yüzey alanı, elektrotlar arasındaki mesafe ve dielektrik maddeye bağlıdır (Eşitlik 2).

$$C = \epsilon_0 \epsilon_R \frac{A}{D} \quad (2)$$

Elektrot yüzey alanı  $A$ , elektrotlar arasındaki mesafe/dielektrik madde kalınlığı  $D$ , boşluğun dielektrik sabiti  $\epsilon_0$  ve bağıl dielektrik sabiti  $\epsilon_R$  olarak tanımlanmıştır.

Kapasitörlerde güç belirlenirken elektrot malzemeleri, ayırıcılar, dielektrik/elektrolit gibi kapasitör iç bileşenleri de dikkate alınmalıdır. Bu bileşenlerin dirençleri toplamı eşdeğer seri direnç (ESR) olarak adlandırılır. Kapasitörün gücü ( $P$ ) ise eşitlik 3'e göre hesaplanır.

$$P = \frac{V^2}{4x ESR} \quad (3)$$

Çalışma prensibi kapasitörlerle benzer olan süperkapasitörler elektrotların geniş yüzey alanı ve dielektrik maddenin inceliği nedeniyle çok daha fazla enerji depolayabilirler. Süperkapasitörler spesifik enerji ve güç değerleri bakımından geleneksel kapasitörler ve yakıt pilleri arasındaki boşluğu doldururlar.

Süperkapasitörün elektrot hücre kapasitansı eşitlik 4 yardımıyla hesaplanır.

$$C = \frac{I \Delta t}{m_m \Delta V} \quad (4)$$

Burada  $C$  kapasitans (F/g),  $I$  şarj/deşarj akımı (A),  $\Delta t$ deşarj süresi (s),  $m_m$  çalışma elektrodundaki toplam kütle (g),  $\Delta V$  ise toplam potansiyel fark (V) olarak tanımlanmıştır.

## 1.6. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerin en önemli bileşeni elektrottur. Süperkapasitörlerin kapasitans değeri elektrot malzemeyle yakından ilgilidir. Elektrotun elektrokimyasal özelliği;

- Spesifik/etkin yüzey alanı
- Gözenek şekli ve boyutu
- Yüksek termal ve kimyasal kararlılık
- Yüzey fonksiyonel gruplar ve ıslatılabilirlik
- Gözenek boyut dağılımı
- Elektrokimyasal iletkenlik

ile doğrudan ilişkilidir (Yumak vd., 2019).

Elektrodun yüzey alanının kapasitans değeri üzerinde etkisi büyüktür. Ancak yüzey alanının fazla olması yeterli değildir. Özellikle EDLC’lerde şarj/deşarj döngüsünün elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi dolayısıyla elektrolit iyonlarının erişimine uygun yüzey önem taşımaktadır.

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri karbon malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler olarak sınıflandırılır. Yüksek yoğunluklu enerji dönüşümü etkin gözenekli elektrot malzemesinin sağladığı geniş yüzey alanından kaynaklanır. Farklı elektrot malzemeleri kullanılarak yapılan bazı çalışmalar Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Farklı elektrot malzemeleri kullanılan süperkapasitörler

Elektrot malzemesi	Elektrolit	Spesifik kapasitans (F/g)	Referans
Aktif karbon fiber kumaş	Sulu KOH çöz.	208	Xu vd., 2007
Mezo/makro gözenekli karbon	Sulu KOH çöz.	130	Zhao vd., 2008
Nano yapılı grafit	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	170-570	Gomibuchi vd., 2006
NiOH/iletken grafit	Sulu KOH çöz.	180	
MnO <sub>2</sub> /PEDOT	Sulu KOH	120	Duffy vd., 2008
Aktif Karbon/ LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sulu Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	280	Boehm, 2002
PbO <sub>2</sub> /Aktif Karbon	Sulu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71.5	Wang ve Xia, 2005

Süperkapasitör uygulamalarında tercih edilen iletken polimerler yüksek kapasitans ve iletkenlik, düşük eşdeğer seri direnç özelliklerine sahiptir. Genellikle psödokapasitörlerde kullanılırlar. Redox tepkimesine dayanan yük depolama özellikleri olan iletken polimerler yüksek voltaj aralığı, yüksek depolama kapasitesi, tersinirlik ve düşük maliyet özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Başlıca iletken polimerler PANI, PPy, PTh, PEDOT ve bunların türevleri olarak sıralanabilir.

Metal oksitler yüksek iletkenlik, geniş spesifik kapasitans, uzun kullanım ömrü nedeniyle tercih edilen malzemelerdir (Vangari vd., 2012). Enerji yoğunlukları karbon malzemelere göre daha fazladır. Elektrokimyasal kararlılıkları, düşük direnç özellikleri nedeniyle faradayik reaksiyonlar için elverişlidir. Rutenyum oksit, kobalt oksit, nikel oksit, vanadyum oksitler en çok tercih edilen metal oksitlerdendir.

EDLC uygulamalarında genellikle elektrot malzemesi olarak karbon temelli malzemeler tercih edilirler. Yüksek gözenek yapısı, kararlılık ve ayarlanabilir gözenek boyut dağılımı karbon malzemeleri tercih nedeni yapmıştır. EDLC süperkapasitörlerde kullanılan başlıca karbon malzemeler aktif karbon, karbon aerogeller, grafen ve karbon nanotüplerdir (Yu vd., 2018). Tüm sistemlerde olduğu gibi süperkapasitörlerde de üretim maliyeti düşük ve yüksek çalışma performansına sahip malzemeler tercih edilmektedir. Diğer elektrot ham maddelerine göre ucuz maliyet ve geniş kullanım alanı nedeniyle karbon daha çok tercih edilmektedir. Bu amaçla kullanılan karbonun polimer ya da kömür temelli olması hem maliyet hem de çevresel olarak dezavantajlıdır. Karbon nanotüpler ve grafen ise yüksek yüzey alanına sahip olmakla birlikte üretim koşullarının zorlu ve maliyetli olması nedeniyle ticari uygulamaları sınırlandırmaktadır.

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanlı ve gözenekli malzemelerdir. Aktif karbonların gözenek boyutu makrogözenek ( $>50$  nm ) mezogözenek( 2-50 nm ), mikrogözenek ( $<2$  nm) olarak sınıflandırılır (İnal, 2016). Son yıllarda bu sınıflandırmaya nanogözenek ( $<100$  nm), süper mikrogözenek (0,7-2 nm), ultra mikrogözenek ( $<0,7$  nm), terimleri de eklenmiştir (Yang vd., 2019). Aktif karbonlar diğer karbon malzemelere göre daha ucuzdur. Yüksek gözeneklilik elektriksel iletkenlik açısından dezavantaj sağlayabilir (Vangari vd., 2012).

Grafen tek tabakalı karbon atomlarının üst üste dizilmesiyle oluşmuş iki boyutlu (2D) karbon yapısıdır. Termal ve elektriksel iletkenliği çok iyi olmakla birlikte kapasitans özelliğinin artırılması için oksijen gibi gruplarla modifiye edilerek (grafen oksit) kullanılmaktadır (Alptekin, 2018).

Karbon nanotüpler, üç boyutlu karbon yapısı olup elektronik, mekanik ve kimyasal karakteristikleri açısından iyi bir malzemedir (Vangari vd., 2012). Gözenek boyut dağılımı düzenlidir, elektriksel dirençleri düşüktür ve güç kapasiteleri yüksektir. Ancak yüzey alanlarının düşük olması nedeniyle kullanımı zordur.

Üretimi kolay, çevreci ve yenilenebilir karbon kaynakları son zamanlarda popüler araştırma konuları arasına girmiştir. Yenilenebilir tek karbon kaynağı olan biyokütle temelli karbon malzemelerin enerji depolama özellikleri hakkında çalışmalar yapılmaktadır (Gao vd., 2017). Biyokütlenin pirolizi ile istenilen amaca uygun gözenekli karbon malzemeler (biyokömür) elde edilebilir.

Biyokütle, yaşayan organizmalar ve bu organizmalardan türeyen toplam küttedir. Temelde organik moleküller (selüloz, hemiselüloz, lignin) ve inorganik elementlerden (sodyum, demir, potasyum vb.) oluşan biyokütlenin kimyasal bileşimindeki farklar biyokömür üretiminde çeşitlilik sağlar. Biyokömür; biyokütlenin oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıkta termokimyasal pirolizi ile organik yapısının karbonlaştırılması ile elde edilir (Akgül, 2017). Piroliz sonucunda yapıdaki uçucu bileşenler uzaklaşırken organik bileşenler de karbonlaşır. Böylelikle yüksek karbon içerikli (% 75-85) yenilenebilir karbon elde edilir (Lehmann ve Joseph, 2012).

Biyokömür genellikle amorf yapıdadır ve yüzey fonksiyonel grupları (-COOH, -OH, -C, -O) bakımından zengindir. Yüksek karbon içeriği, üstün gözenek yapısı ve yüzey özellikleri nedeniyle EDLC'de iyonların hareketi için cezbedicidir. Amorf yapısı elektriksel özelliklerinin geliştirilmesini kolaylaştırır. Fonksiyonel gruplarca zengin olması ise kapasitans değerlerinin iyileştirilmesine ve yapıya diğer atomların katılmasına olanak sağlar (Barbera vd., 2014; Lee vd., 2018). Biyokömürün gözenek yapısı, elektriksel ve yüzey özellikleri gibi özellikleri çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle iyileştirilerek kapasitans değeri artırılabilir. Böylelikle süperkapasitör uygulamalarında etkinliği artırılabilir.

### **1.7. Biyokömür Aktivasyon Yöntemleri**

Karbon malzemelerin boyutlandırılabilirliği elektriksel ve iyonik özellikleri üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Tabakalar halinde bulunan karbon yapılar elektrot olarak kullanımına olanak sağlar. Levha şeklindeki morfolojik yapı, elektrot hazırlanırken oluşan kümeleşme (Van der Waals kuvvetlerinin etkileşimi sonucu)

nedeniyle elektrolit tüm hacme değil sadece elektrot kenarlarına ulaşabilir. Bu durumda ulaşılacak kapasitans değeri düşer. Kapasitans değerini artırmak için gözenekli yapılar elde edilerek elektrolitin tüm alana ulaşması amaçlanır (Gomez-Martin vd., 2019).

Farklı üretim yöntemleri (yavaş/hızlı piroliz ) ve farklı başlatıcılar kullanılarak elde edilen biyokömürler farklı aktivasyon metodları ile kullanım amacına uygun hale getirilebilir. Başlatıcı olarak kullanılan biyokütle asitle muamele edildiğinde mineral içeriği azaltılabilir. Biyokömür  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  gibi kimyasallarla impregne edilerek gözeneklilik artırılabilir. İndirgeyici ortam kullanarak metal nanopartiküllerle yüklenebilirler (Akgül vd., 2019). Biyokütle temelli karbon malzemenin aktivasyonu ile yüzey alanı artırıldığı gibi yüzey fonksiyonel grupları içeren heteroatomlar da yapıya katılabilir. Bu fonksiyonel yapılar yüzey ıslaklığı ile elektronik iletkenlik oluşturarak kapasitif performansı artırır (Yumak vd., 2019).

### **1.7.1. Fiziksel Aktivasyon**

Biyokütle kaynağının karbonizasyonu sonrasında oluşan biyokömürün  $CO_2$  ya da buhar ile aktivasyonudur (İnal vd., 2015). Genellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılan bu yöntem piroliz ve aktivasyon aşamalarından oluşur. Karbonizasyon süreci sırasında biyokömürün gözenekleri mineraller ile dolabileceği için veya yapısal çökme gerçekleşebileceği için gözenek yapısı yetersiz kalır. Yüksek sıcaklıkta gaz, buhar ya da karışım ile aktivasyon işlemi ile kapalı gözenekler açılır ve var olan gözenekler de genişler. Uçucular uzaklaşır ve kristalize karbon oluşumu desteklenir (Dehkhoda, 2016). Hava,  $CO_2$  ve buharla aktivasyon yapılabilir fakat aktivasyon sıcaklığı kontrollü olmalıdır.

