

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN ŞEKER PANCARI
KÜSPESİNDEN AKTİF KARBONLARIN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre GÜR

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

TEMMUZ 2020

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN ŞEKER PANCARI
KÜSPESİNDEN AKTİF KARBONLARIN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Emre GÜR
(1178204108)**

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih Semerci

TEMMUZ 2020

ÖNSÖZ

Yenilenebilir enerjinin daha etkin kullanılması ve elektrikli araçların performanslarının artırılması için elektrokimyasal enerji depolaması konusunda yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu ve uzun şarj/deşarj ömrü ile dikkat çekmektedir. Tez çalışmasında süperkapasitör elektrotlarında kullanılmak üzere yeni aktif karbonlar hazırlanmıştır. Aktif karbonların hazırlanmasında tarımsal atık biyokütle olarak şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Aktif karbonların karakterizasyonları tamamlandıktan sonra süperkapasitör performansları elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır.

Çalışmalarında bilgi birikimi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Fatih SEMERCİ'ye teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Akın SARIOĞLU ve Kevser GÜNDOĞAR'a teşekkürlerimi sunarım. Şeker pancarı küspesini ücretsiz olarak temin ettiğimiz Poyralı Köyü (Kırklareli, Pınarhisar) pekmez üreticilerine teşekkür etmeyi borç bilirim.

Beni bu zamana kadar yetiştiren, maddi ve manevi her daim yanımda olan annem Birnur GÜR ve babam Kamil GÜR'e, her zaman yanımda olduğunu bildiğim Malzeme Mühendisi kardeşim Eray GÜR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2020

Emre GÜR
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Aktif Karbonların Hazırlanması.....	19
3.2. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	21
3.3. Elektrotların Hazırlanması	21
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Aktif Karbonların Hazırlanması.....	25
4.2. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	26
4.2.1. Elementel analiz	26
4.2.2. FT-IR analizi	27
4.2.3. Toz XRD analizi	28
4.2.4. FE-SEM analizi.....	29
4.2.5. Yüzey alanı ölçümü	32
4.3. Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özellikleri.....	35
4.3.1. Döngülü voltametri ölçümü	35
4.3.2. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümü ve döngü kararlılıkları	37
4.3.3. EIS ölçümü.....	40
4.3.4. Cihazın hazırlanması ve ölçümleri.....	41
5. TARTIŞMA/SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ.....	51

KISALTMALAR

EDLC	: Elektrik çift tabaka kapasitörü
CP	: Kronopotansiyometri
CV	: Döngülü voltametri
GCD	: Galvanostatik şarj deşarj
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
PVDF	: Polivinildiflorür
NMP	: N-metil-2-pirrolidon
AC	: Alternatif akım
DC	: Doğru akım



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Biyokütleden hazırlanan aktif karbonlar ve özellikleri.	15
Çizelge 4.1: Aktif karbonların elementel analiz sonuçları.	26
Çizelge 4.2: Aktif karbonların gözenek özellikleri.....	33
Çizelge 4.3: Aktif karbonların spesifik kapasitans değerleri (F/g).....	39



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Ticari süperkapasitörler.....	2
Şekil 1.2: (a) Süperkapasitörlerin yük biriktirme mekanizması (b) ragone çizelgesi..	3
Şekil 2.1: Glikoz kullanılarak hazırlanan karbonların (a) yüzey görüntüleri ve (b) N ₂ izotermi.....	11
Şekil 2.2: Hidrochar örneğinin a) FT-IR spektrumu (b) N ₂ sorpsiyonun izotermik..	12
Şekil 2.3: Çaydan elde edilen karbonun (a) yüzey görüntüleri (b) elektrokimyasal özellikleri.....	13
Şekil 2.4: HTC ile hazırlanan aktif karbonların (a) CV eğrisi ve (b) kapasitans değerleri.....	14
Şekil 2.5: Şeker kamışı küspesinden hazırlanan aktif karbonun (a) CV (b) Ragone eğrisi.....	14
Şekil 2.6: Pirinç kabuğundan elde edilen karbonun (a) hazırlanma süreci ve (b) CV eğrisi.....	15
Şekil 2.7: Bambu biyokütlenin a) kalsinasyon öncesi b) kalsinasyon sonrası FE-SEM görüntüleri (c) Ragone plotu.....	16
Şekil 4.1: (a) Şeker pancarının hazırlanması ve (b) pekmez yapılması.....	25
Şekil 4.2: Küspe, hidrochar ve aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	28
Şekil 4.3: Aktif karbonların toz XRD desenleri.....	29
Şekil 4.4: EHc-tipi aktif karbonların FE-SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.5: EMg-tipi aktif karbonların FE-SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.6: EZn-tipi aktif karbonların FE-SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4.7: Aktif karbonların 77 K N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu ve gözenek boyutu dağılımı eğrileri.....	34
Şekil 4.8: Aktif karbonların çeşitli hızlardaki döngülü voltametri eğrileri.....	37
Şekil 4.9: Aktif karbonların 200 mVs ⁻¹ 'de CV'lerinin karşılaştırılması.....	37
Şekil 4.10: Aktif karbonların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	39
Şekil 4.11: Aktif karbonların galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin karşılaştırılması.....	39
Şekil 4.12: Aktif karbonların döngü kararlılıklarının karşılaştırılması.....	40
Şekil 4.13: Aktif karbonların elektrokimyasal empedans eğrileri.....	41
Şekil 4.14: Simetrik hazırlanan cihazın çeşitli hızlardaki döngülü voltametri eğrileri.....	42
Şekil 4.15: Cihazın galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	42

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN AKTİF KARBONLARIN HAZIRLANMASI

ÖZET

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yüksek miktarda elektrik ürettikleri süreçte bu elektriği depolayan, daha az elektrik ürettiği süreçte ise depolanan enerjiyi şebekeye sağlayan sistemlerin tasarlanması gerekmektedir. Süperkapasitörler gibi enerji depolama teknolojileri, enerjiyi çok hızlı bir şekilde depolayabilir ve çok kısa sürede yüksek akım sunar. Karbon ve karbon temelli malzemeler içeren süperkapasitör elektrotları, yüksek spesifik yüzey alanları, iyi elektriksel iletkenlikleri ve zorlu ortamlarda mükemmel stabiliteyi gibi sebeplerden dolayı artan ilgi görmektedir. Süperkapasitör uygulamaları için bir elektrot malzemesi olarak biyokütle kaynaklı aktif karbonlara artan bir ilgi bulunmaktadır.

Bu çalışmada, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonlar ile süperkapasitör elektrotları hazırlanmıştır. Aktif karbonlar şeker pancarı küspesinden iki aşamalı yöntem ile hazırlanmıştır. İlk aşamada şeker pancarı küspesi mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutularak hidrochar elde edilmiştir. İkinci aşamada ise aktifleştirici olarak $Mg(CH_3COO)_2$ veya $ZnCl_2$ kullanarak 500, 600 ve 700 °C'de piroliz edilmiş ve böylece aktif karbonlar hazırlanmıştır. Aktif karbonlar elementel analiz, FT-IR, PXRD, FE-SEM ve N_2 adsorpsiyonu-desorpsiyonu yöntemiyle karakterize edilmiş ardından elektrokimyasal yöntemlerle süperkapasitör elektrotu olarak performansı ölçülmüştür. En yüksek spesifik yüzey alanına 950,31 m^2/g ile EZn700 numunesinin sahip olduğu görülmüştür. CV ölçümleri sonucunda aktif karbonların EDLC tipi kapasitif özellikler sergilediği buna ilave olarak psedokapasitif katkının olduğu görülmüştür. GCD ölçümüyle spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve en yüksek spesifik kapasitansa sahip aktif karbonun 1 A/g'da 205 F/g ile EZn700 numunesinin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Süperkapasitör

PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS FROM SUGAR BEET PULP FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

SUMMARY

The energy storage systems should be designed to store electricity where renewable energy sources produce high amounts of electricity to supply electricity from storage systems to the grid where it generates less electricity. Energy storage technologies, such as supercapacitors, can store energy very rapidly and offer high current in a very short time. Supercapacitor electrodes containing carbon and carbon-based materials are of increasing interest due to reasons such as high specific surface areas, good electrical conductivity and excellent stability in harsh environments. There is growing interest in biomass-induced activated carbons as an electrode material for supercapacitor applications.

In this study, the activated carbons as supercapacitor electrodes were prepared from sugar beet pulp. Activated carbons were prepared from sugar beet pulp by the two-step method. In the first stage, sugar beet pulp was processed by microwave supported hydrothermal carbonization to obtain hydrochar. In the second stage, it was pyrolyzed at 500, 600 and 700 °C by using the $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ or ZnCl_2 as the activator, and thus activated carbons were prepared. Activated carbons were characterized by elemental analysis, FT-IR, PXRD, FE-SEM and N_2 adsorption-desorption method, and then their performance as supercapacitor electrode was measured by electrochemical methods. EZn700 sample was found to have the highest specific surface area with $950 \text{ m}^2/\text{g}$. It has been observed that activated carbons exhibit EDLC type capacitive properties with pseudocapacitive contribution measured by in CV measurement. Specific capacitance values were calculated by GCD measurement and it was determined that EZn700 sample has the highest specific capacitance with 205 F/g at 1 A/g .

Keywords: Activated carbon, Supercapacitor

1. GİRİŞ

İklim değişikliğinin, fosil yakıtların hızlıca tüketiminden açığa çıkan yüksek miktardaki CO₂ gazından kaynaklandığı düşünölmektedir [1]. Bu sebeple gelişmiş ölkeler fosil yakıt tüketimini azaltmakta ve yenilenebilir enerjiye daha fazla yatırım yapmaktadır. Ancak fosil yakıtların yakılmasıyla, istenilen kadar elektrik üretilebilmesine karşın yenilenebilir enerjinin üretilmesi atmosfer ve doğa olaylarına önemli ölçüde bağlıdır [2]. Örneğin geceleri güneş enerjisinden elektrik üretilemez benzer biçimde rüzgarın hızı istenilen düzeyde olmadığı zaman beklenen ölçüde elektrik üretilemez. Yenilenebilir enerjiyi etkin biçimde kullanmanın yolu üretilen elektrik enerjisinin depolanmasıdır [3]. Elektrik enerjisi depolama sistemleri, yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimini aralıklı davranışlarıyla başa çıkarak ve şebekelerde güç kararlılığını geliştirmek için de gerekli sistemlerdir. Elektronik teknolojisinin gelişmesi, elektronik çiplerin küçölmesi ve maliyetlerin azalması sonucu dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, tablet bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazlar yaygın hale gelmiştir. Yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal olarak elektrik enerjisi depolama cihazları lityum iyon pilleri ve süperkapasitörlerdir. Lityum iyon pilleri yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın çevrim ömrü ve güç yoğunluğu açısından istenen düzeyden değildir [4]. Süperkapasitörler ise düşük enerji yoğunluğuna sahip iken, daha yüksek güç yoğunluğuna ve çevrim ömrüne sahiptirler. Bazı alanlarda süperkapasitörler, pillerin daha düşük maliyetli alternatifleri olabilmektedir. Bununla birlikte, hibrit elektrikli araçlar, taşınabilir elektronikler ve endüstriyel ekipman gibi gelecekteki enerji sistemlerinin artan taleplerini karşılamak için süperkapasitörlerde önemli bir ilerlemeye ihtiyaç duyulmaktadır.

Elektrik enerjisini depolayan ilk sistem Hollandalı fizikçi Pieter van Musschenbroek tarafından 1745 yılında geliştirilmiş olup Leyden kavanozu olarak isimlendirilmiştir [5, 6]. Bu sistem içi ve dışı metal folyo kaplı içi tuzlu su dolu cam bir kavanozdan oluşmaktadır. Burada metal folyolar elektrot olarak, cam kavanoz ise dielektrik malzeme olarak görev yapmaktadır ve pozitif yükler bir elektrotta negatif yükler ise diğer elektrotta biriktirilmektedir. İlk elektrolitik kondansatörün tasarımı 1920 yılında

bildirilmiştir. Aktif karbon elektrot içeren EDLC tipi ilk süperkapasitörlerin patenti 1957’de General Electric tarafından alınmıştır. Şimdiye kadar Maxwell, Nesscap, Nec, Panasonic ve AVX gibi farklı şirketler aktif karbon içeren süperkapasitörlerin ticarileşmesinde önemli görev üstlenmişlerdir. Şekil 1.1’de satışı bulunan süperkapasitörler gösterilmiştir [7].

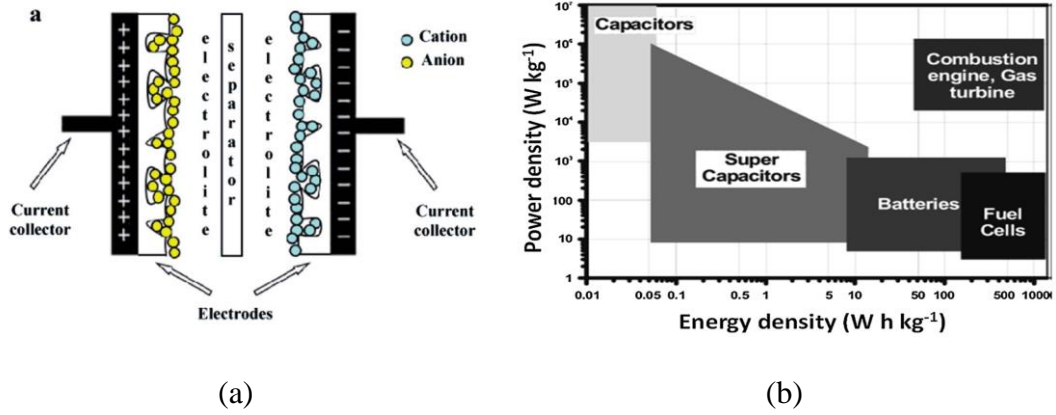


Şekil 1.1: Ticari süperkapasitörler [7].

Geleneksel kapasitörler, iki iletken levha arasına dielektrik bir malzeme yerleştirilerek hazırlanır [8]. Kondansatörler, iki iletken levha üzerinde farklı elektrik yükleri biriktirilerek elektrik enerjisi depolar. Süperkapasitörler, çalışma metodu olarak geleneksel kapasitörlerle oldukça benzerlik göstermektedir. Süperkapasitörlerde kullanılan oldukça yüksek yüzey alanına sahip malzemeler sayesinde süperkapasitör elektrotlarında konsandatörlere kıyasla çok daha yüksek miktarda elektrik yükü depolanabilir. Süperkapasitörler, elektrik yüklerini elektrotları üzerinde çok hızlı bir şekilde biriktirebilir. Söz konusu bu elektrik yüklerini biriktirme yeteneği sayesinde elektrik enerjisini depolar, yani şarj olur. Öte yandan süperkapasitörlere elektrik tüketen bir yük bağlandığında biriktirdiği elektrik enerjisini hızlı biçimde yüke aktarmak suretiyle harcar, yani deşarj olur. Süperkapasitörlerin yapılmasında dört bileşene ihtiyaç vardır. Bunlar pozitif elektrot, negatif elektrot, elektrotları birbirinden ayıran bir ayırıcı ve elektrik iletkenliği sağlayan ve elektriksel yükleri içeren elektrolittir [9] (Şekil 1.2).

Lityum iyon pillerinde elektrik yükleri elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sayesinde depolanır. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar tersinir olmakla birlikte yine de reaksiyonların tersinirliğinin sayılı bir ömrü bulunmaktadır [10]. Süperkapasitör elektrotlarında elektrik yükleri ağırlıklı olarak adsorplanarak

biriktirildiği için şarj-deşarj ömrü lityum iyon pillerine kıyasla çok daha uzundur [11]. Elektrot yapısının daha kararlı olması süperkapasitörlere önemli bir avantaj sağlar.



Şekil 1.2: (a) Süperkapasitörlerin yük biriktirme mekanizması (b) ragone çizelgesi.

Süperkapasitörler yük biriktirme mekanizmalarına göre iki sınıfta incelenebilir. Bunlar elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler ve pseudokapasitörlerdir [12]. Süperkapasitör elektrotlarında yük biriktirme işlemi, elektrolit iyonlarının fiziksel adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştirilirse elektrik çift tabaka kapasitörü (EDLC) adı verilmektedir. Süperkapasitör elektrotların da pillere benzer biçimde meydana gelen çeşitli redoks reaksiyonlarıyla yük biriktiriliyorsa pseudokapasitör adı verilir.

Elektrot malzemelerinde karbon temelli aktif karbon gibi malzemeler kullanıldığında EDLC tipi kapasitans sağlanmaktadır. Elektrotta Co_3O_4 gibi redoks aktif gruplar içeren malzemeler kullanıldığında ise pseudokapasitans meydana gelmektedir [13]. Elektrotlarda pseudokapasitif malzemeler kullanıldığında süperkapasitörlerin, lityum iyon pillerde görüldüğü gibi spesifik kapasitanslarında ve enerji yoğunluklarında artış gerçekleşmektedir. Aktif karbon içeren bir malzeme ile tasarlanan bir süperkapasitörün spesifik kapasitansı 100 – 200 F/g aralığında gerçekleşirken, pseudokapasitif malzemeler kullanıldığında spesifik kapasitans değerleri 1000 F/g'a kadar çıkmaktadır [14]. Pseudokapasitif malzemeler kullanıldığında spesifik kapasitans değerleri artmasına karşın çevrim ömrü ve güç yoğunluğu değerlerinde azalma görülmektedir. Bununla birlikte metal oksitlerin kullanılması elektrotların hazırlanmasında karmaşık prosesler, ilave maliyetler getirmekle birlikte metal oksitlerin geri dönüşümü zor olduğu için çevreci değildir. Aktif karbon veya metal oksit kullanıldığında kapasitif davranışlar salt EDLC veya pseudokapasitif olmak zorunda değildir [15]. Örneğin aktif karbon içerisinde redoks aktif organik gruplar

bulduğunda EDLC davranışına bir miktar psedokapasitif katkı da sağlayabildiği bildirilmiştir [16]. Ayrıca literatürde karbon/metal oksit kompozitleriyle her iki kapasitif özellikten faydalanarak hem enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip malzemeler tasarlanması konusunda çeşitli araştırmalar bulunmaktadır [17].

EDLC mekanizmasıyla yük depolayan yüksek performansa sahip süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak yüksek yüzey alanına ve elektrolit iyonlarının hareket edebileceği gözenek özelliklerine sahip aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon temelli malzemeler kullanılmaktadır [16]. Karbon nanotüp ve grafen son yıllarda üstün teknolojik özellikleriyle önemli hale gelmiş olmasına karşın üretimi çok maliyetli olup üretiminde birçok zehirli kimyasal kullanılmakta ve çok fazla enerji harcanmaktadır. Süperkapasitör elektrodu olarak kullanılacak karbonlu malzemelerin tarımsal kaynaklı atık biyokütleden elde edilmesi, sürdürülebilirlik ve sıfır atık kapsamında oldukça önemlidir.

Süperkapasitör elektrotu olarak aktif karbon üretilmesinde atık biyokütlenin kullanılması ucuz ve etkili olduğu için son zamanlarda artmıştır [18, 19]. Tarımsal kaynaklı biyokütle olarak kahve, çay, pirinç, hindistan cevizi kabuğu, mısır koçanının kullanımı incelenmiştir. Atık biyokütlenin aktif karbon eldesinde kullanılması atık bertarafı açısından da önemlidir. Söz konusu biyoküteller, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi biyopolimerler ve çeşitli küçük bileşiklerden oluşurlar. Bu biyokütle kaynakları yüksek karbon muhtevasından dolayı aktif karbon üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Gözenek boyutu, yüzey kimyası ve yüzey alanı süperkapasitör elektrotlarında kullanılan aktif karbonun en önemli özellikleri olup bu özellikler aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin türü ve piroliz prosesleriyle doğrudan ilişkilidir . Biyokütleden aktif karbonun hazırlanması karbonizasyon ve aktivasyon süreçlerinden oluşur. Aktif karbon eldesi için bu aktivasyon süreçleri öncesi hidrotermal karbonizasyon işleminin gerçekleştirilerek biyokütlenin veya atık türevi karbonların termal ayrışması sonucu hidrochar adı verilen karbonlu malzemenin elde edilmesi, kimyasal aktivasyonun etkinliğinin artmasına, aktivasyon sürelerinin kısalmasına, ayrıca üretilen aktif karbonun yüzey alanında artmasına katkı sağladığı bildirilmiştir [20].