Abioye ve Ani (2015) aktivasyon metodunun aktif biyokömürün özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada buharla ve  $CO_2$  ile aktivasyon gerçekleştirmişlerdir. Buharla aktive edilen karbonun yüzey alanı ve gözenek hacminin  $CO_2$  ile aktivasyon yöntemine göre daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca buharla aktivasyon hızı  $CO_2$  ile aktivasyondan daha hızlıdır.

Buharla aktivasyonda yüzey alanı ve gözeneklilik aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve su buhar akışından etkilenmektedir. Sıcaklık arttıkça gözenek hacmi ve yüzey alanı artmaktadır. Artan aktivasyon süresi ilk başlarda yeni gözenek oluşumunu desteklese de ilerleyen sürelerde var olan gözenekleri genişletebileceği için yüzey



alanında azalmaya neden olabilir. Buhar aktivasyonu hidrofobiteyi artırabileceği gibi yüzeyin polaritesini de artırabilir (Tan vd., 2017).

### 1.7.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, biyokömürün asit (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), baz (KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), alkali, peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>) gibi kimyasal maddelerle aktivasyonudur. Asitle muamele edildiğinde gözenek özellikleri iyileşir. Bu durumun yüzeydeki safsızlıkların/kirleticilerin asit sayesinde uzaklaşmasıyla ilgili olabileceği düşünülmektedir. İkinci olarak da asitle muamele sonrası yüzeydeki fonksiyonel gruplar artabilir (Tan vd., 2017) Aktif karbonun yüksek yüzey alanlı ve mikrogözenek yapılı olması isteniyorsa KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> gibi kimyasallarla, gözenek boyut dağılımının heterojen olması isteniyorsa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile muamele edilmesi tercih edilir (İnal vd., 2015). Kimyasal aktivasyon düşük dönüşüm sıcaklığı, kısa aktivasyon süresi, yüksek karbon verimi, geniş gözenek ve yüzey alanı gibi avantajlar sunar. Fakat aktivasyon sonrası kalıntıların uzaklaştırılması ve yıkama prosesleri zaman ve enerji kaybına neden olur. Bazı çalışmalarda kimyasal aktivasyonun iletkenliği ve elektrotun yoğunluğunu azalttığı ifade edilmiştir. Bunun sonucu olarak zayıf performans hızı ve düşük voltametrik enerji yoğunluğu gözlenebilir (Gao vd., 2017).

Kimyasal aktivasyon aracı olarak kullanılan kimyasalın biyokütleye oranı da üretilen malzemenin yüzey alanı ve gözenek yapısını etkilemektedir. Zhang vd. (2012), kamelya yağ tohumlarından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon ürettikleri çalışmada ZnCl<sub>2</sub>/COS impregnasyon oranının yüzey özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. En yüksek yüzey alanı 1935 m<sup>2</sup>/g ve kapasitans değeri 374 F/g ile ZnCl<sub>2</sub>/COS oranı 3 olan örnekte saptanmıştır. Tan vd. (2017), farklı aktivasyon ajanlarının gözenek yapısı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada aynı biyokömür örneğinde farklı aktivasyon ajanları (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) kullanılmıştır. Aktivasyon ajanı olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığında yüksek mikrogözenekler elde edilirken NaOH'lu çalışmada eşit mikro/makrogözenekler oluşmuştur. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ise gözenek yapısını tamamen bozmuştur.

### 1.7.3. Mikrodalga Destekli Aktivasyon

Bu yöntemde kondüksiyonla ısı iletimi mevcuttur ve ısı iletimi içten dışa doğrudur

(Abioye ve Ani, 2015). Geleneksel ısıtmalı yöntemlerde ısı homojen olmayan mikro yapılı karbon oluşumuna neden olmaktadır. Mikrodalga destekli aktivasyonda ise ısı içten dışa iletildiği için hızlı, etkili, kısa proses süresi ve yüksek enerji tutumu sağlamaktadır. Yüzey kimyası ve yüzey özelliklerinde önemli iyileştirmeler sağlar (Gao vd., 2017).

### **1.8. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Malzemeler**

Süperkapasitörlerde enerji depolama miktarı elektrolit çözeltisinin türüne bağlı olarak değişmektedir. Süperkapasitörlerde depolanan enerji miktarı ve bunun ne kadarının aktarılabilirdiği elektrolitle doğrudan ilişkilidir. Elektrolit çözelti elektrotun gözeneklerine doğru hareket eden ve yüzeyini ıslatan bir malzeme olduğundan sistemin güç yoğunluğu ve performansını etkilemektedir. İdeal bir elektrolit geniş potansiyel aralığında çalışabilmeli, düşük özdirenç ve düşük viskozite değerlerine sahip olmalıdır (Alptekin, 2018).

Elektrolitleri sulu, organik ve iyonik elektrolitler olarak sınıflandırmak mümkündür (Yıldırım, 2017). Elektrolitlerin yüksek iletkenlik ve yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olması gerekir.

Sulu elektrolitlerde gerilim elektrolitin asidik veya bazik olmasına göre farklı değerler alırlar (İnal, 2016). Elektriksel öz dirençlerinin düşük olması sayesinde kapasitans değerleri fazla düşmez. İyonik iletkenliği yüksek, viskozitesi oldukça düşük olan sulu elektrolitler elektrotun hızlı şarj/deşarj döngüsüne sahip olmasını sağlar. En fazla kullanılan sulu elektrolitler 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 6 M KOH'tur.

Organik elektrolitlerin gerilimleri sulu elektrolitlere göre daha yüksektir. Yüksek enerji gerektiren uygulamalarda kullanırlar. Yüksek viskoziteleri elektrot yüzeyinde daha az ıslanmaya dolayısıyla artan iç dirence neden olur. Ayrıca iyon büyüklükleri sulu çözeltilere göre daha büyük olduğu için yüzeye absorplanmaları zorlaşır. Sıkça kullanılan organik elektrolitler PC ve AN'dir.

İyonik sıvılar, istenilen sıcaklıkta sıvı hale getirilebilirler. Gerilimleri 6V'a kadar çıkabilen iyonik sıvılar yüksek kimyasal ve termal kararlılık, düşük yanıcılık ve uçuculuk özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Başlıca iyonik sıvı elektrolit 1-etil-3-metil imidazolyum bis (triflorometilsulfonilimit)'dir. Yüksek gerilimlerinde kararlılıklarını koruyabilirler. Bu da enerji yoğunluğunda artış sağlar.

## 1.9. Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların sentez yöntemi elektrotun yapısal ve elektriksel özelliklerinin kontrolünde önem taşır. Süperkapasitör elektrotu hazırlamak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar elektrokimyasal biriktirme, kimyasal banyo, kimyasal buhar çökeltme, sol-jel ve sprey kaplama olarak sınıflandırılabilir (Vangari vd., 2012).

Elektrokimyasal biriktirme yönteminde akım toplayıcı (substrat), biriktirilecek malzemenin tuz çözeltisine daldırıldığında negatif yük, substrat yüzeyine yerleşerek birikir. Bu yöntemde filmlerin kalınlığı ve polimerizasyon hızı düzenlenebilir. Uygun çökeltme çözeltisi seçilerek farklı kütlelerde ve morfolojilerde nano yapılı malzemeler elde edilebilir (Poonam vd., 2019).

Kimyasal banyo yöntemi, yüksek yüzey alanlı akım toplayıcılar (substratlar) üzerinde birikime imkân veren düşük sıcaklık tekniğidir. Malzeme akım ya da gerilim uygulaması olmadan direkt olarak yüzeyde birikebilir. Kimyasal banyo yöntemi çözeltiliye daldırılmış bir akım toplayıcı üzerinde iyonik ya da molekül formda farklı öncüller içeren çözeltiliden gelen reaksiyonla oluşur. Bu reaksiyon akım toplayıcı yüzeyinde kimyasal olarak gerçekleşir ve çekirdeklenme ile film oluşur.

Kimyasal buhar çökeltme yöntemi gözenekliliğin önemli olduğu durumlarda tercih edilir. Buhar faz altında gerçekleşen bu yöntemde başlatıcı malzeme buhar formuna getirilir (Poonam vd., 2019). Kimyasal buhar çökeltme yönteminde akım toplayıcı malzeme termal ya da plazma enerji varlığında özellikle gaz moleküllere maruz kalır. Gaz moleküller substrat yüzeyinde reaksiyona girer ya da ayrışır. Böylelikle katı ince film ya da toz oluşur (Vangari vd., 2012). Bu yöntemle elde edilen malzemeler yüksek verimlilikte düzenli kristal yapılardır.

Elektrot hazırlanmasında sol-jel metodu kullanıldığında yüksek saflıkta ve homojenlikte malzemeler elde edilir. Sol-jel metodunun iki temel varyasyonu kolloidal ve polimerik/alkoksit tekniklerdir. Her bir teknikte farklı başlatıcılar uygun sıvı ortamında (kolloidal metot-su, polimerik metot-alkol) çözülür ve asit-baz eklenerek aktive edilir (Poonam vd., 2019). Sol-jel tekniği ile elektrot üretiminde çözelti içindeki yüzeyde daldırılmalı kaplama yöntemi ile katı ince filmler üretilir. Örneğin, karbon aerogeller sol-jel metoduyla sentezlenen organik aerogellerin karbonizasyonu ile üretilir. Ürünün dokusunun, bileşiminin homojenliğinin ve yapısal özelliklerinin kontrolü

kolaydır. Ekipman gereksinimleri azdır ve maliyet düşüktür. Bu yöntem farklı yapısal özellikte malzemelerin hazırlanması için avantaj sağlar.

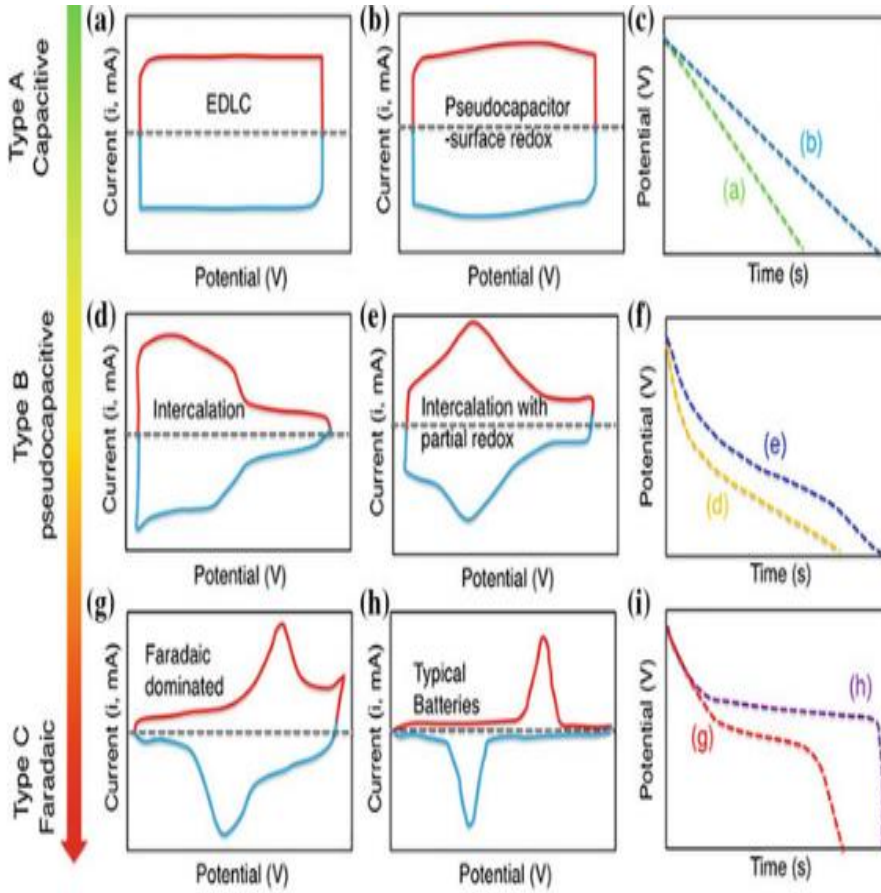
### **1.10. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar**

Süperkapasitör elektrot malzemelerinin kapasitans özellikleri elektrokimyasal karakterizasyonlarla potansiyostatik/galvanostatik olarak belirlenir. Bunun için kullanılan genel analizler; döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry, CV), galvanostatik şarj-deşarj döngüsü (Galvanostatic Charge Discharge, GCD) ve impedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)'dir.