Hidrotermal karbonizasyon (HTC), biyokütlenin çözücü içerisinde 180 – 350 °C ve yüksek basınç altında termokimyasal bir ayrışma ile hidrochar ismi verilen karbonlu malzemeye dönüştürülmesi işlemidir [21]. Hidrotermal karbonizasyon ısıtma için enerji kaynağına bağlı olarak geleneksel ve mikrodalga olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Geleneksel hidrotermal karbonizasyon sürecinde, ısı dışarıdan konveksiyon ile aktarılır. Ancak bu yöntem yüksek ısı transfer direnci ve ısı kaybı gibi bir takım dezavantajlara sahiptir [22].

Mikrodalga kaynaklı hidrotermal karbonizasyon ise biyokütlenin, ısının bir sıcaklık gradyanı, yani iletim veya konveksiyon yoluyla aktarıldığı ve geleneksel hidrotermal karbonizasyondan farklı olarak mikrodalgalar yardımıyla ısıtıldığı bir süreçtir [23, 24]. Bu sebeple mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon, hedef biyokütlenin homojen sıcaklık dağılımı ile daha hızlı ve daha düşük maliyet ile karbonizasyona tabii tutulması yönünden oldukça avantajlı bir süreçtir. Ayrıca mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyonun geleneksel ısıtmaya göre avantajlarından birisi de termal eğimin bulunmamasıdır. Geleneksel ısıtma işlemindeki ısı kaynağı numune kabının dışında bulunduğundan, sıcak yüzeyden her bir numune parçacığının iç kısmına kadar bir sıcaklık gradyanı oluşur, böylece hazırlanan hidrochar'da bozulmaya ve homojen olmayan mikro yapıya neden olabilir. Mikrodalga ısıtmasında ise termal gradyan, numune kabının iç kısmından dış kısmına doğrudur bu sayede daha kısa işlem süresi ve yüksek enerji tasarrufu sağlayan daha etkili ve hızlı mikrodalga kaynaklı reaksiyona yol açmaktadır [18]. Mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon veriminde beş farklı etken söz konusudur. Bunlar hammadde türü, sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi ve katalizördür. Hidrotermal karbonizasyon sürecinde kullanılan biyokütle, farklı çevresel koşulların etkisiyle farklı özellikler göstermekle birlikte biyokütlerde bulunan selüloz, hemiselülöz ve lignin hidrotermal karbonizasyon sürecinde yapısal değişikliğe uğrayabilmektedir. Lignin, selülöz ve hemiselülözün sıcaklık artışıyla birlikte farklı davranışlar sergilediği bilinmektedir. Ayrıca, biyokütle zincirlerinin kırılmasını sağlamak adına sıcaklık ve reaksiyon süresi oldukça önemli bir faktör olup sıcaklığın ve reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte kütle verimi düşmekte iken karbonizasyon verimi artmaktadır [25]. Katalizör kullanımı ise biyokütlenin hidrolizini teşvik etmekle birlikte, zararlı grupların azot gazı ve suya dönüşmelerini sağlayabilir, ayrıca bir katalizör olarak sıkça kullanılan sitrik asit, hidrochar'da yüksek oranda polar oksijen fonksiyonel gruplarının oluşumunu sağlayabilir.

Aktif karbon üretiminde hidrotermal karbonizasyon işlemi tek başına yeterli olmamakla birlikte bu sürece aktivasyon işleminin de dahil edilmesi gerekmektedir [26]. Aktivasyon işlemi ile birlikte üretilecek olan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmi arttırılmış olur. Böylece aktif karbonun, gözeneklerinin fiziksel yapısı, gözeneklerin yüzey kimyası ve süperkapasitör uygulamalarındaki etkinliğinin artması sağlanır [27]. Kimyasal aktivasyon, hidrochar gibi öncü malzemelerin KOH, ZnCl₂, NaOH, K₂CO₃ ve H₃PO₄ gibi aktive edici ajanlar ile belirli oranlarda emdirilmesi işlemidir.

Kimyasal aktivasyon işlemi, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmenin yanında pirolitik ayrışmayı etkileyen bu nedenle daha gözenekli bir yapı ve artan karbon verimi ile sonuçlanan bir işlemdir [18]. Piroliz prosedürü sırasında su ve hidrofobik karbon arasındaki faz ayrılması ayrıca makro gözenekleri ve mezo gözenekleri de üretebilir [28].

Kimyasal aktivasyon sürecinde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasallar ile biyokütlenin etkileşimi aktif karbon özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Bu süreçte en çok kullanılan kimyasallar KOH ve ZnCl₂ olup bu kimyasallar yüksek mikrogözenek oluşumuna katkı sağlamakta olup, ZnCl₂ susuzlaştırma, KOH ise oksitleyici görevi görmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde aktivasyon yöntemi, kullanılan kimyasal ve biyokütle ek olarak emdirme oranı, aktivasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresi gibi kriterlerin aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliğine doğrudan etki ettiği bilinmektedir [29]. Bu kriterlerin optimizasyonu sağlanarak aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliğinin modifikasyonu sağlanabilir.

Kimyasal aktivasyon sonrası öncü maddeden kaynaklanan veya aktivasyon sırasında sokulan reaktan kalıntıları ve inorganik kalıntıları (kül) uzaklaştırmak için karbonların aktivasyon sonrası yıkanması gerekmektedir [18]. Bu kalıntıların seyreltilmiş hidroklorik asit / damıtılmış su ile hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasından sonra, genişletilmiş aktif karbonlar önceki yapılarına geri dönemez ve böylece 3D hiyerarşik ve yüksek gözenekli petek benzeri yapı oluşturulur. Karbonizasyon sıcaklığı ve hidrotermal çözücünün morfoloji ve elektrokimyasal performanslar üzerinde derin bir etkiye sahip olduğu iyi bilinmektedir [28].

Tez çalışmasında şeker pancarı küspesi kullanılarak yeni gözenekli aktif karbonlar sentezlenmiştir. Aktif karbonların hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk

aşama mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırma, ikinci aşama ise çeşitli aktifleştirici ajanlar kullanılarak çeşitli sıcaklıklardaki piroliz işlemidir. Aktif karbonlar karakterize edildikten sonra süperkapasitör özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Şeker pancarı, endüstriyel şeker üretimi kaynaklarından biridir. Şeker pancarı bünyesindeki sükröz alındıktan sonra atık biyokütle şeker pancarı küspesi olarak isimlendirilir. Şeker pancarı küspesinin ticari değeri oldukça düşük olmakla birlikte hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir [30, 31]. Son yıllarda şeker endüstrisi yan ürünlerinin hayvan yemi dışında farklı alanlarda değerlendirmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin yüksek lif içeriğine sahip küspenin gıda endüstrisi için ekmek, makarna veya et ürünlerine gıda katkısı olarak kullanılması [31], biyodizel veya biyoetanol gibi biyoyakıtların üretimi [32], poli(laktik asit) üretimi [33], ürean ve poliürean üretiminde uygulamaları [34] araştırılmaktadır. Energy Fuels dergisinde yayınlanan bir çalışmada ise pektini alınmış şeker pancarı küspesinin katı yakıt olarak potansiyeli incelenmiştir [30]. Şeker pancarı küspesi yapısında hatırı sayılır miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunmaktadır [30, 35]. Peterson ve grubunun yaptığı bir çalışmada şeker pancarı küspesinin lignin miktarının %1-4, %25 pektin, %24 selüloz ve %36 hemiselüloz'den oluştuğu belirlenmiştir [36]. Şeker pancarı küspesinin çeşitli metal iyonları ve boyar maddelerini adsorbe etme yeteneği olduğu belirlenmiştir [37, 38].

Şeker pancarı küspesi, yenilenebilir olması, düşük maliyetli olması ve bol bulunması sayesinde aktif karbon üretiminde kullanımı araştırılmaktadır [39]. Tez çalışmasının literatür özetinde, şeker endüstrisinin atık maddelerinden üretilen aktif karbonların özellikleri ve uygulamaları kısaca özetlenmiştir. Aktif karbon üretiminde biyokütlenin çeşitli proseslerden geçirildiği ve üretilen aktif karbon ile genel olarak boyar madde adsorpsiyonu çalışıldığı tespit edilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla şu ana kadar şeker pancarı küspesi kullanılarak üretilen aktif karbonların süperkapasitör özellikleri incelenmemiştir. Şeker endüstrisi atıklarından hazırlanan aktif karbon literatürü ifade edildikten sonra çeşitli biyokütlelerden üretilen aktif karbonların süperkapasitör uygulamaları incelenmiştir.

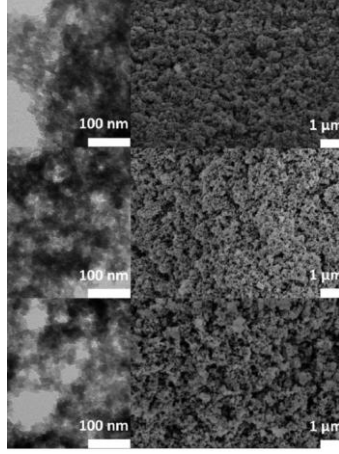
Li ve arkadaşları şeker pancarı küspesini H_3PO_4 ile aktifleştirip 350 – 500 °C aralığında piroliz ederek aktif karbonlar hazırlamışlardır. Söz konusu aktif karbonların 1029 m²/g BET yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiş ve metilen mavisi

adsorpsiyonu kapasitesi araştırılmıştır [39]. Lodeiro ve grubunun şeker pancarı küspesinden fiziksel aktivasyon ile 857 °C’de hazırladıkları aktif karbonun yüzey alanı 821 m²/g olarak belirlenmiş olup arsenik adsorpsiyonu araştırılmıştır [40]. Bir başka çalışmada, herhangi bir aktivasyon ajanı kullanmadan doğrudan 600 °C’de piroliz edilen şeker pancarı küspesinin yüzey alanı 47,50 m²/g olarak belirlenmiş olup Remazol Turkuaz Blue-G 133 boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir [41]. Demiral ve grubu tarafından yapılan çalışmada, şeker pancarı küspesi çeşitli oranlarda ZnCl₂ ile emdirilerek 700 °C’ de 1,5 saat süreyle piroliz edilmiştir [42]. Bunun sonucunda BET yüzey alanı 1191 – 1826 m²/g ve toplam gözenek hacmi ise 0,65 – 0,96 cm³/g aralığında değişen aktif karbonlar elde edilmiştir. Hazırlanan aktif karbonların sulu çözeltilerde nitrat adsorpsiyonu yetenekleri araştırılmıştır.