#### **1.10.1. Döngüsel Voltametri**

Döngüsel voltametri (CV), analitin yükseltgenme veya indirgenme hızının elektrot yüzeyine kütle transferi ile sınırlı olan hücrede oluşan akımın ölçülmesi prensibine dayanır. Elektroda, doğrusal değişen potansiyel uygulanır ve akım belirlenir. Geçen akım miktarı, elektroaktif madde miktarı ile orantılıdır.

CV analiz teknikleri yük depolama mekanizmasının kapasitif, psödokapasitif ve faradayik davranışlarının ayırt edilmesinde kullanılmaktadır. Şekil 7'de enerji depolama mekanizmasının CV eğrilerindeki yansımaları görülmektedir. İdeal bir kapasitör için döngüsel voltametri şekilleri dikdörtgen şekline yakın olmalıdır. Eğrilerde görülen doğrusal liner ilişki baskın çift katmanlı davranışı gösterirken elektrot/elektrolit ara yüzünde gerçekleşen sonlu difüzyon akımının potansiyele olan bağımlılığından sapmaya neden olur. CV analizindeki kamburumsu yönelimler katodik/anodik bölgedeki faradayik davranıştan kaynaklanmaktadır (Ratha ve Samantara, 2018).

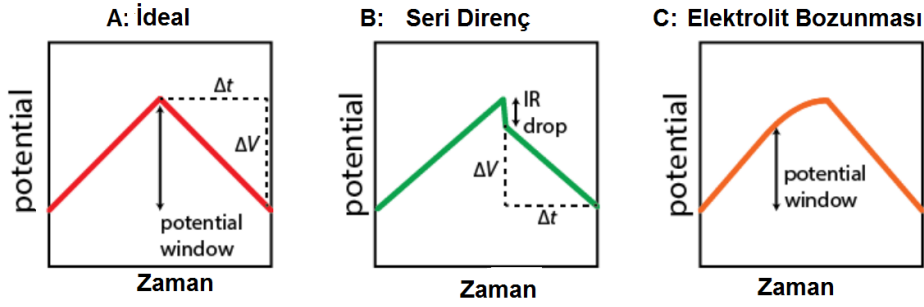


Şekil 7. Süperkapasitörlerde görülen farklı enerji depolama mekanizmalarının oluşturduğu CV eğrileri (Ratha ve Samantara, 2018)

### 1.10.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD), materyalin şarj-deşarj özelliklerini belirlemede kullanılan elektrokimyasal analiz metodudur. Şarj-deşarj karakteristiği ile materyalin tersinir özellik gösterip göstermediği de belirlenir.

Sabit akım aralığında elektrotun şarj/deşarj döngüsü incelenir. Şekil 8’de ideal bir GCD eğrisi ve olması muhtemel sapmalar görülmektedir. İdeal bir GCD eğrisinin simetrik ve ikizkenar üçgen şeklinde olması beklenir. GCD eğrileri elektrotun spesifik kapasitansı hakkında da bilgi verir. Eğrinin büyük ve geniş olması elektrotun kapasitif özelliğinin iyi olduğu ve elektrolitin yüzeye iyi ulaştığının göstergesidir (Mu vd., 2019) Eğrilerde görülen potansiyel düşmeleri IR düşmesi olarak adlandırılır ve elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine ulaşırken karşılaştığı dirençlerden kaynaklanmaktadır (Balbaş ve Şahin, 2015).

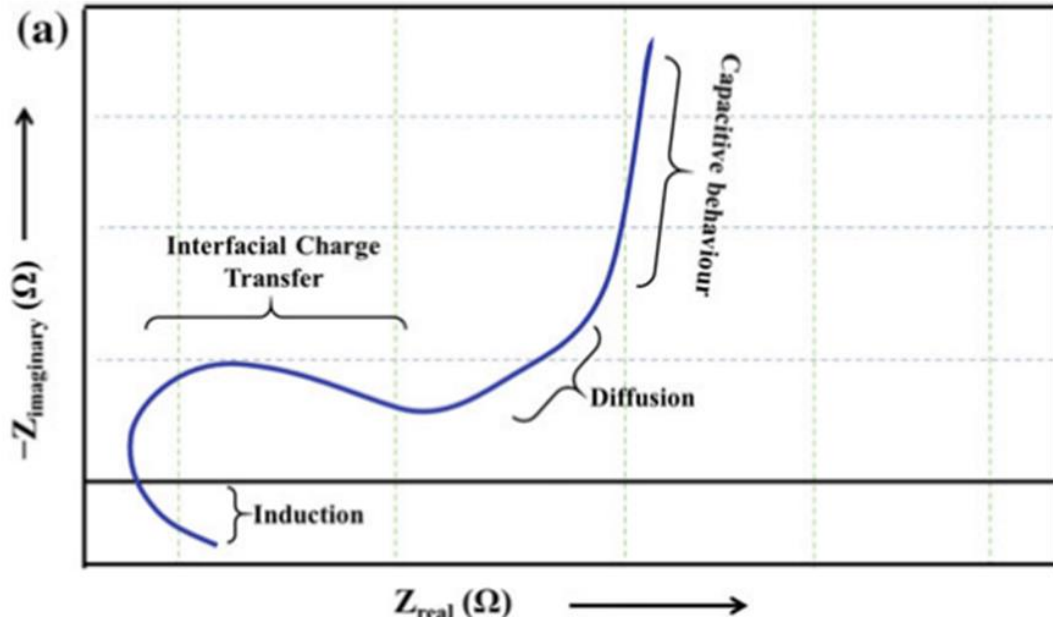


Şekil 8. İdeal ve ideal olmayan GCD eğrileri

### 1.10.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümünde elektrokimyasal sisteme küçük büyüklükte bir sinyal uygulanarak materyalin sarsma (perturbation) sinyali belirlenir. Böylece enerji depolama materyalinin homojenizitesi belirlenir.

EIS, düşük genlikli sinyalin süperkapasitördeki frekans tepkisi hakkında bilgi verir. Frekans tepkisinin yarı dairesel kısmı elektrolit/elektrot ara yüzünde gerçekleşen şarj taşınım direncini gösterirken, dik eğimli eğri ise kapasitif davranış hakkında bilgi verir (Şekil 9) (Ratha ve Samantara, 2018).



Şekil 9. EIS eğrisinin şematik gösterimi (Ratha ve Samantara, 2018)

EIS eğrilerinin düşük frekans bölgesinde gösterdiği dikey hareketi iyi bir kapasitif

davranış ve hızlı transfer işlevi sergilediğinin göstergesidir. Yüksek frekans bölgelerinde eğimin yataylaşması elektrot/elektrolit ara yüzeyinde karşılaşılan dirençten kaynaklanmaktadır (Akgül vd., 2019).

### 1.11. Literatür Özeti

Bu çalışmada endüstriyel çay atıklarından piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömürün süperkapasitör uygulamalarına uygunluğu incelenmiştir. Literatürde çok farklı biyokütle kaynaklarından türetilen karbonun süperkapasitör uygulamaları ile ilgili güncel çalışmalar bulunmaktadır.

Wang vd. (2005) yaptıkları çalışmada biyokütle malzemesi olarak söğüt çiçeklerini kullanmışlardır. Elde ettikleri biyokömürü N<sub>2</sub> ortamında KOH ile aktive etmişlerdir. Biyokömürün gözenek yapısı, yüzey alanı ve kimyasal özellikleri üzerinde aktivasyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Elektrokimyasal performansın yüzey alanına göre heteroatom içeriğine bağlı olduğunu saptamışlardır. Aktivasyon sıcaklığı 600 °C'den 800 °C'ye çıkarıldığında gözenekli karbonun yüzey alanı artarken oksijen ve nitrojen içerikleri azalmıştır. Ayrıca gözenekli karbonun elektrokimyasal özellikleri de etkilenmiştir. 600 °C'de yüzey alanı 645 m<sup>2</sup>/g, gözenek boyut dağılımı 0,7 nm, kütleli N içeriği % 2,51, kütleli O içeriği % 13,28 olarak ölçülmüştür. Maksimum spesifik kapasitans 340 F/g ile 600 °C'de elde edilmiştir. 3000 çevrim sonrasında bile % 92 kararlılık sergileyebilen üç boyutlu (3D) karbon elektrot üretebilmişlerdir.

Tian vd. (2017) çalışmalarında pamuk saplarından mikrogözenekli aktif karbon elde etmişlerdir. Aktivasyon işlemi potasyum hidroksit (KOH) ile yapılmıştır. Gözenek hacmi 1,03 cm<sup>3</sup>/g ve 1964,46 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına sahip düzenli gözenekli yüksek yüzey alanlı malzeme üretmişlerdir. Üretilen elektrot 0,2 A/g akım yoğunluğunda 254 F/g yüksek spesifik kapasitansa sahiptir. 10000 şarj/deşarj döngüsü sonunda 1 A/g akım yoğunluğuna erişildiğinde spesifik kapasitansın %96 oranında korunduğu görülmüştür. 0-1,8 V gerilim aralığında 18,14 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 450,37 W/kg'lık güç yoğunluğu ölçülmüştür.

Gopiraman vd. (2017) mısır lifi, mısır yaprağı ve mısır koçanı kullanarak gözenekli karbon elde etmişlerdir. Elde ettikleri aktif karbon örneklerini farklı sıcaklıklarda sodyum hidroksit (NaOH) ile kimyasal olarak aktive etmişlerdir. 2394,1-3475,2 m<sup>2</sup>/g aralığında değişen büyük yüzey alanına ve iyi gözenek özelliğine sahip karbon yapıları elde

etmişlerdir. Numuneler içinden 700 °C mısır koçanı (CC-700) örneği 3475,2 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanı ve 1,8359 cm<sup>3</sup>/g gözenek hacmi ile en yüksek değerleri vermiştir. Spesifik kapasitans değerleri ölçüldüğünde de en yüksek kapasitans değerinin 575 F/g ile yine mısır koçanı örneğinde olduğu görülmüştür. Mısır lifi (CF-700) 220 ve mısır yaprağı (CF-800) 280 F/g kapasitans değerlerine ulaşmıştır. CC-700 mısır koçanı örneği 20000 çevrimde bile 375 F/g'lık yüksek bir özgül sığa göstermiştir.

Lin vd. (2018) yaptıkları çalışmada azotça zengin soya fasulyesi biyokütlesini hem C hem de N kaynağı olarak kullanarak, N katkılı gözenekli karbon üretmişlerdir. Elde edilen materyal KOH ile kimyasal olarak aktive edilmiştir. Aktivasyonda kullanılan KOH miktarının morfoloji, yapı, elektrokimyasal performansa etkisini incelemişlerdir. KOH ile aktive edilmiş heteroatom katkılı sıralı gözenekli karbonun spesifik yüzey alanı 2666 m<sup>2</sup>/g, spesifik kapasitans 214 F/g olarak ölçülmüştür. KOH/C oranı 2:1 olduğunda spesifik yüzey alanı 1642 m<sup>2</sup>/g ve 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans 291 F/g değerine ulaşılmıştır. KOH/C oranı 3:1 olduğunda ise spesifik yüzey alanı 1749 m<sup>2</sup>/g ve 0,5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans 243,2 F/g, enerji yoğunluğu 12,5 Wh/kg ve güç yoğunluğu 450 W/kg değerleri saptanmıştır. 5000 şarj/deşarj çevrimi sonrasında %96.5 kararlılık gözlenmiştir.

Ferrero vd. (2015) soya fasulyesinden yüksek yüzey alanlı, optimize mikrogözenekli N katkılı karbon yapı elde etmişlerdir. Çalışmada elektrolit olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Bu elektrolitlerle çalışıldığında mükemmel kapasitif performans ve yüksek spesifik kapasitans elde edilmiştir. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ile çalışıldığında 250-260 F/g spesifik kapasitans değerleri ölçülürken, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 176 F/g değeri elde edilmiştir. Her iki elektrolitte de 20 A/g ortamında % 60 kapasitans kararlılığı saptanmıştır. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak %50 oranında fazla enerji depolandığı görülmüştür. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tabanlı süperkapasitörde enerji yoğunluğu 12 Wh/kg ve güç yoğunluğu 2 W/kg olmuştur. Biyokömürün aktivasyon sıcaklığı arttığında yüzey alanı artarken, elektriksel iç direncin azaldığı saptanmıştır. 600 °C'de 1340 m<sup>2</sup>/g olan spesifik yüzey alanı 800 °C'de 2130 m<sup>2</sup>/g'a çıkmıştır.

Elmouwahidi vd. (2017) zeytin atıkları, yağ ve sebze suları ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon yöntemi olarak KOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktivasyonu tercih etmişlerdir. KOH ile çalışırken (a) karbonizasyon-aktivasyon (b) impregnasyon-aktivasyon numuneleri hazırlamışlardır; (a) numunesinden daha gözenekli yapılar elde ederken (b) ile çalıştıklarında belirgin bir değişim gözlemlenmemişlerdir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile



aktivasyonda ise daha düşük yüzey alanlı mezogözenekli yapılar elde etmişlerdir. Bu örnekler düşük yüzey alanına rağmen daha yüksek kapasitans ve kapasitans kararlılığı sağlamıştır. En yüksek yüzey alanı 1626 m<sup>2</sup>/g, KOH ile aktivasyonda elde edilmiştir. Karbonizasyon-aktivasyon (a) numunesi 250 mA/g akım yoğunluğunda 224 F/g spesifik kapasitans en yüksek değer olarak ölçülmüştür. 12500 döngü sonunda %91 kararlılık elde edilirken H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu numunesinin kararlılığı %100 olarak saptanmıştır.

Gupta vd.(2015) sarı çamdan düşük sıcaklık (< 150°C) plazma yöntemi ile aktif karbon elde etmişlerdir. Oksijen plazma yönteminin biyokömürün mikroyapısı ve süperkapasitör özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Aktive edilmemiş biyokömür numunesinin spesifik kapasitansı 60,4 F/g olarak ölçülürken, geleneksel kimyasal aktivasyon yöntemi ile 99,5 F/g değerine ulaşmıştır. 5 dk. boyunca Oksijen plazma yapıldığında ise 171,4 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Kimyasal aktivasyonla mikrogözenek yapısı elde edilirken plazma aktivasyon mikro, mezo ve makro gözenek yapısı sağlamıştır. Spesifik yüzey alanları incelendiğinde kimyasal aktivasyonun 1144 m<sup>2</sup>/g değerle, 654 m<sup>2</sup>/g değere sahip oksijen plazma yönteminden yüksek olduğu görülmüştür.

Abioye vd. (2017), aktif karbon eldesi için palmiye yapraklarını kullanmışlardır. İki aşamalı mikrodalga kaynaklı fiziksel aktivasyon ile aktive edilen örnekler NiO ile kompozit yapılmıştır. Farklı örnekler arasından en yüksek spesifik yüzey alanı 574,37 m<sup>2</sup>/g olarak palmiye yağı bazlı küresel aktif karbon numuneden alınmıştır. En yüksek spesifik kapasitans ise 411,52 F/g ile 300 °C'de kalsine edilmiş kompozit malzemeye aittir.

Yumak vd. (2019), dallı darı bitkisinden direkt ve dolaylı kimyasal aktivasyonla biyokömür elde etmişlerdir. Çalışmada yüksek teorik psödokapasitanslı, düşük maliyetli, düşük toksisitede MnO<sub>2</sub> kullanılarak aktivasyon sağlamışlardır. Biyokütle kaynağı olarak dallı darı kullanılmıştır. İki farklı yöntemle biyokömür aktive edilerek farklı numuneler hazırlanmıştır. İlk yöntemde biyokütle KOH (a1) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(a2) ile aktive edilmiş, ikinci yöntemde biyokömür KOH (b1) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(b2) ile aktive edilmiş ve MnO<sub>2</sub> ile katkılama yapılmıştır. En yüksek yüzey alanı 1372,93 m<sup>2</sup>/g ile biyokütlenin asitle muamelesi (a2) örneğinden alınmıştır. (a1) numunelerinde spesifik kapasitans 50 F/g'dan-140 F/g'a yükselirken (a2) numunelerinde 49 F/g'dan 95 F/g değerine ulaşmıştır. (b1) örneğine MnO<sub>2</sub> katkılı olduğunda spesifik kapasitans değerinin 110 F/g değerine ulaştığı görülmüştür.

Literatürde farklı biyokütle kaynakları kullanılarak elde edilen aktif karbonlar ve kapasitans değerleri Tablo 3'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.** Farklı biyokütle kaynakları kullanılarak elde edilen aktif karbonlar ve kapasitans değerleri

Biyokütle	Aktivasyon metodu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>spes</sub> (F/g)	Elektrolit	Referans
Tahıl atıkları	KOH aktivasyon	2959	260	6 M KOH	Jin vd., 2013
Endüstriyel çay atıkları	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /mikrodalga	1327	123	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	İnal vd.,2015
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /mikrodalga	1125	203		
Kahve çekirdekleri	CO <sub>2</sub> aktivasyon	1050	176	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nabais vd., 2011
Evsel çay atıkları	KOH aktivasyon	2521-2841	275-330	2M KOH	Peng vd., 2013
Mısı ratıkları	NaOH/KOH aktivasyon	1672-1433	245.9-211.6	6 KOH	Jin vd., 2014
Biyokömür	KOH aktivason	488-2670	220-245 182-240	6M KOH	Dehkoda, 2016
Polen çiçekleri	ZnCl <sub>2</sub> impregnasyon	1422	130	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ahmed vd, 2019
Bambulif	NaOHaktivason	2366	43	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	Fujishige vd.,2017
Yer fıstığı kabukları	Metal aktivasyonu	1428	248	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Guo vd.,2019
Şeker kamışı	ZnCl <sub>2</sub> aktivasyonu	2090	103	1M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rawal vd., 2018
Meyve posası	KOH akt,vasyonu	1500-2000	300	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Suárez ve Centeno, 2019
Bambu yaprakları	KOH aktivasyonu	2221.1	193.8	3 M KOH	Zhang vd., 2018

Sonuç olarak farklı tip biyokütleden farklı aktivasyonlar ve elektrolitler kullanılarak süperkapasitör malzemeleri geliştirilebilmektedir. Bu çalışmada yerel biyokütle enerji kaynağı olan endüstriyel çay atıklarından türetilen biyokömürün kapasitans özellikleri belirlenecektir. Çay atıklarından süperkapasitör elektrot malzemesinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar literatürde sınırlı sayıdadır (Akgül vd., 2019; İnal vd., 2015). Bu çalışma ile endüstriyel olarak ortaya çıkan, çoğu zaman yakılarak bertaraf edilen yerel çay biyokütlesi enerji kaynağının katma değeri yüksek enerji depolama materyali olarak değerlendirilebileceği ortaya konulmuştur. Böylece yenilenebilir, yerli ve milli enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yenilenebilir karbon kaynağı olan endüstriyel çay atıkları biyokütlesinden yüksek performans karbon üretilmesi ve süperkapasitör uygulamaları için kapasitans özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar 3 ana kısımda yapılmıştır:

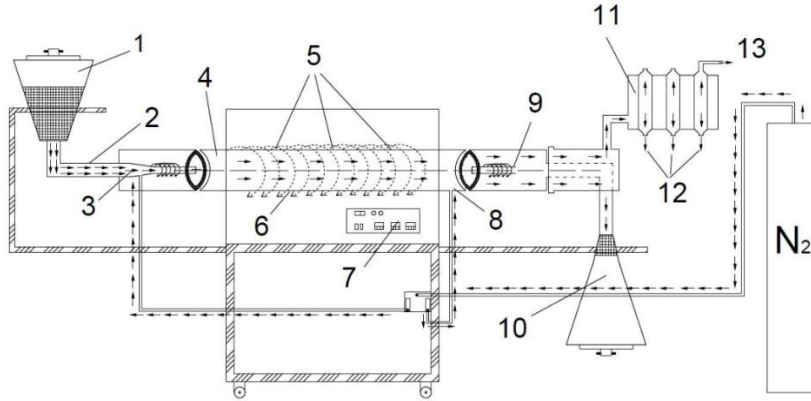
- a. Endüstriyel çay atıklarından karbon materyal türetilmesi, aktivasyon ile gözenek yapısının ve yüzey alanının geliştirilmesi
- b. Karbon numunelerinin karakterizasyonu
- c. Karbon numunelerinin kapasitanslarının elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmesi

### **Materyal Çay Atıkları Biyokütlesinden Karbon Materyal Türetilmesi, Gözenek Yapısının ve Yüzey Alanının Geliştirilmesi**

Yerel bir fabrikadan temin edilen endüstriyel çay atıkları piroliz yöntemi ile karbonize edilmiştir. Bunun için çay atıkları biyokütlesi öğütücüden (Spice&HerbGrinder IC-04A) geçirilerek 500 µm'lik elekten elenmiştir. Öğütülmüş çay atıkları 1 gün süreyle 80 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur (Haque ve Somerville, 2013). Kuru çay atıkları biyokütlesine biyokütle:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oranı 1:4, 1:2 ve 1:1 olacak şekilde potasyum karbonat yeterince saf su ile çözülerek impregne edilmiştir. İmpregne edilmiş numuneler 1 gün boyunca çalkalayıcıda (HeidolpUnimax 1010 Schekers) karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra 65 °C sıcaklıktaki etüvde tamamen kurutulmuştur. Kuru numuneler 850 °C'de Protherm döner fırında (Protherm RTR 11/100/500) (Şekil 10a-b) azot atmosferinde (1 L/min) verilen ısıtma programına göre (Şekil 10c) 1 saat sabit sıcaklıkta piroliz edilmiştir.

Piroliz sonrasında elde edilen karbon numunelerinden minerallerin uzaklaştırılması için 6 M HCl ve 6 M HF ile 2 kez yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanarak nötralize edilen karbon numuneleri 80 °C'de kurutulmuştur ve sırasıyla BC-K14, BC-K12 ve BC-K11 olarak biyokütle:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oranına göre adlandırılmıştır.

(a)

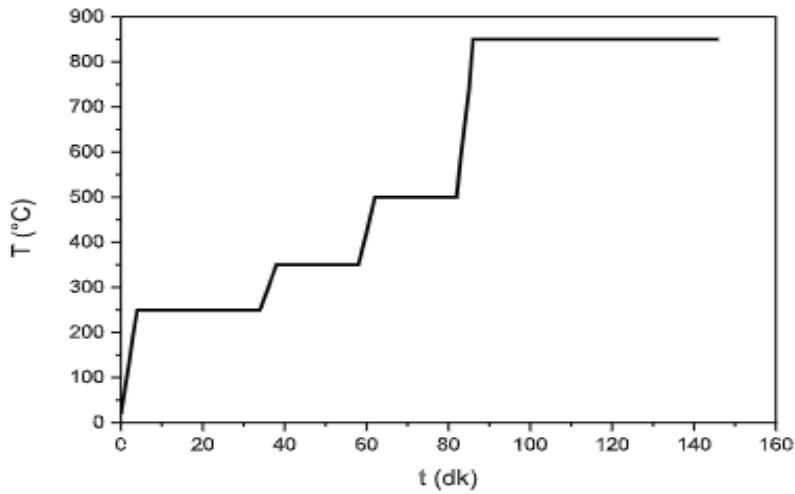


(1) Numune beslemesi (2) Numune ilerlemesini sağlayan titreşimli mekanizma (3) Helezon giriş konveyörü (4) Giriş azot beslemesi (5) Üç ayrı yerden sıcaklık ölçümü alan termokupl sıcaklık sensörü (6) Kuvars malzemeden üretilmiş piroliz reaktörü (7) Kontrol konsolu (8) Reaktör çıkışı azot gazı beslemesi (9) Helezon çıkış konveyörü (10) Katı ürün haznesi (11) Gaz ürün yoğunlaştırma ünitesi (12) Sıvı ürün (tar/piroliz yağı) haznesi ve (13) Gaz çıkışı

(b)



(c)