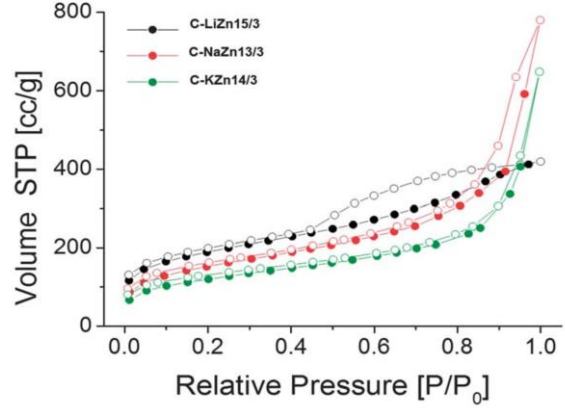
Glonek ve arkadaşları, biyokütle olarak şeker pancarı pekmezi, aktivasyon ajanı olarak TiO₂ ve KOH kullanarak aktif karbonlar elde etmişlerdir [43]. Biyokütle ve aktifleştirici ajanlar 3 saat 25°C’de karıştırıldıktan sonra 200°C’de 19 saat kurutulmuş ve 750 °C’de azot atmosferinde karbonize edilmiştir. Elde edilen karbonlar 5N HCl ile yıkanarak aktifleştirici ajanlar giderilmiştir. Hazırlanan aktif karbonların spesifik yüzey alanlarının 385 – 1728 m²/g aralığında değiştiği ölçülmüştür.

Girgis ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada hammadde olarak şeker kamışı, aktivasyon ajanları olarak HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄ kullanılmış olup, farklı süre ve sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [44]. Aktivasyon ajanlarının etkinliklerinin H₃PO₄ > H₂SO₄ > HCl > HNO₃ şeklinde olduğu ifade edilmiştir. Bununla birlikte H₃PO₄’ün aktivasyon aracı olarak kullanıldığı aktif karbon numunesinde karbonizasyon süresinin yüzey alanı ile ters orantılı olduğu kanısına varılmış olup, 1 saatlik karbonizasyon süresi sonunda üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1105 m²/g iken 10 saatlik karbonizasyon süresi sonunda yüzey alanı 780 m²/g olarak bulunmuştur.

Fechler ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları çalışmada glikoz ve çeşitli tuz karışımları kullanarak hidrotermal karbonlaştırma yöntemiyle oldukça yüksek yüzey alanına sahip hidrocharlar üretmişlerdir. BET yüzey analizine göre LiCl/ZnCl₂ ilavesinde 673 m²/g, NaCl/ZnCl₂ ilavesinde 546 m²/g, KCl/ZnCl₂ ilavesinde ise 425 m²/g şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.1) [45].



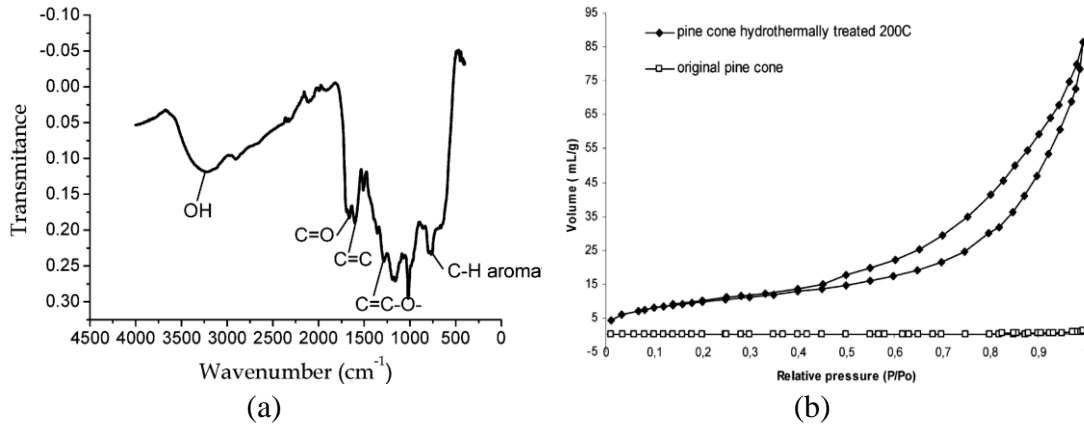
(a)



(b)

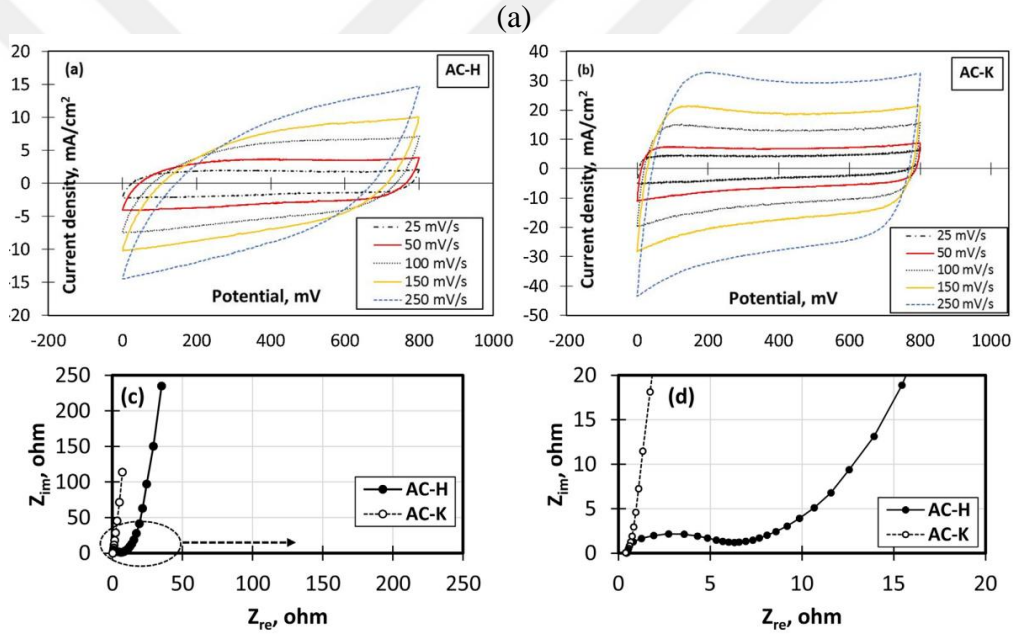
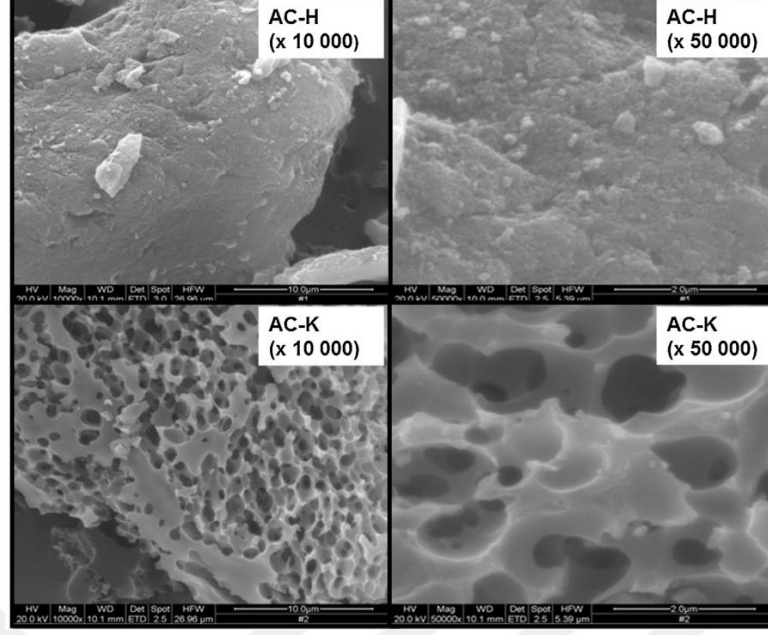
Şekil 2.1: Glikoz kullanılarak hazırlanan karbonların (a) yüzey görüntüleri ve (b) N₂ izotermi [45].

Titirici ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sitrik asitin hidrotermal karbonlaştırma işleminde önemli bir katalizör olduğunu keşfetmişlerdir [46]. Çalışmada biyokütle olarak çam ağacı iğnesi, çam kozalağı, meşe yaprakları ve şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. 5 – 20 g biyokütle 40 mL suya dispers edilmiş ve üzerine katalizör olarak sitrik asit ilave edilmiştir. Karışım teflon kaplı asit sindirim bombasına yerleştirilmiş ve 16 saat 200 °C’de karbonlaştırılması sağlanmıştır. Hidrotermal karbonlaştırma ürünleri FE-SEM, TEM, XPS, Raman ve FT-IR spektroskopisi, azot gazı sorpsiyon ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan hidrocharların FT-IR spektumlarının birbirine benzediği görülmüştür ve hidrochar yapılarında fenolik yapılardan kaynaklanan OH, C=O, C=C ve aromatik C-H gruplarının bulunduğu tespit edilmiştir. XPS analizi ile hidrochar yapılarında grafitik karbon, karbidik karbon, C-OH, C-O-C, C=C, O=C-O gruplarının bulunduğu görülmüştür (Şekil 2.2). Yüzey alanı ölçümü N₂ gazı sorpsiyon analizi ile yapılmış olup, hidrochar yapısının 0,2 – 34 m²/g spesifik yüzey alanına (BET) sahip olduğu ancak gözenekliliğin mikrogözenekten ziyade mezogözeneklikten kaynaklandığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.2: Hidrochar örneğinin a) FT-IR spektrumu (b) N₂ sorpsiyonun izotermik [46].