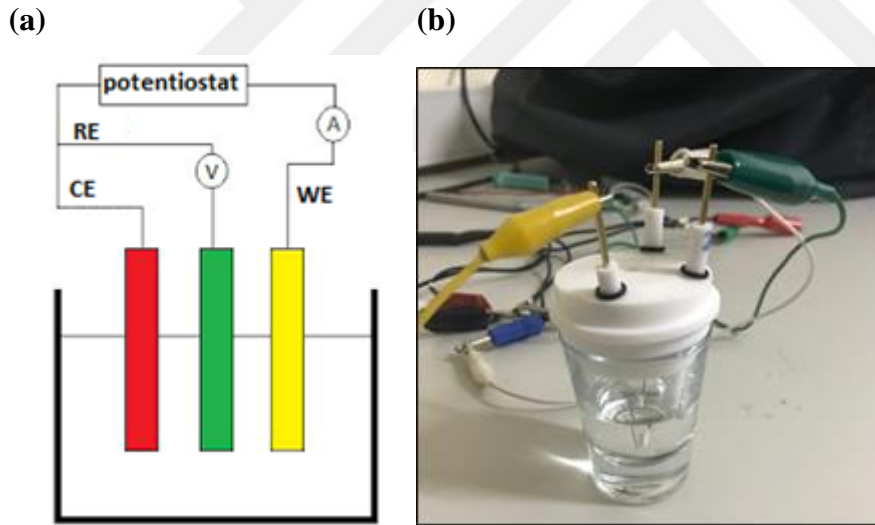
Şekil 10. (a) Piroliz ünitesi şematik çizim (b) Biyokömür eldesinde kullanılan laboratuvar ölçekli piroliz reaktörü (c) Piroliz sistemi ısıtma programı

## Numunelerin Yapısal Karakterizasyonları

Numunelerin yapısal karakterizasyonları X- Işını Difraktometresi XRD (PAN alytical/Empreyan X-ray diffractometer non-monochromatographic Cu  $K\alpha_1$ -radiation (45 kV, 40 mA,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )), Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu (BET) (Quantachrome Autosorb 1C and Quantachrome Asi Qwin™) ve partikül boyutu analizleri (Malvern Mastersizer 3.60, refraktif indeks 1,746 olarak kabul edilmiştir) ile gerçekleştirilmiştir.

## Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Numunelerin kapasitans özellikleri potansiyostat / galvanostat (IviumVertex) sisteminin döngüsel voltametri (CV) kısmı ile belirlenmiştir. Bunun için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır (Şekil 11).



**Şekil 11.** (a) Elektrokimyasal ölçümlerin alındığı elektrot sistemi şematik çizim (WE; çalışma elektrodu, CE; sayım elektrodu, RE; referans elektrot) (b) 3 elektrot sisteminin fotoğrafı

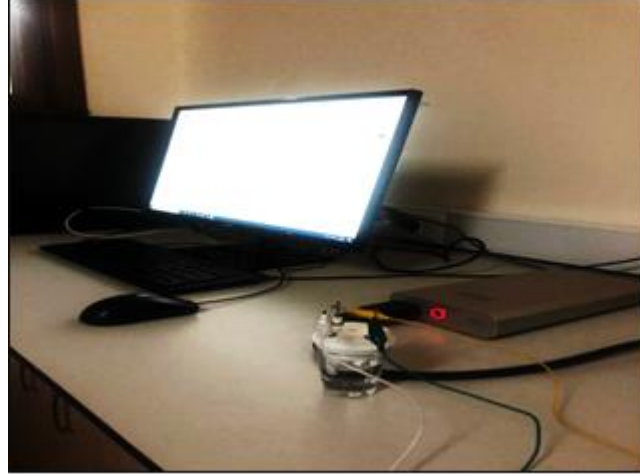
Sayım elektrodu (CE) platin tel, referans elektrodu (RE) Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrodu (WE) ise camsı (glassy) karbon elektrot ( $0,071 \text{ cm}^2$ )'dur.

Şekil 12'de ölçümlerde kullanılan karbon çalışma elektrodu ve tüm sistem görülmektedir.

(a)



(b)



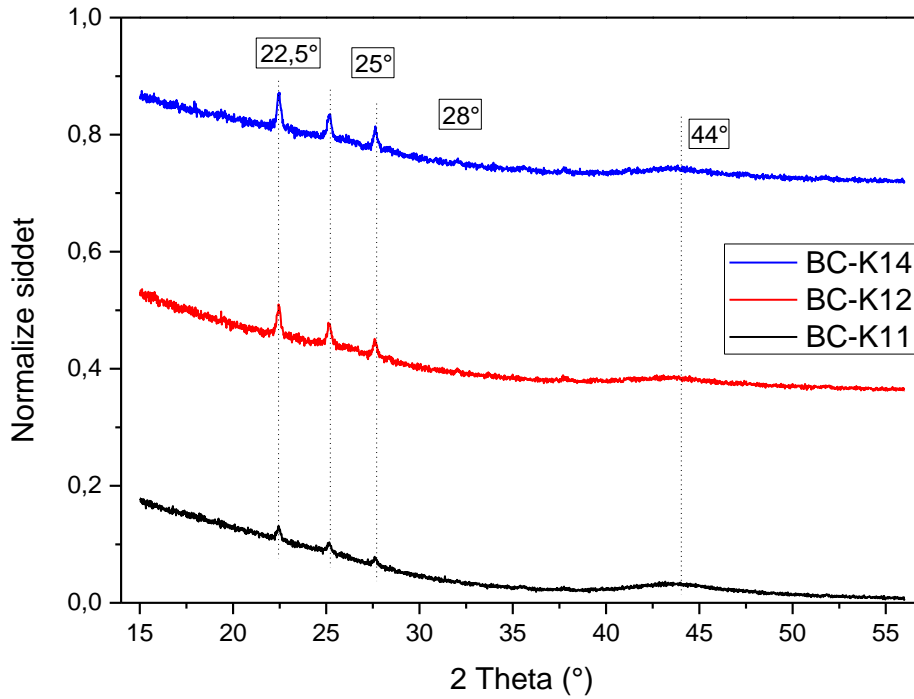
**Şekil 12.** (a) Karbon çalışma elektrodu (WE; çalışma elektrodu,  $r = 0,3\text{cm}$   $A = 0,071\text{ cm}^2$ ) (b) Tüm çalışma sistemi

Elektrokimyasal impedans ölçümleri aynı sistem ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen karbon materyal ağırlıkça %20 bağlayıcı materyal politetrafloroetilen (PTFE) içerecek şekilde PTFE ile az miktarda metanol varlığında iğne uçlu sonikatör vasıtası ile ependorf tüpte karıştırılmıştır. Numune, çalışma elektrodu yüzeyine damlalıklı damlatma yöntemi ile yerleştirilmiştir. Kuru numunenin elektrot yüzeyindeki ağırlığı tartım ile belirlenmiştir. Düzenek hazırlandıktan sonra 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi cam kaba eklenmiş ve 10-500 mV/s tarama aralığında 0-0,8 V potansiyel penceresinde voltamogramlar elde edilmiştir.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Karbon Numunelerin Karakterizasyonları

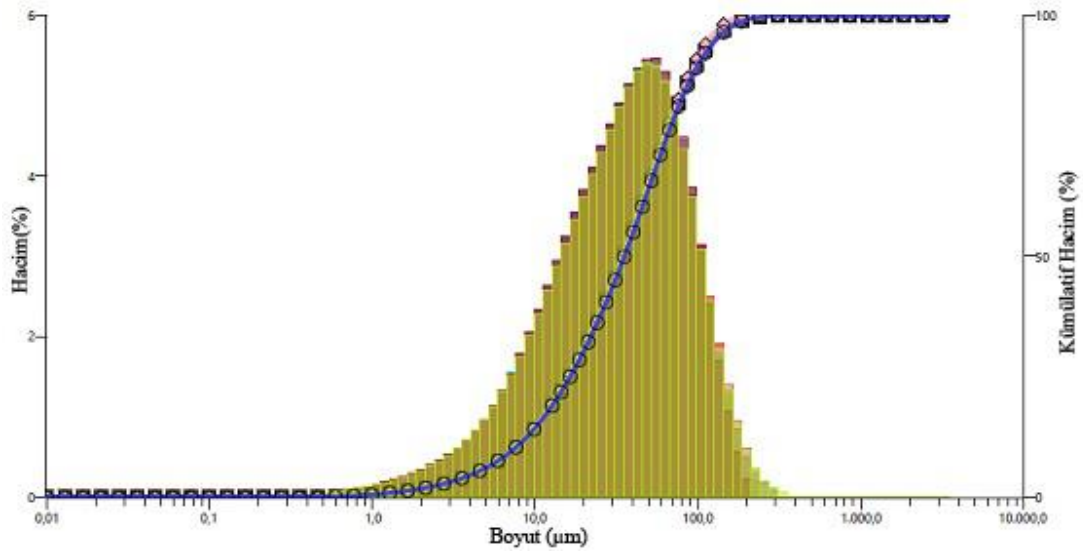
Numunelerin karakteristik XRD analizleri Şekil 13’de verilmektedir. Tüm numuneler için  $\sim 22,5^\circ$ ,  $25^\circ$  ve  $28^\circ$ ’de üç sivri pik ve yaklaşık  $44^\circ$ ’de yayvan bir pik görülmektedir.  $\sim 22,5^\circ$ ,  $25^\circ$ ’deki pikleri karbon için tipik piklerdir ve  $28^\circ$ ’deki pik turbostatik karbon yapısını gösterirken  $\sim 44^\circ$ ’deki yayvan pik grafitik amorf karbon yapısına aittir. Grafiklerde  $25^\circ$ ’deki pikin, doğal grafitin XRD deseninde görülen  $24^\circ$ ’deki (002) yönelimli pikle uyumlu olduğu görülmektedir (Inagaki ve Kang., 2016).  $44^\circ$ ’deki pikin ise karbonun (101) yönelimine atfedilen amorf yapıya işaret ettiği saptanmıştır.  $22,5^\circ$ ,  $25^\circ$ ’deki piklerin kristal yapıya atfedilen pikler olduğu anlaşılmaktadır.  $K_2CO_3$  miktarındaki artışın pik şiddetlerini kısmen artırdığı söylenebilir. Bu durumun o bölgedeki karbon yapılı popülasyonda kısmen artış olmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.



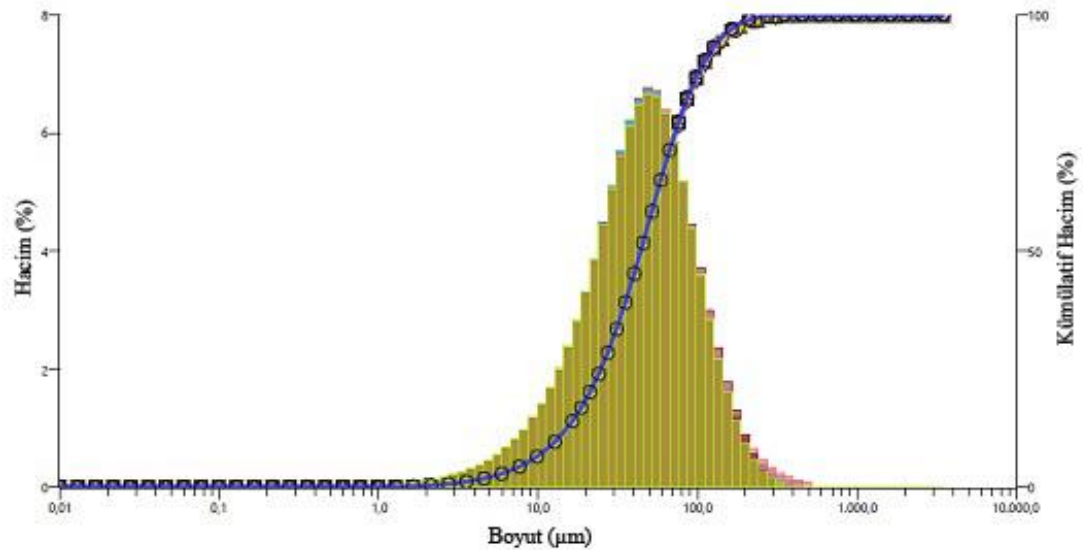
Şekil 13. Karbon numunelerin XRD analizleri

BC-K11, BC-K12 ve BC-K14 numunelerine ait partikül boyut analizleri incelendiğinde her üç örnekte de benzer eğriler ve dağılımlar gözlenmektedir (Şekil 14). Numunelerin partikül boyutları genel olarak 1 ile 500  $\mu\text{m}$  arasındadır. Ortalama olarak 50  $\mu\text{m}$  civarında popülasyonun fazla olduğu görülmektedir. Artan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  impregnasyon oranı hacimsel olarak partikül miktarını bir miktar artırmıştır. Bu da XRD sonuçları ile uyumludur.

(a)



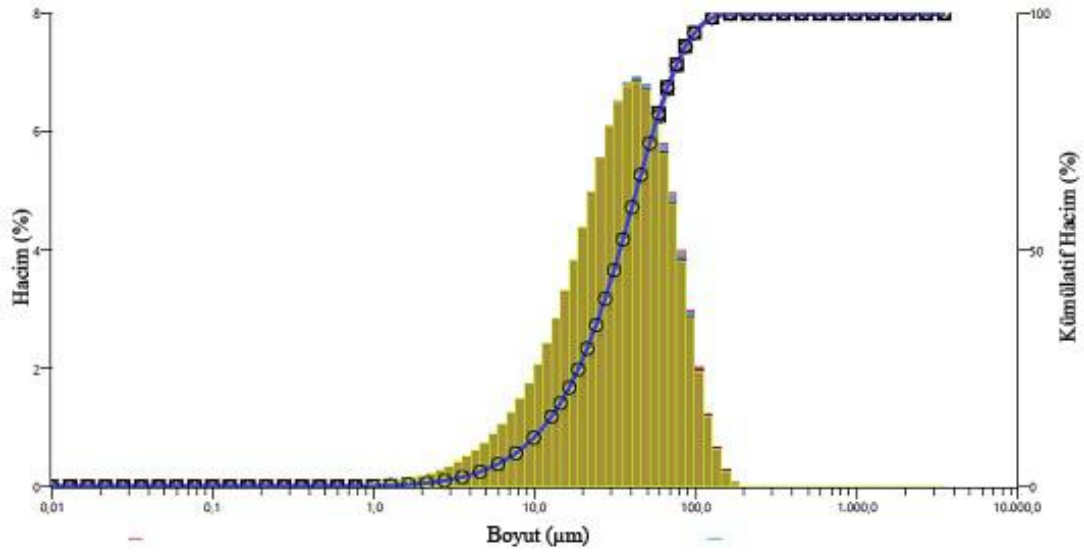
(b)



Şekil 14. Partikül boyut analizi (a) BC-K11, (b) BC-K12, (c) BC-K14



(c)



**Şekil 14 (devamı).** Partikül boyut analizi (a) BC-K11, (b) BC-K12, (c) BC-K14

$K_2CO_3$  ile yapılan çalışmalarda karbon yapısında mikrogözenekli ve hiyerarşik gözenek yapısının geliştiği gösterilmiştir (Mu vd., 2019). Türetilen karbon numunelerine ait yüzey alanları ( $m^2/g$ ) Tablo 4’de verilmektedir. BC-K11 numunesinin toplam yüzey alanının en yüksek değerde olduğu görülmektedir. BC-K14 ise yüzey alanı çokça azalmıştır. Bunun da bazik ortamın yapısal çökmeye neden olması ve daha düzlemsel yapıların ortaya çıkması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

**Tablo 4.** Türetilen karbon numunelerin yüzey alanları

Numune	Dış yüzey alanı ( $m^2/g$ )	Mikrogözenek yüzey alanı ( $m^2/g$ )	Toplam yüzey alanı ( $m^2/g$ )
BC-K11	286,320	974,421	1260,741
BC-K12	369,940	562,710	932,650
BC-K14	97,760	238,139	335,839

$K_2CO_3$  impregnasyonu,  $K_2CO_3$ ’ün termal bozunması sırasında açığa çıkan CO ve  $CO_2$  dolayısıyla mikro, mezo ve makrogözenek oluşumunu desteklemektedir (Mu vd., 2019). Ayrıca BC-K11 numunesinin en iyi yüzey alanına sahip olması literatür ile uyşmaktadır (Wang vd., 2020).

### 3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

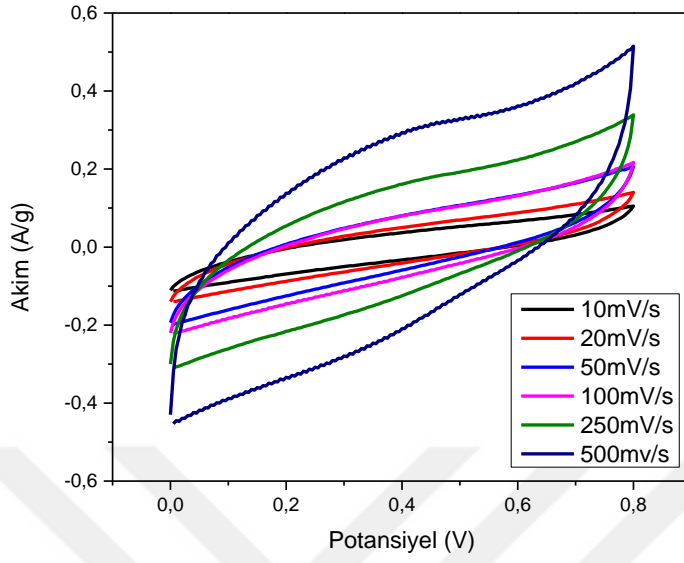
Çay atıklarından türetilen karbon süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal analizleri 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında gerçekleştirilmiştir. BC-K11, BC-K12 ve BC-K14 numunelerinin döngüsel voltametri (CV) kapasitans değerleri 10-500 mV/s tarama hızlarında ölçülmüştür. Döngüsel voltametri (CV) sonuçları Şekil 15’de görülmektedir.

BC-K11 ve BC-K12 numunelerinin CV eğrileri değişen tarama hızlarından etkilenirken BC-K14 numunesinin yük depolama mekanizması etkilenmemektedir. Elde edilen döngüsel voltametri sonuçlarından artan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnasyon oranı ile elektrokimyasal davranışın bozulduğu görülmektedir. Bu durumun artan bazik ortamın yapıda çökmeler meydana getirmiş olmasından kaynaklandığı ve yapısal ve elektrokimyasal özellikleri etkilediği düşünülmektedir.

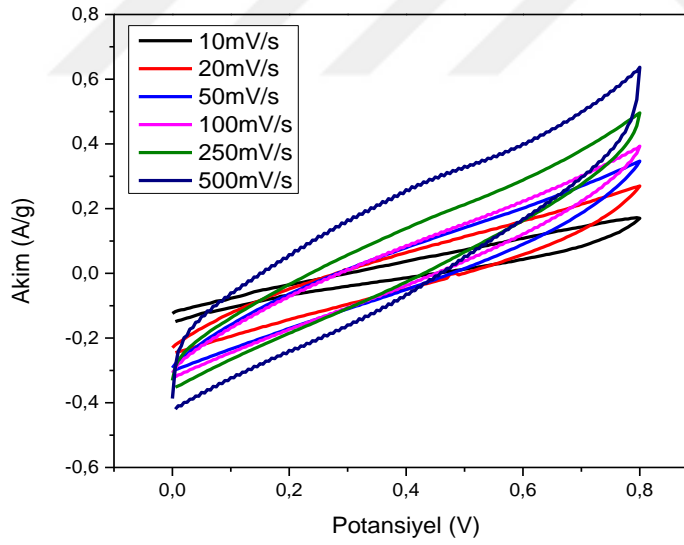
İdeal bir kapasitör için döngüsel voltametri şekilleri dikdörtgen şekline yakın olmalıdır (Ahmer vd., 2018). Dikdörtgene yakın CV eğrileri elektrotun ideale yakın elektrokimyasal çift tabaka özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Elektrotların CV eğrileri incelendiğinde yüksek tarama hızlarında her üç numunenin de ideallikten saptığı görülmektedir. Bu durumun EDLC yük depolama mekanizması sırasında elektrolit iyonlarının gözenekli karbon matris içine erişimini sınırlandıran ohmik dirençten veya iletkenlik derecesinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Balbaş ve Şahin, 2015).

Tarama hızları azaltıldığında BC-K14 numunesinde belirgin bir değişme olmazken BC-K12 ve BC-K11 numunelerinde eğrilerin karakteristik yapı yönünde pozitif olarak değiştiği görülmektedir. Düşük tarama hızlarında ideale en yakın eğri BC-K11 numunesinden 10 mV/s tarama hızında alınmıştır. Bu durum elektrot iç direncinin (ESR) düşük olduğu ve depolanan elektriksel yükün sadece elektrolit/elektrot arasındaki yük birikiminden kaynaklandığını işaret edebilir (Balbaş ve Şahin, 2015). Ayrıca şarj/deşarj döngüsünün hızlı ve tersinir olduğunu göstermektedir. BC-K11 örneğinin CV eğrilerinde görülen kamburların ise yapıda varolan -O içeren yüzey gruplarının neden olduğu faradayik proseslerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

(a)

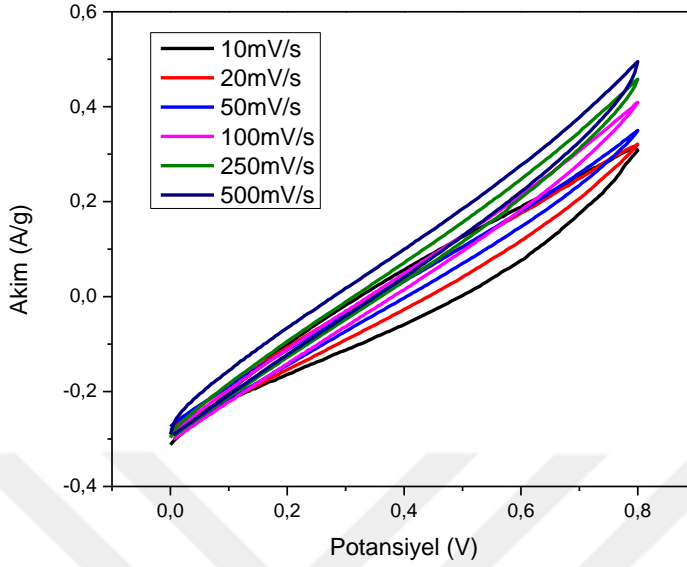


(b)



Şekil 15. Döngüsel voltametri eğrileri (a) BC-K11, (b) BC-K12, (c) BC-K14

(c)



**Şekil 15 (devamı).** Döngüsel voltametri eğrileri (a) BC-K11, (b) BC-K12, (c) BC-K14

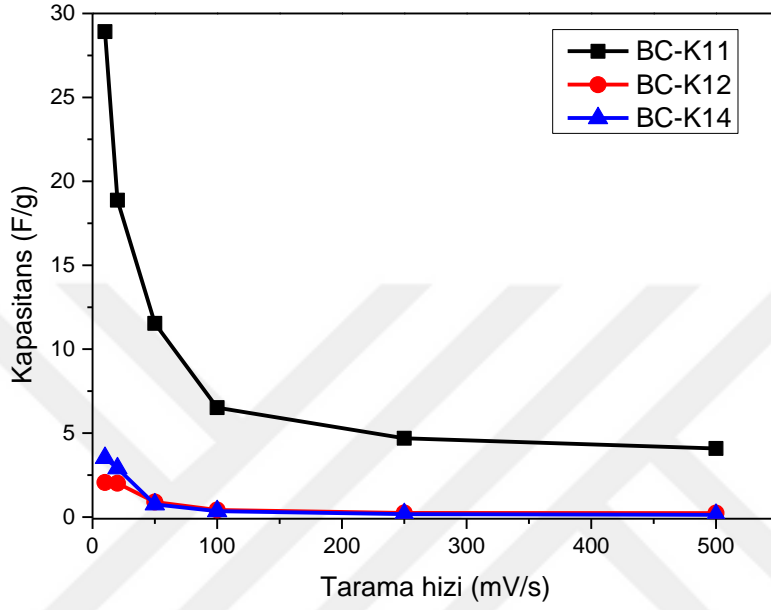
Elde edilen voltamogramların alanları hesaplanarak denklem 4'e göre, türetilen karbon numunelerin yük depolama kapasiteleri F/g cinsinden bulunmuştur. Materyallerin kapasitans değerleri Tablo 5'de verilmektedir.