Aktaş ve grubu biyokütle olarak çay bitkisi kullanarak çeşitli aktif karbon örnekleri hazırlamışlardır [47]. Aktifleştirme işleminde K₂CO₃ ve H₃PO₄'in kullanımı araştırılmıştır. K₂CO₃ ile aktifleştirilen numune AC-K, H₃PO₄ ile aktifleştirilen numune AC-H olarak isimlendirilmiştir. H₃PO₄ ile aktifleştirilen biyokütle 30 s mikrodalga önışlemine tabi tutulmuşken K₂CO₃ çözeltisi 110 °C'de 24 saat bekletilerek biyokütleyle emdirilmesi sağlanmıştır. H₃PO₄ ile aktifleştirilen numune 450 °C'de, K₂CO₃ ile aktifleştirilen numune 800 °C'de piroliz edilmiştir. AC-H'nin yüzey alanı 1327 m²/g iken, AC-K'nın yüzey alanının 1125 m²/g olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte K₂CO₃ ile aktifleştirilen karbonun mikrogözenek hacminin daha yüksek olduğu görülmüştür. K₂CO₃ ile aktifleştirilen karbonun daha düşük yüzey alanına sahip olmasına karşın daha üstün süperkapasitör performansı sergilediği tespit edilmiştir. AC-K ve AC-H elektrotlarının spesifik kapasitansları 1,5 mA/cm² akım yoğunluğunda sırasıyla 203 F/g ve 123 F/g olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile AC-K'nın daha düşük iç dirence sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.3).

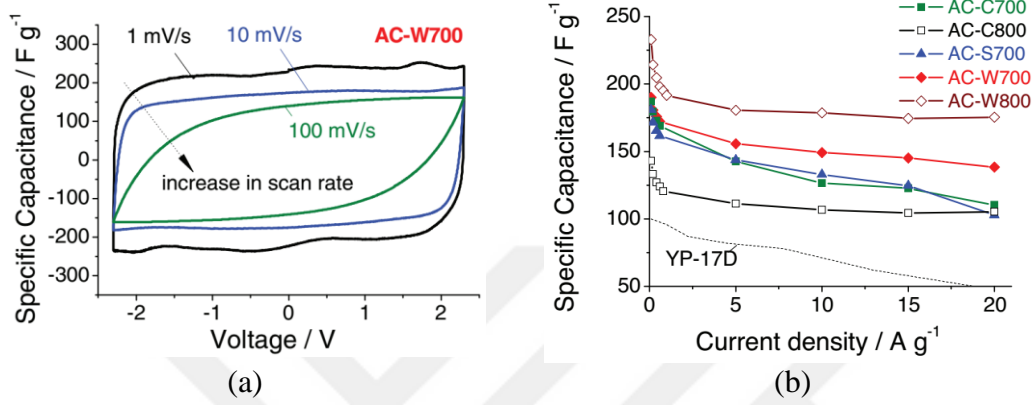


(b)

Şekil 2.3: Çaydan elde edilen karbonun (a) yüzey görüntüleri (b) elektrokimyasal özellikleri [47].

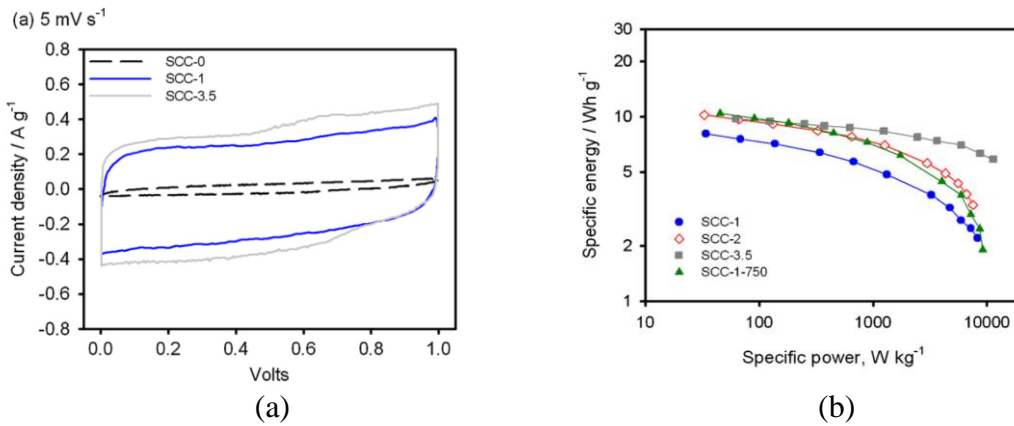
Gleb Yushin ve grubu bol bulunan yenilenebilir doğal organik kimyasalları hidrotermal karbonlaştırma işlemine tabi tutarak karbon temelli yeni malzemeler tasarlamış ve onların süperkapasitör elektrodu olarak uygulamasını araştırmıştır [48]. Biyokütle olarak selüloz, patates nişastası ve ökaliptus bitkisi kullanılmıştır. Toz hale getirilmiş numuneler 230 – 250 °C aralığında su içinde asit sindirim bombalarında hidrotermal karbonizasyona tabi tutulmuşlardır. Ardından hazırlanan hidrocharlara 1:4 oranında KOH ilave edilmiş ve 700 – 800 °C aralığında piroliz edilerek aktif karbonlar hazırlanmıştır. Aktif karbon derişik HCl ile yıkanarak inorganik safsızlıklar

giderilmiştir. Hazırlanan aktif karbonların yüzey alanları (BET) 2125 – 2967 m²/g aralığında değişmektedir. Aktif karbonların yüzey alanlarının büyük bir kısmının mikrogözenek alanı olduğu belirlenmiştir. Elektrolit olarak tetraetilamonyum tetrafloroboratın asetonitril çözeltisi kullanıldığında -2 – 2 V aralığında çalışan elektrotların 150 – 220 F/g civarında spesifik kapasitansa sahip olduğu hesaplanmıştır (Şekil 2.4).



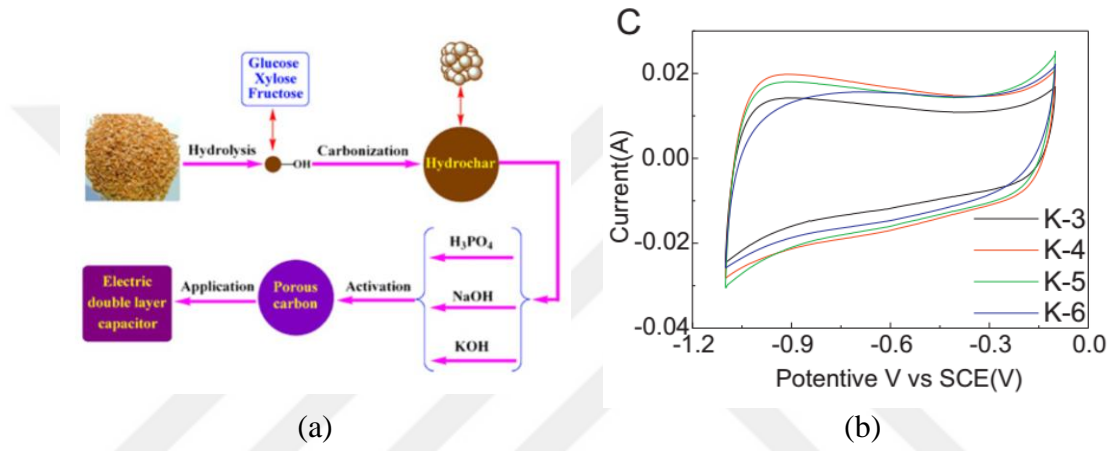
Şekil 2.4: HTC ile hazırlanan aktif karbonların (a) CV eğrisi ve (b) kapasitans değerleri [48].

Thomas E. Rufford ve grubu, şeker kamışı küspesini ZnCl₂ ile aktifleştirmiş ve 900 °C’de piroliz ederek aktif karbon hazırlamışlardır [49]. Aktifleştirme ajanı olarak kullanılan ZnCl₂ miktarı arttıkça genel olarak yüzey alanının arttığı bununla birlikte artışın sebebinin mezogözenek alanı olduğu tespit edilmiştir. Gözenekli karbonların CV eğrileri incelendiğinde kapasitif davranışın EDLC kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Elektrolit olarak 1 M H₂SO₄ kullanıldığında iki elektrotlu simetrik sistemin kapasitansının yaklaşık 300 F/g, enerji yoğunluğunun ise yaklaşık 10 Wh/kg'a ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Şeker kamışı küspesinden hazırlanan aktif karbonun (a) CV (b) Ragone eğrisi [49].

Yupeng Guo ve grubu, pirinç kabuklarını derişik sülfürük asit ortamında 95 °C’de 6 saat bekleterek hidrochar hazırlamışlardır [50]. Hidrocharın spesifik yüzey alanının 257 m²/g olduğu belirlenmiştir. Ardından hidrochar belli oranlarda KOH, NaOH, H₃PO₄ ile muamele edilerek aktifleştirilmiş ve hidrochar 800 °C’de 1 saat azot atmosferinde karbonlaştırılmıştır. Aktif karbonların yüzey alanlarının 1355 – 3322 m²/g aralığında değiştii ölçülmüştür. Karbonlar arasında en yüksek spesifik kapasitansa sahip olan malzemenin KOH ile aktive edilen numune olduğu aynı zamanda mikrogözenek hacminin diğer karbonlara kıyasla oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.6).

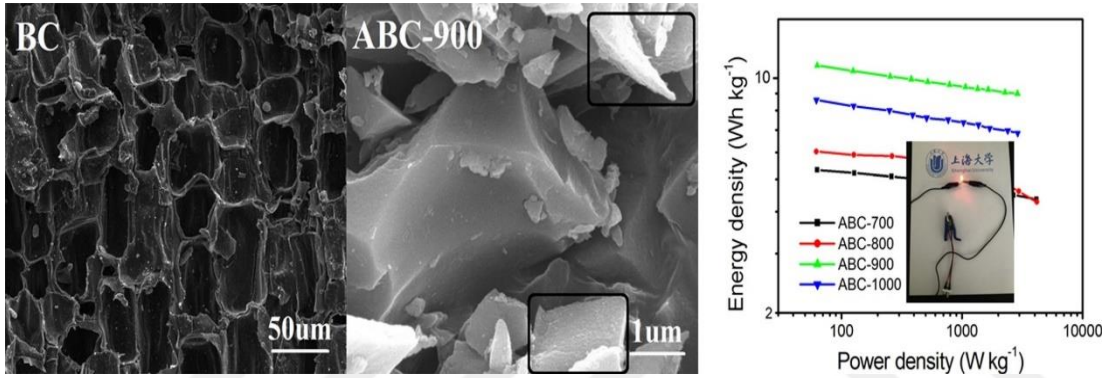


Şekil 2.6: Pirinç kabuğundan elde edilen karbonun (a) hazırlanma süreci ve (b) CV eğrisi [50].

Çizelge 2.1: Biyokütleden hazırlanan aktif karbonlar ve özellikleri.

Biyokütle	Aktivasyon yöntemi	Spesifik Yüzey Alanı (BET, m ² /g)	Spesifik Kapasitans (F/g)	Elektrolit	Hücre konfigürasyonu	Kaynak
Şeker kamışı	ZnCl ₂	1788	300	1 M H ₂ SO ₄	2E, 3E	[49]
Fıstık kabuğu	ZnCl ₂	1552	199	1 M Et ₄ NBF ₄ /PC	2E	[51]
Pirinç kabuğu	ZnCl ₂	1527	194	1 M Et ₄ NBF ₄ /PC	2E	[51]
Çay yaprağı	KOH	2841	330	2 M KOH	3E	[52]
Kahve çekirdeęi	ZnCl ₂	1019	368	1 M H ₂ SO ₄	3E	[53]
Ayçiçeęi kabuğu	KOH	1162	244	%30 KOH	2E	[54]
Mısır kabuğu	KOH	3199	257	6 M KOH	2E	[55]
Şeftali kabuğu	NaOH	2335	339	6 M NaOH	2E	[56]

Yigang Chen ve grubu, bambu bitkisinin karbonlaştırılmasıyla yüksek spesifik yüzey alanına sahip mezogözenekli yapılar hazırladıklarını rapor ettiler [57]. Piroliz sıcaklığının 700 °C'den 1000 °C'ye doğru çıkarılmasıyla gözenek yapısında iyileşme gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte optimal spesifik yüzey alanı 900 °C'de hazırlanan karbonda 2221 m²/g olarak belirlenirken en yüksek kapasitansın (293 F/g) yine aynı karbon yapısında bulunduğu ölçülmüştür. Simetrik olarak hazırlanan kapasitörün en yüksek enerji yoğunluğunun 10,9 Wh/kg, en yüksek güç yoğunluğunun ise 63 W/kg olduğu tespit edildi. Ayrıca söz konusu karbon yapısının 10000 şarj-deşarj döngüsünde başlangıç kapasitansının %91,80'ini muhafaza ettiği tespit edilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Bambu biyokütlenin a) kalsinasyon öncesi b) kalsinasyon sonrası FE-SEM görüntüleri (c) Ragone plotu [57].

Şeker pancarı küspesinden karbon eldesi ile ilgili literatür incelendiğinde bu konuda çok az sayıda çalışma yapıldığı görülmüştür. Bununla beraber, hazırlanan aktif karbonlar üstün gözenek özellikleri ve ilginç yüzey kimyası ile dikkat çekmektedir. Ülkemizde yaygın olmayan şeker kamışı küspesinden hazırlanan aktif karbonların elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ancak şeker pancarı küspesinden elde edilen karbonların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmediği görülmüştür.

Atık tarımsal ürün temelli biyokütleden hazırlanan aktif karbonların hazırlanma süreçlerindeki prosedürlerin ve koşulların karbonun gözenek yapısını ve yüzey kimyasını etkilediği görülmüştür [58, 59]. Elektrotların kapasitif yeteneklerini aktif karbonun yalnızca yüksek yüzey alanı etkilemez, aynı zamanda gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı, karbonun elektriksel iletkenliği ve yüzey fonksiyonel grupların çeşitliliği ve miktarı da etkiler. Yapılan araştırmalarda, düşük yüzey alanına sahip karbonların sahip oldukları ultraküçük mikrogözenekler sayesinde daha üstün kapasitif performans sergilediği belirlenmiştir [18, 60]. Bunun yanı sıra karbonun

etkin biçimde değerlendirilmesi için elektrolit seçimi de önemli bir faktördür. Dahası, gözenek boyutu, yüzey alanı, yüzey kimyası ve elektrokimyasal kapasitör performansı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması enerji ve güç yoğunluğu yüksek yeni süperkapasitörlerin ve bu süperkapasitörlerde kullanılacak yeni nano yapılı malzemelerin tasarlanmasına yardımcı olacaktır.

Tarımsal atık biyokütleden aktif karbon üretilmesinde son yıllarda mikrodalga ısıtma yöntemi ile ilgili çalışmaların arttığı görülmüştür [61-63]. Yine de mikrodalga ısıtma yöntemiyle aktif karbon hazırlanmasının endüstriyelmesi konusunda engeller bulunmaktadır ve bu konuda daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir [64].

Yukarıda ifade edilen literatür bilgisi ışığında bu tez çalışmasında atık tarımsal biyokütle olarak şeker pancarı küspesinin kullanılması özellikle tercih edilmiştir. Literatürde yeni araştırılmaya başlanan mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırma yöntemiyle karbon içeriği zenginleştirilen küspeden, çeşitli aktifleştirme yöntemleri kullanılarak elektrokimyasal özelliklere sahip olan çeşitli aktif karbonlar hazırlanmış, karakterize edilmiş ve süperkapasitör elektrodu olarak uygulama alanı araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Karbonların hazırlanmasında kullanılan çözücü ve kimyasallar analitik saflıkta satın alınmıştır ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. Aktif karbon üretiminde biyokütle olarak kullanılan şeker pancarı küspesi Poyralı Köyü'nden (Pınarhisar, Kırklareli) ücretsiz olarak temin edilmiştir. Aktif karbonlar iki aşamada sentezlenmiştir. İlk basamakta mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırma, ikinci basamakta ise aktifleştirici ajanlar kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda piroliz ile aktif karbonlar elde edilmiştir.

3.1. Aktif Karbonların Hazırlanması

Ön işlemler: Şeker pancarı küspesi, hidrolik preste sıkılarak suyu giderilmiş olarak laboratuvara getirilmiştir. Etüvde 60 °C'de bekletilerek kurutulan küspe bir doğrayıcı yardımıyla toz hale getirilmiştir. Toz hale getirilen küспенin, sabit tartıma getirilmesi için 80 °C'de gece boyunca bekletilerek yapısındaki nemin tamamen buharlaştırılması sağlanmıştır.

Mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırma: Küspe ve su, kütlece 1:10 oranında bir beherin içerisinde 100 °C'de baget yardımıyla 30 dakika karıştırılarak dispers edilmiştir. Hazırlanan karışıma kütlece %3 oranında sitrik asit eklenerek (1,20 g) 100°C'de baget yardımıyla 30 dakika daha karıştırıldı. Hazırlanan karışım, her bir tüpte yaklaşık, 50 – 55 mL küspe/su karışımı olacak şekilde, mikrodalga sentezi için özel olarak üretilmiş 75 mL hacme sahip teflon kaba aktarıldıktan sonra kapakları sıkıca kapatılmıştır. Mikrodalga sentez cihazı 15 dakika 200 °C'ye ısınacak ve 200°C'de 90 dakika bekledikten sonra 15 dakikada 100°C'ye daha sonra ise kendiliğinden oda sıcaklığına soğuyacak şekilde programlanmıştır. Oda sıcaklığına gelen teflon reaktörler açılıp süzgeç kağıdı yardımıyla süzülmüştür. Elde edilen hidrochar, çok miktarda saf suyla defalarca yıkanmasının ardından oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Hidrochar yeniden bir öğütücü yardımıyla toz hale getirildikten sonra 80°C'de etüvde bekletilerek nemi giderilmiştir. 40 g şeker pancarı küspesi tozundan yaklaşık 10 g hidrochar oluştuğu belirlenmiştir.

Kimyasal aktivasyon ve piroliz işlemi: Mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırma işlemiyle hazırlanan hidrocharın gözenek özelliklerinin oluşturulması

amacıyla piroliz uygulanmıştır. Piroliz işleminden önce aktifleştirici ajan olarak $ZnCl_2$ veya $Mg(CH_3COO)_2$ ile kimyasal aktivasyon işlemi sağlanmış olup, üç farklı sıcaklıkta piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Hidrochar, $ZnCl_2$ veya $Mg(CH_3COO)_2$ ve saf su, bir balon jöje içerisine alınarak yarım saat cam baget yardımıyla karıştırılmıştır. Emdirme oranı $ZnCl_2$ aktivasyonu için, sırasıyla hidrochar (20 g), $ZnCl_2$ (60 g) ve su (400 mL) olacak şekilde 1:3:20 iken, $Mg(CH_3COO)_2$ aktivasyonu için, sırasıyla hidrochar (20 g), $Mg(CH_3COO)_2$ (20 g) ve su (400 mL) olacak şekilde 1:1:20 şeklindedir. Tuzlar karıştırıldıktan sonra 12 saat oda sıcaklığında bekletilerek hidrocharın metal tuzlarını emmesi sağlanmıştır. Emdirme işleminin tamamlanmasının ardından $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de döner buharlaştırıcı kullanılarak karışımdaki saf su uzaklaştırılmıştır. Tuz emdirilmiş hidrochar bir porselen kapsüle alınıp etüvde $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat bekletilmesinin ardından porselen krozelere alınıp kapağı kapatılarak bir kül fırınında oksijensiz ortamda piroliz gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tuz emdirilmiş hidrochar numuneleriyle karşılaştırabilmek için tuz emdirilmemiş hidrochar'ın kendisi de doğrudan piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işleminde sıcaklığın etkisini inceleyebilmek amacıyla $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı sıcaklıkta piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Hedef sıcaklıklara dakikada $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ulaşılmış olup hedef sıcaklıkta 150 dakika beklenmiş ardından kül fırını kapatılarak yaklaşık 12 saat boyunca soğuması beklenilerek krozelerin kapakları açılmıştır.