**Tablo 5.** Türetilen karbon numunelerin değişen tarama hızlarında kapasitans değerleri

Tarama hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)		
	BC-K11	BC-K12	BC-K14
10	28,9	2,1	3,5
20	18,9	2,0	2,9
50	11,5	0,9	0,7
100	6,5	0,4	0,3
250	4,7	0,2	0,2
500	4,1	0,2	0,1

Türetilen numuneler içerisinde BC-K11'in kapasitansı en yüksektir. Diğer numunelerde artan bazık ortamın yapısal çökmeye birlikte gözenek ve karbon yapısını etkilemesi sonucunda kapasitans değerlerinin de düştüğü değerlendirilmektedir. En iyi kapasitans değeri BC-K11 için 10 mV/s tarama hızında 28.9 F/g bulunmuştur. Sonuçlar, yüzey alanı verileri ile de uyumludur.

BC-K11, BC-K12 ve BC-K14 numunelerinin tarama hızına karşılık kapasitanslarını gösteren tarama hızı eğrisi (Şekil 16) incelendiğinde her üç numunenin de artan tarama hızına karşılık azalan kapasitans değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 16. Tarama hızı-kapasitans grafiği

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada endüstriyel çay atıklarından değişen oranlarda  $K_2CO_3$  impregnasyonu ile farklı yüzey özelliklerine sahip ile yüksek performans karbon üretilmiştir. Elde edilen karbon numuneleri süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği açısından incelenmiştir.

Biyokütleden türetilen karbonize materyal, düzensiz kristal yapılı, H ve O gibi fonksiyonel gruplarınca zengin amorf karbon malzemedir. Morfolojik yapısı taşıyıcı özelliklerini etkiler. Morfolojik yapısı dış ve iç makroskobik özelliklerine göre incelenebilir. Dış makroskobik özellikler iyonların ara yüzdeki difüzyonu ile ilgili iken, iç makroskobik özellikler iç yüzeydeki difüzyon ve reaksiyonla alakalıdır (Qin vd., 2019). Taşıyıcı özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanabilir.

Biyokütleden türetilen karbonize materyalin yapısal ve kimyasal özellikleri aktivasyon metodları ile geliştirilebilir. Farklı proliz koşulları, farklı başlatıcılar ve farklı aktivasyon yöntemleri aracılığıyla istenilen amaca uygun malzeme üretilir. Aminasyon, sülfanizasyon, oksidasyon, karbonizasyon yöntemleri kullanılarak BC'nin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri iyileştirilebilir (Akgül vd., 2019). Yüksek elektrokimyasal özellikler, yüksek kapasitans değerleri yapıya N,O,S katkılanarak elde edilebilir (Zhang vd., 2019).Biyokütleden türetilen karbonize materyalin gözenek yapısı karbonat impregnasyonu ile geliştirilmiştir. Karbonat impregnasyonu  $CH_3COOK$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  gibi alkalin tuzları ile yapılmaktadır.  $K_2CO_3$ 'ün aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı çalışmalar daha yüksek gözenek yapılıdır (Mu vd., 2019).

Biyokütleden türetilen karbonize materyal genelde amorf yapı gösterse de piroliz sıcaklığı arttığında amorf yapı turbostatik yapıya kayar. Turbostatik yapıda karbon tabakalar paralel ve eşit uzaklıkta olup birbirlerine döndürülmüş şekildedir. Yapıda bulunan grafit benzeri mikrokristalin yapılar elektriksel iletkenlikten sorumludur. Artan sıcaklıkla beraber bu yapılar büyür ve tabakalar daha düzenli hale gelir (Dehkoda, 2016). BC-K14, BC-K12 ve BC-K11 numunelerinin XRD sonuçları incelendiğinde  $\sim 22,5^\circ$   $24^\circ$ 'deki pikleri karbon için tipik piklerdir ve  $28^\circ$ 'deki pik turbostatik karbon yapısını gösterirken  $\sim 45^\circ$ 'deki yayvan pik grafitik amorf karbon yapısına aittir. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber yapıda bulunan uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla biyokütleden türetilen karbonize materyalin yüzey alanı artar.

Süperkapasitör uygulamalarında yüksek spesifik kapasitans ve hız performansı sağlamak için iyonların elektroda ulaşılabilir alanının artması gerekir. Bu da uygun sıra düzenli yapı sağlanarak elde edilebilir (Yang vd, 2019). Biyokütleden türetilen karbonize materyalin sahip olduğu sıra düzenli gözenekli yapı süperkapasitör uygulamalarında elektrolit iyonlarının elektroda kolay erişimi için hızlı iletim yoludur (Jin vd., 2013). Biyokütleden türetilen karbonize materyal için tanımlanan bu sıra-düzenli gözenekli yapı, yapıda makrogözenek ( $\geq 50$  nm), mezogözenek (2-50 nm) ve mikrogözenek ( $\leq 2$ nm) bir arada bulunmasıyla sağlanır.

Süperkapasitörlerde kapasitans değerini artırmak için gözenek boyut kontrolü önem taşımaktadır. Gözenek boyutu elektrokimyasal şarj/deşarj prosesini birincil derecede etkiler. Mezogözeneklerde iyonların geçebileceği birçok kanal içerirken mikrogözeneklerin bazı bölgeleri iyonların adsorpsiyonu için uygun olmayabilmektedir. Gözenek boyutu 1 nm altına indiğinde ise iyonların çözünmesinden kaynaklanan düzensiz kapasitans artışı görülür. Chmiola vd. (2006), çözünmemiş elektrolit iyon boyutu ile elektrotların ortalama gözenek boyutunu eşleştirdiğinde kapasitansın maksimum değere ulaştığını tespit ettiler. Biyokömürün makrogözenek kanal yapısı piroliz ile sağlanırken diğer gözenek yapılarının oluşumu için aktivasyon gereklidir (Jin vd., 2014).

Endüstriyel çay atıklarının  $K_2CO_3$  ile karbonizasyonu ile elde edilen yüksek performans karbon numunelerinin genel olarak sıra düzenli (hijerarşik) gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür. Karbon temelli elektrotlarda mikrogözenek yapısı elektriksel şarj depolama alanları olarak görülebilir. Yapıda bulunan mezogözenekler ve makrogözenekler ise mikrogözeneklere ulaşmak için kullanılacak taşıma yolları olarak görev yapar (Mu vd., 2019). Numunelerin partikül boyutları incelendiğinde BC-K11 ve BC-K12 numunelerinin sırasıyla  $974 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $562 \text{ m}^2/\text{g}$  mikrogözenek hacmine sahip oldukları görülmüştür. Her iki numunenin sahip olduğu yüksek mikrogözenek hacmi aktive edilmemiş biyokütle kaynaklı karbona göre kapasitans değerini artıracak önemli bir parametredir (Akgül vd., 2019). BC-K11 numunesinin toplam gözenek hacmi  $1260 \text{ m}^2/\text{g}$  amaca uygun ve anlamlı bir sonuçtur. Literatürle (İnal vd., 2015; Mu vd.,2019; Wang vd., 2020) uyumlu sonuçlar alınmıştır.

Süperkapasitörlerde kapasitans performansı gözenek yapısı, düşük eşdeğer seri direnç, uygun elektrolit ve homojen gözenek dağılımına bağlı olmakla birlikte aktivasyon yöntemi ve kullanılan aktifleştiricinin oranına da bağlıdır. Çalışmada elktrot

malzemelerin kapasitanslarını belirlemek için döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. CV eğrileri elektrodun kapasitif davranışının belirlenmesi için etkili bir yöntemdir. İdeal bir kapasitör için döngüsel voltametri şekilleri dikdörtgen şekline yakın olmalıdır (Ahmer vd., 2018). Dikdörtgene yakın CV eğrileri elektrotun ideale yakın elektrokimyasal çift tabaka özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Farklı biyokütle:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oranları ile çalışılan numunelerde en iyi CV eğrisi düşük tarama hızlarında BC-K11 örneğinden alınmıştır. BC-K11 numunesinin ideale yakın dikdörtgensel eğrisi belirlenen tarama hızında elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine rahatça ulaştığını göstermektedir. Düşük yük iletim direnci nedeniyle elektrot/elektrolit ara yüzünde yük birikimi kolay ve hızlı olmaktadır. Artan tarama hızlarıyla birlikte karakteristik dikdörtgensel eğride gözlemlenen sapmalar gözenekli karbon yapı içerisinde çift tabaka oluşum mekanizmasına göre dağılmaya çalışan yüklerin karşılına çıkan dirençten kaynaklanmaktadır (Balbaşı ve Şahin, 2015).

BC-K12 ve BC-K14 örneklerinde görülen ideallikten sapmalar artan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oranının yapıda çökmeler oluşturması ve karbon yapısının düzlemselleşmesi nedeniyle olabilir. Artan bazik ortam biyokütleden türetilen karbonun aktifliğini ve elektrolit iyonlarının hareketini sınırlamış olabilir.

BC-K11, BC-K12 ve BC-K14 numunelerinin farklı tarama hızlarında ölçülen kapasitans değerleri incelendiğinde en yüksek kapasitans değerinin 10 mV/s tarama hızında 29 F/g ile BC-K11'e ait olduğu görülmektedir. 10 mV/s tarama hızında BC-K11 numunesi BC-K12'ye göre yaklaşık 14 kat, BC-K14 örneğine göre ise yaklaşık 8 kat daha yüksek kapasitif davranış sergilemektedir. Artan tarama hızlarında kapasitans azalırken, düşük tarama hızlarında birçok aktif yüzey alanı enerji etkileşimi için kullanılabilir (Akgül vd., 2019).

Numunelerin tarama hızı grafikleri incelendiğinde her üç numunede de artan tarama hızına karşılık azalan ve sabitlenmeye doğru giden bir eğri görülmektedir. Özellikle BC-K11 numunesinde görülen keskin düşüş artan tarama hızlarında elektrolit iyonlarının karbon kafes yapısında rahatça ilerleyememesinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışma ucuz, yerli ve çevre dostu teknolojiler yönünden önemlidir. Petrol kökenli malzemelere göre daha ucuz ve kolay bulunabilen biyokütle temelli karbon malzemeler çevre dostudur. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki çay atıklarından türetilen karbonun yüzey alanı yüksektir ve enerji depolama malzemesi olarak kullanılabilir.



## 5. ÖNERİLER

Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak karbon malzemelerin kullanımı güncel ve geliştirilebilir bir uygulamadır. Karbon kaynağı olarak kullanılan biyokütle ucuz, çevre dostu, temiz ve kolay uygulanabilirlik özellikleri nedeniyle ilgi çekicidir. Ayrıca karbon malzemeler yüksek yüzey alanı, yüksek kararlılık ve yüksek iletkenlikleri sebebiyle tercih edilirler. Yüksek döngü ömrü, yüksek güç yoğunluğu, yüksek polarizasyon, mekanik dayanım, kolay şekillendirilebilirlik gibi özellikleri nedeniyle karbon temelli malzemeler, süperkapasitör uygulamaları için umut vaat etmektedir.

Endüstriyel çay atıklarından elde edilen biyokömürün çeşitli aktivasyon yöntemleri ile yüksek performans karbona dönüştürülmesi sağladığı teknik avantajların yanı sıra çevreci, yenilenebilir ve sürdürülebilir teknolojiler açısından da ilgi çekicidir. Özellikle Rize ili ve Karadeniz Bölgesi düşünüldüğünde çay üretiminde sahip olunan yüksek rekolte, yüksek performans karbon üretimi için gerekli hammaddenin kolay ve ucuz eldesine neden olacaktır. Böylelikle milli ve yerel kaynakların kullanımını artarken endüstriyel atıkların katma değeri yüksek ürüne dönüştürülmesi sağlanacaktır. Atık bertarafı kapsamında yakılarak imha edilen çay liflerinin endüstriyel ham madde olarak kullanılmasıyla milli ekonomi güçlenirken çevre dostu teknolojiler de geliştirilmiş olacaktır.