Asitle yıkama işlemi: Kül fırınından alınan ham aktif karbonlar beherlere alınarak 400 mL saf su ile mekanik karıştırıcıda $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk karıştırılmasının ardından süzgeç kağıdıyla süzölmüştür. Filtre kağıdı üzerinde kalan malzeme etüvde $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika bekletilip kurutulmuş ve tekrar bir beher içerisine alınarak 0,5 M 600 mL'lik HCl çözelti ilave edildikten sonra mekanik karıştırıcıda $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika karıştırılmıştır. Asitle yıkanan aktif karbonlar süzgeç kağıdında süzölüp, süzgeç kağıdı üzerinde kalan malzeme 10 kez (yaklaşık 2,5 L) saf su ile yıkanarak üzerindeki asit ve tuzlar giderilmiştir. Kurutulan aktif karbonlar bir havan yardımıyla iyice öğütöldükten sonra karakterizasyon işlemleri için kapalı kaplarda saklanmıştır.

Aktifleştirici kullanılmadan piroliz edilen hidrochar piroliz sıcaklığına göre EHc500, EHc600 ve EHc700 olarak isimlendirilmiştir. Aktifleştirici olarak $Mg(CH_3COO)_2$ kullanıldığında EMg500, EMg600 ve EMg700, $ZnCl_2$ kullanıldığında ise EZn500, EZn600 ve EZn700 olarak isimlendirilmiştir.

3.2. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Hazırlanan aktif karbon örneklerinin içerdikleri %C, %H ve %N oranları elementel analiz yöntemiyle LECO/TRUESPEC MICRO cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca içerdikleri %O miktarı içeriğinde başka bir element bulunmadığı kabul edilerek %C, %H ve %N toplamının 100'den çıkarılması ile tahmin edilmiştir. Aktif karbon yapıları üzerindeki fonksiyonel gruplar BRUKER VERTEX 70 ATR marka FT-IR analiz cihazı ile ATR yöntemiyle incelenmiştir. Hazırlanan aktif karbonların yapısında metal oksitlerin bulunmadığı ve amorf karbonun karakteristik difraksiyon açıları ve yapılarıdaki grafitizasyonlar RIGAKU SMARTLAB marka toz XRD cihazı ile belirlenmiştir. Aktif karbonların yüzey görüntüleri ZEISS SIGMA marka FE-SEM cihazı ile kaydedilmiştir. Hazırlanan aktif karbon örneklerinin gözenek yapısı süperkapasitör uygulamalarında çok önemli bir yer tutmaktadır. Bu sebeple aktif karbonların gözenek yapısı ve özellikleri Micromeritics 3Flex marka gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon yöntemiyle araştırılmış olup, BET yöntemine göre spesifik yüzey alanları ve DFT yöntemiyle gözenek boyutu dağılımı hesaplanmıştır.

3.3. Elektrotların Hazırlanması

Üç elektrotlu sistemde elektrotların hazırlanışı: Hazırlanan aktif karbonların elektrokimyasal ölçümünde akım toplayıcı olarak nikel köpük kullanılmıştır. Nikel köpüklerin üzerindeki oksit tabakasını sıyırmak amacıyla nikel köpük sırasıyla aseton, 1 M HCl, saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Ardından kütle oranı 8:1:1 olacak şekilde, sırasıyla aktif malzeme, iletkenliğin artırılması için karbon siyahı, bağlayıcı özellik gösteren poliviniliden diflorür (PVDF) ve çözücü olarak kullanılan N-metil-2-pirrolidon (NMP) kapaklı bir tüpe içerisine alınarak 12 saat boyunca mekanik karıştırıcıda çok hızlı biçimde karıştırılarak homojenleşmesi ve siyah renkli mürekkep kıvamını alması sağlanmıştır. Ardından pipet kullanılarak çekilen karışım, her bir nikel köpüğe damlatılarak kaplanması sağlanmıştır. Hazırlanan elektrotların sabit tartıma getirilmesi amacıyla 60 °C'ye ısıtılan etüvde 12 saat bekletilerek çözücü giderilmiş ve hidrolik pres yardımıyla preslendikten sonra hassas terazide tartım yapılarak aktif malzeme miktarı belirlenmiştir. Hazırlanan aktif malzemeye kaplı nikel köpükler 6 M KOH'a daldırılarak en az 5 saat süreyle elektrolitle etkileşmesi sağlanmıştır.

Cihaz Hazırlanışı: Yukarıda bahsedilen elektrot hazırlama aşamaları cihaz elektrotu hazırlanırken de uygulanmış olup, elektrot malzemesi olarak EHC700 koduyla tanımlanan aktif karbon örneği kullanılmıştır. Her bir ölçüm için simetrik şekilde iki elektrot hazırlanmış olup, hazırlanan elektrotlardaki aktif malzeme miktarının eşit olmasına dikkat edilmiştir. 5 cm x 5 cm ölçülerinde iki adet şeffaf ve yalıtkan bir levha üzerine yalıtkan çift taraflı bant yapıştırılıp, bantların üzerine ise 1,5 x 4 cm ölçülerinde ince çelik levha yerleştirilmiştir. Rahat bir şekilde ölçüm alınabilmesi için çelik levhanın 1 cm'lik kısmının dışarıda kalmasına dikkat edilmiştir. Ardından çelik levha üzerine elektrot yerleştirilip, üzerine yalıtkan bir seperatör, seperatörün üzerine ise diğer bir elektrot yerleştirilerek 3 damla KOH damlatılıp üzerine hazırlanan diğer şeffaf ve yalıtkan levha (çelik levha kısmı diğer çelik levhanın tam tersi konumunda olacak şekilde) yerleştirilip kıskaç ile sıkıştırılmış olup iki çelik levhanın birbirine temas etmemesine dikkat edilmiştir.

3.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Hazırlanan elektrotların süperkapasitör özellikleri Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat cihazıyla elektrokimyasal yöntemler kullanılarak ölçülmüştür. Tüm ölçümlerde elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmış ve ölçüme başlamadan önce elektrotla elektrolitin iyice etkileşmesi için elektrotlar bir gece boyunca elektrolit içerisinde bekletilmiştir.

Ölçümlerde elektrokimyasal yöntem olarak döngülü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Üç elektrotlu ölçümlerde, karşıt elektrot olarak 1 x 1 cm ölçülerinde platin levha (%99,99), referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmış olup, çalışma elektrotunun 1 cm x 1cm'lik kısmının elektrolit içerisinde kalmasına dikkat edilmiştir. Cihaz ölçümleri ikili elektrot konfigürasyonuna, diğer tüm ölçümler ise üçlü elektrot konfigürasyonuna uygun biçimde gerçekleştirilmiştir.

Döngülü voltametri ölçümleri: Aktif karbon elektrotların CV ölçümleri -1 – 0 V potansiyel penceresinde, 5, 10, 20, 40, 80, 100 ve 200 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş olup, her bir tarama hızında 6 çevrim yapılmış ve 5. çevrim sonuçları grafiklerde kullanılmıştır.

Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçümleri: GCD ölçümleri -1 – 0 V potansiyel aralığında, 0,5, 1, 2, 5, 8 ve 10 A/g gibi çeşitli akım yoğunluğunda ölçümler

gerçekleştirilmiş olup, her bir akım yoğunluğunda 5 çevrim yapılarak 4. çevrim sonuçları grafiklerde kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri: EIS ölçümleri, 0,01-100000 Hz aralığında, 0 DC ve 10 mV AC gerilimlerinde gerçekleştirilmiştir.

Şarj-Deşarj Kararlılığı Ölçümleri (CS): CS ölçümleri, 10 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş olup, 2000 şarj/deşarj çevrimine tabii tutulmuştur.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aktif Karbonların Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında süperkapasitör elektrotlarında kullanılmak üzere, atık biyokütle çeşitli proseslere tabi tutularak aktif karbonlar hazırlanmıştır. Biyokütle olarak, Kırklareli ili, Pınarhisar ilçesine bağlı Poyralı Köyünden temin edilen pekmez yapımında kullanılmış şeker pancarı küspesi (*Beta vulgaris*) kullanılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: (a) Şeker pancarının hazırlanması ve (b) pekmez yapılması.

Şeker pancarı küspesinin karbon içeriğini iyileştirmek amacıyla sitrik asit varlığında 200 °C’de 90 dakika boyunca mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırma işlemi uygulanmıştır. Karbonlaştırma işlemi sonrası şeker pancarı küspesinin kütlesini %75 oranında kaybettiği belirlenmiştir. Bunun nedeni, şeker pancarı bünyesindeki basit şeker bileşiklerinin çözünmesi ve zayıf bağlı grupların yüksek sıcaklık ve basınç ortamında küspe bünyesinden ayrılması olduğu düşünülmektedir. Hidrotermal karbonlaştırma işlemine maruz bırakılan ürüne hidrochar adı verilmektedir.

Hidrocharlar piroliz edilmeden önce belli oranda $ZnCl_2$ ve $Mg(CH_3COO)_2$ ile karıştırılarak karbonun gözenek yapısının oluşması sağlanmıştır. $ZnCl_2$, aktif karbon eldesinde kullanılan en yaygın aktifleştirici bileşen olarak kabul edilebilir [65]. $ZnCl_2$ ile çok sayıda çalışma bulunmasına karşın, $ZnCl_2$ ’e göre daha çevreci olan $Mg(CH_3COO)_2$ ile daha az çalışma bulunmaktadır [66, 67]. Bu sebeple tez çalışması kapsamında aktifleştirici ajan olarak $Mg(CH_3COO)_2$ kullanılarak, karbonların gözenek ve elektrokimyasal özelliklerinin $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş karbonlar ile karşılaştırılması hedeflenmiştir. Ardından metal tuzu emdirilmiş hidrochar 500, 600

ve 700 °C’de kapaklı porselen krozelerde piroliz edilerek aktif karbonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan aktif karbonlar seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak içerisinde yer alan metal tuzları veya metal oksitler aktif karbon yapısından uzaklaştırılmıştır. Asitle muamele işleminden sonra aktif karbon, su ile yıkanarak temizlenmiş, kurutulmuş ve agat havanda toz haline gelene kadar öğütülerek, karakterizasyon ve elektrokimyasal uygulamalara hazır hale getirilmiştir.