Çalışmanın temel basamağı olan süperkapasitör elektrotlara yüksek performans karbon uygulanması önemli ölçüde sağlanmıştır. Süperkapasitör elektrotlarının gözenek kontrolü elektrot/elektrolit ara yüzeyini artırmak için önemlidir. Çözünmüş elektrolit iyonları ile elektrotun gözenek boyutu eşleşmelidir. Karbon malzemelerin sıralı gözenek yapısı yüksek güç yoğunluğu ve tersinirlik için gereklidir. Biyokütleden elde edilen karbonlar genellikle çeşitli aktivasyon yöntemleri ile aktive edilerek gözenekleri ve sonuç olarak kapasitansları artırılır. Karbonun gözenek yapısının geliştirilmesi yanı sıra iletkenliği de artırılırsa karbon malzemenin performansı da artırılabilecektir.

Farklı piroliz koşulları, farklı aktivasyon yöntemleri ya da farklı elektrot üretim metotları kullanılarak yeni ürün ve yöntemler geliştirilebilir. Bu çalışma ile elde edilen karbon materyal farklı metalik modifikasyonlar veya metal impregnasyonu ile enerji depolama kapasitesi artırılabilir.

## 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, 1282–1293.
- Abioye, A. M., Noorden, Z. A. and Ani, F. N. (2017). Synthesis and characterizations of electroless oil palm shell based-activated carbon/nickel oxide nanocomposite electrodes for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 225, 493–502.
- Ahmed, S., Ahmed, A. and Rafat, M. (2019). Investigation on activated carbon derived from biomass *Butnea monosperma* and its application as a high performance supercapacitor electrode. *Journal of Energy Storage*, 26(June), 100988, 1-10.
- Ahmer, M. F., Asiri A. M., Zaidi, S. (2018). *Electrochemical Capacitors: Theory, Materials and Applications*. Materials Research Forum LLC, ISSN 2471-8904, 298, 1-62.
- Akgül, G. (2017). Biyokömür üretimi ve kullanım alanları. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, 5(4), 485–499.
- Akgül, G., Iglesias, D., Ocon, P. ve Moreno Jiménez, E. (2019). Valorization of tea-waste biochar for energy storage. *Bioenergy Research*, 12, 1012–1020
- Alptekin, F. M. (2018). Süperkapasitör üretimine yönelik tarımsal kaynaklı biyokütlenin karbonizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 108s.
- Balbaşı, M. ve Şahin, A. (2015). Düşük karbon içerikli simetrik süperkapasitör uygulaması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(4), 683–692.
- Barbera, K., Frusteri, L., Italiano, G., Spadaro, L., Frusteri, F., Perathoner, S. and Centi, G. (2014). Low-temperature graphitization of amorphous carbon nanospheres. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 35(6), 869–876.
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145–149.
- Cheng, Y., Xiao, X., Pan, K. ve Pang, H. (2020). Development and application of self-healing materials in smart batteries and supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122565, 1-25.
- Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P. and Taberna, P. L. (2006). Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313(5794), 1760–1763.

- Dehkhoda, A. (2016). Development and characterization of activated biochar as electrode material for capacitive deionization. Doktora Tezi. The University of British Columbia, Chemical and Biological Engineering, Kanada, 237s
- Doğru, I. B. (2016). Fabrication and characterization of carbon nanotube based supercapacitor electrodes. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 91s.
- Duffy, N. W., Baldsing, W. and Pandolfo, A. G. (2008). The nickel-carbon asymmetric supercapacitor-performance, energy density and electrode mass ratios. *Electrochimica Acta*, 54(2), 535–539.
- Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J. and Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 229, 219–228.
- Ferrero, G. A., Fuertes, A. B. and Sevilla, M. (2015). From soybean residue to advanced supercapacitors. *Scientific Reports*, 5, 1–13.
- Fujishige, M., Yoshida, I., Toya, Y., Banba, Y., Oshida, K. ichi, Tanaka, Y., Dulyaseree, P., Wongwiriyapan, W. and Takeuchi, K. (2017). Preparation of activated carbon from bamboo-cellulose fiber and its use for EDLC electrode material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1801–1808.
- Gao, Z., Zhang, Y., Song, N. and Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*, 5(2), 69–88.
- Gomez-Martin, A., Martinez-Fernandez, J., Ruttart, M., Winter, M., Placke, T. and Ramirez-Rico, J. (2019). Porous graphene-like carbon from fast catalytic decomposition of biomass for energy storage applications. *ACS Omega*, 4, 25, 21446-21458.
- Gomibuchi, E., Ichikawa, T., Kimura, K., Isobe, S., Nabeta, K. and Fujii, H. (2006). Electrode properties of a double layer capacitor of nano-structured graphite produced by ball milling under a hydrogen atmosphere. *Carbon*, 44(5), 983–988.
- Gopiraman, M., Deng, D., Kim, B. S., Chung, I. M. and Kim, I. S. (2017). Three-dimensional cheese-like carbon nanoarchitecture with tremendous surface area and pore construction derived from corn as superior electrode materials for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 409, 52–59.
- Guo, F., Jiang, X., Jia, X., Liang, S., Qian, L. and Rao, Z. (2019). Synthesis of biomass carbon electrode materials by bimetallic activation for the application in supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 844(April), 105–115.
- Gupta, R. K., Dubey, M., Kharel, P., Gu, Z. and Fan, Q. H. (2015). Biochar activated by oxygen plasma for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 274, 1300–1305.

- Haque, N. and Somerville, M. (2013). Techno-economic and environmental evaluation of biomass dryer. *Procedia Engineering*, 56, 650–655.
- Inagaki, M. ve Kang, F. (2016). Materials science and engineering of carbon: Characterization. Butterworth-Heinemann, ISBN: 0128052562,978-0-12-805256-3, 317, 7-26.
- İnal, İ. I. G. (2016). Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 236s.
- İnal, I. I. G., Holmes, S. M., Banford, A. and Aktas, Z. (2015). The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357, 696–703.
- Jin, H., Wang, X., Gu, Z. and Polin, J. (2013). Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO<sub>3</sub> surface oxidation. *Journal of Power Sources*, 236, 285–292.
- Jin, H., Wang, X., Shen, Y. and Gu, Z. (2014). A high-performance carbon derived from corn stover via microwave and slow pyrolysis for supercapacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110(1), 18–23.
- Kim, T., Jung, G., Yoo, S., Suh, K. S. and Ruoff, R. S. (2013). Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores. *ACS Nano*, 7(8), 6899–6905.
- Lee, H., Paeng, K. and Kim, I. S. (2018). A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*, 244(March), 36–47.
- Lehmann, J. and Joseph, S. (2012). Biochar for environmental management: An introduction. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 1, 1–12.
- Lin, G., Ma, R., Zhou, Y., Liu, Q., Dong, X. and Wang, J. (2018). KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbons for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 261, 49–57.
- Mu, J., Li, Q., Kong, X., Wu, X., Sunarso, J., Zhao, Y., Zhou, J. and Zhuo, S. (2019). Characterization of hierarchical porous carbons made from bean curd via K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation as a supercapacitor electrode. *ChemElectroChem*, 6(15), 4022–4030.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. and Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101(November 2018), 123–145.
- Nabais V. J. M., Teixeira, J. G. and Almeida, I. (2011). Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be

- used as electrochemical capacitors. *Bioresource Technology*, 102(3), 2781–2787.
- Peng, C., Yan, X. Bin, Wang, R. T., Lang, J. W., Ou, Y. J. and Xue, Q. J. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 87, 401–408.
- Pontiroli, D., Scaravonati, S., Magnani, G., Fornasini, L., Bersani, D., Bertoni, G., Milanese, C., Girella, A., Ridi, F., Verucchi, R., Mantovani, L., Malcevschi, A., Riccò, M. (2019). Super-activated biochar from poultry litter for high-performance supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285(February), 161–169.
- Poonam, S. K., Arora, A. and Tripathi, S. K. (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21(January), 801–825.
- Qin, C., Wang, H., Yuan, X., Xiong, T., Zhang, J. and Zhang, J. (2019). Understanding structure–performance correlation of biochar materials in environmental remediation and electrochemical devices. *Chemical Engineering Journal*, (September), 382, 122977. doi:10.1016/j.cej.2019.122977
- Ratha, S. and Samantara, A. K. (2018). Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques. SpringerBriefs in Materials, ISBN 978-981-13-3086-5, 64, 23-43.
- Rawal, S., Joshi, B. and Kumar, Y. (2018). Synthesis and characterization of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 20(July), 418–426.
- Suárez, L. and Centeno, T. A. (2019). Unravelling the volumetric performance of activated carbons from biomass wastes in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 448, 227413.
- Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Hu, X., Wang, X., Liu, S. and Jiang, L. (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 227, 359–372.
- Tian, X., Ma, H., Li, Z., Yan, S., Ma, L., Yu, F., Wang, G., Guo, X., Ma, Y. and Wong, C. (2017). Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 359, 88–96.
- URL-1, (2020). <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=30627> (02.01.2020)
- Vangari, M., Pryor, T. and Jiang, L. (2012). Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72–79.
- 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*, 166, 1–11.

- Wang, L., Sun, F., Hao, F., Qu, Z., Gao, J., Liu, M., Wang, K., Zhao, G. and Qin, Y. (2020). A green trace  $K_2CO_3$  induced catalytic activation strategy for developing coal-converted activated carbon as advanced candidate for  $CO_2$  adsorption and supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123205.
- Wang, Y. G. and Xia, Y. Y. (2005). A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn  $2O_4$  aqueous system. *Electrochemistry Communications*, 7(11), 1138–1142.
- Winter, M. and Brodd, R. J. (2004). What are batteries , fuel cells , and supercapacitors ? *Chemical Reviews*, 104, 4245–4270.
- Xu, B., Wu, F., Chen, S., Zhang, C., Cao, G. and Yang, Y. (2007). Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 52(13), 4595–4598.
- Yang, H., Ye, S., Zhou, J. and Liang, T. (2019). Biomass-derived porous carbon materials for supercapacitor. *Frontiers in Chemistry*, 7(APR), 1–17.
- Yıldırım, N. (2017). Mikron altı boyutlarda küresel karbon partiküllerin sentezi ve süperkapasitör elektrotlarında kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 76s.
- Yu, N. and Gao, L. (2009). Electrodeposited  $PbO_2$  thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor. *Electrochemistry Communications*, 11(1), 220–222.
- Yumak, T., Yakaboylu, G. A., Oginni, O., Singh, K., Ciftiyurek, E. and Sabolsky, E. M. (2019). Comparison of the electrochemical properties of engineered switchgrass biomass-derived activated carbon-based EDLCs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124150.
- Zhang, G., Chen, Y., Chen, Y. and Guo, H. (2018). Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 102, 391–398.
- Zhang, J., Gong, L., Sun, K., Jiang, J. ve Zhang, X. (2012). Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(6), 2179–2186.
- Zhang, J. M., Hua, Q., Li, J., Yuan, J., Peijs, T., Dai, Z., Zhang, Y., Zheng, Z. and Tang, J. (2018). Cellulose-derived highly porous three-dimensional activated carbons for supercapacitors. *ACS Omega*, 3(11), 14933–14941. research-article.
- Zhang, W., Zou, Y., Yu, C. and Zhong, W. (2019). Nitrogen-enriched compact biochar-based electrode materials for supercapacitors with ultrahigh volumetric performance. *Journal of Power Sources*, 439, 227067
- Zhao, Y., Zheng, M., Cao, J., Ke, X., Liu, J., Chen, Y. and Tao, J. (2008). Easy synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in

electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 62(3), 548–551.



## ÖZGEÇMİŞ

Tuğba BOLAT MADEN, 16/07/1988 tarihinde Ankara’da doğdu. İlköğretimini 1999 yılında Ankara Sincan Atatürk İlköğretim Okulu’nda ve ortaöğretimini 2006 yılında Ankara Sincan Süleyman Demirel Anadolu Lisesi’nde tamamladı. Eylül 2007 tarihinde başladığı lisans eğitimini 10/06/2012 tarihinde Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde onur öğrencisi olarak tamamladı. 2015 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir. İyi seviyede İngilizce bilen Tuğba BOLAT MADEN, evli ve 2 çocuk annesidir.