4.2. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

4.2.1. Elementel analiz

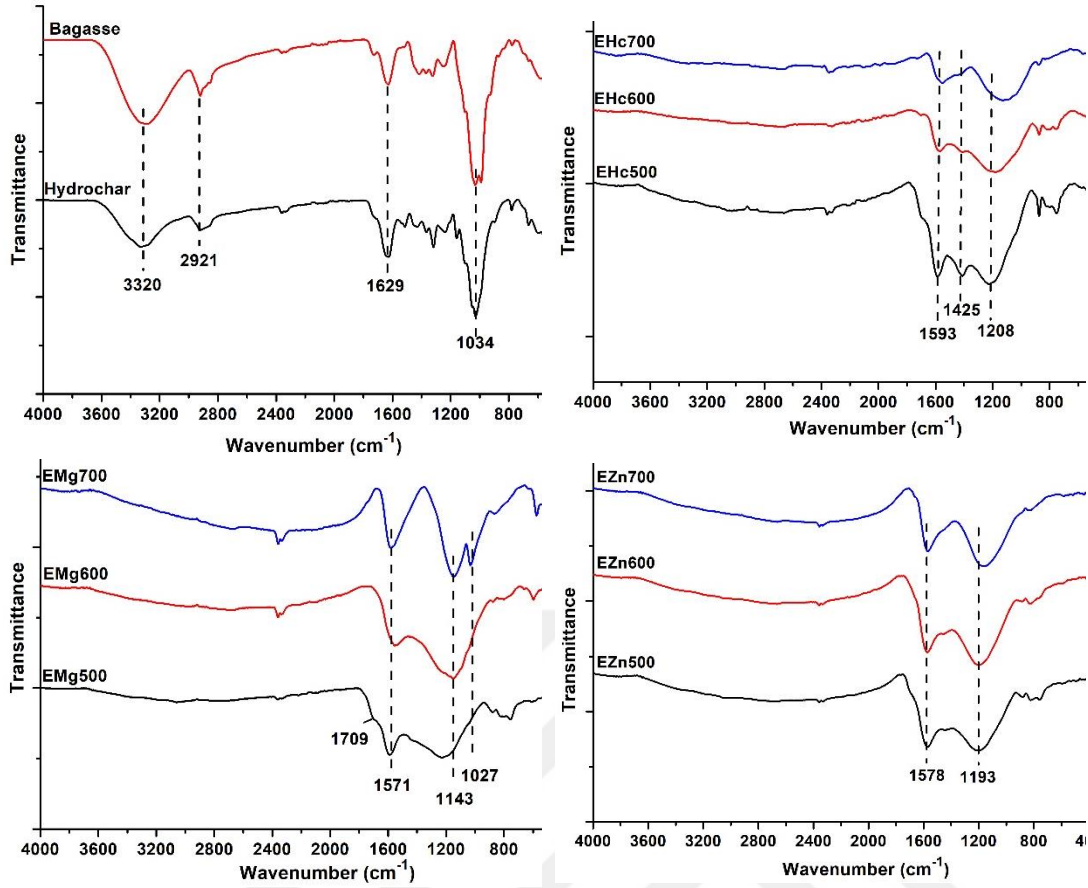
Aktif karbonların elementel analizi ile %C, %H ve %N miktarları incelenmiştir. Aktifleştirici ajan kullanılmadan piroliz işlemine tabi tutulan EHc kodlu numunelerde piroliz sıcaklığının yükseltilmesiyle %C içeriğinin bir miktar arttığı buna karşı %H içeriğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum aktif karbon yapısındaki çift bağların miktarının artması biçiminde yorumlanabilir. Öte yandan sıcaklığın artmasıyla azot miktarının azaldığı görülmüştür. Aktifleştirme ajanı olarak Mg(CH₃COO)₂ kullanıldığında piroliz sıcaklığı arttığında %C içeriğinin bir miktar azaldığı %N içeriğinin arttığı görülmüştür. Aktifleştirici ajan olarak ZnCl₂ kullanılarak hazırlanan aktif karbonda ise sıcaklık artışıyla birlikte karbon miktarının önemli oranda değişmediği ancak hidrojen içeriği en düşük numunenin 700 °C’de gerçekleşen pirolizde olduğu gözlenmiştir. Bu durum çift bağ içeriğinin arttığı biçiminde yorumlanabilir. Aktif karbonların elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Aktif karbonların elementel analiz sonuçları.

Numune	%C	%H	%N	%O*
EHc500	72,341	2,207	4,836	20,615
EHc600	75,054	1,479	4,235	19,232
EHc700	76,901	0,939	3,731	18,429
EMg500	71,535	2,205	4,641	21,462
EMg600	71,087	1,921	4,825	22,167
EMg700	67,698	1,179	5,418	25,706
EZn500	67,058	1,478	3,527	27,937
EZn600	67,477	1,038	3,224	25,262
EZn700	66,915	0,785	4,644	27,656
*%O miktarı teorik olarak hesaplanmıştır: %O = 100 - (%C+%H+%N)				

4.2.2. FT-IR analizi

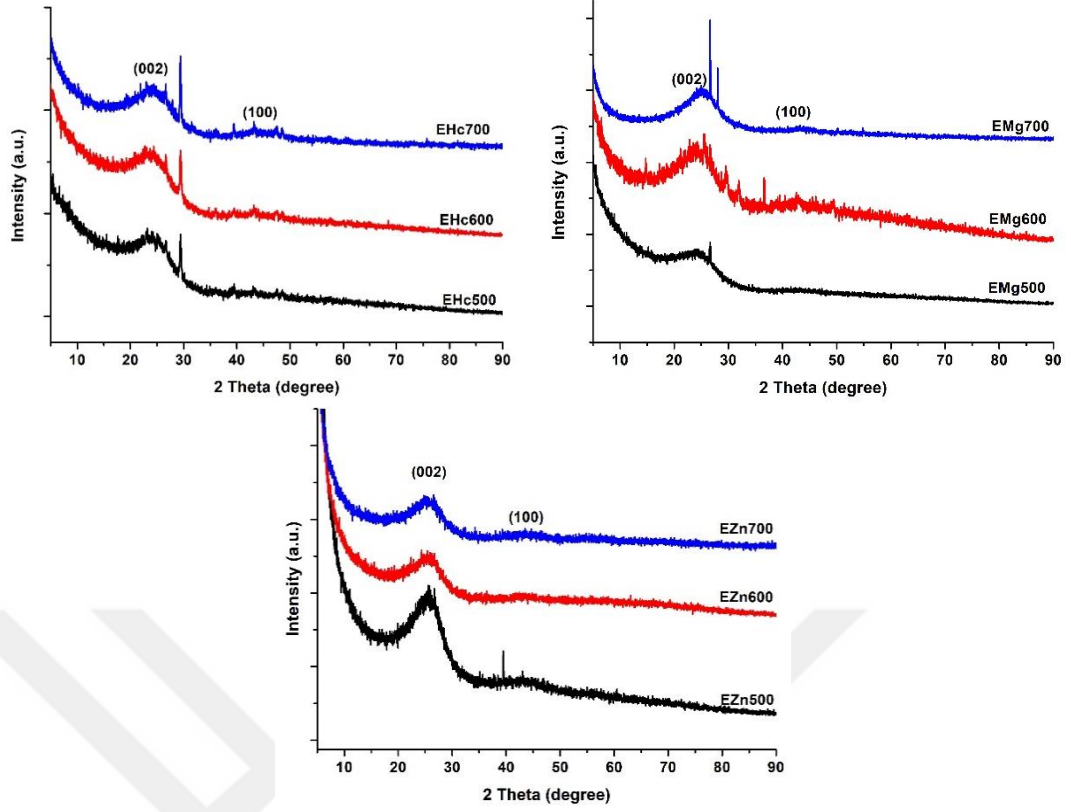
Şeker pancarı küşpesi, hidrochar, aktifleştirme ajanı kullanılmadan hazırlanan EHe, $Mg(CH_3COO)_2$ ve $ZnCl_2$ kullanılarak hazırlanan aktif karbonlar olan EMg ve EZn'lerin FT-IR spektroskopisi ATR tekniği ile yapılarındaki fonksiyonel gruplar araştırılmıştır. Malzemelerin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Küşpe ve hidrochar'ın FT-IR spektrumları birbirine benzemektedir. 3320 cm^{-1} 'de gözlenen geniş band küspe ve hidrochar yapısındaki hidroksil gruplarından kaynaklanabilir. 2921 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetli pikler alifatik C-H gruplarından kaynaklanabilir. 1629 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=O ve/veya C=C gruplarının varlığını gösterebilir. 1034 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H gerilmesinden kaynaklanabilir. Hidrochar kullanılarak piroliz edilen aktif karbon örneklerinde 1593 cm^{-1} gözlenen pik C=O ve/veya C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. 1425 cm^{-1} gözlenen pik C-H gruplarının eğilme piki olabilir sıcaklık yükseldikçe söz konusu pikin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 1208 cm^{-1} gözlenen pikler C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Sıcaklık arttıkça C-O gerilme titreşimleri daha düşük dalga sayısına kaydığı görülmüştür. Bu durum ester gruplarının eter gruplarına dönüşmesinden kaynaklanabilir. $Mg(CH_3COO)_2$ tuzu kullanılarak gerçekleştirilen aktifleştirme işlemi sonucu elde edilen karbonlardan $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de piroliz edilen EMg500 FT-IR spektrumunda 1709 cm^{-1} 'de gözlenen omuz biçimindeki band karboksilik asit grubundan kaynaklanabilir. 1571 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C=C ve/veya C=O'den kaynaklanabilir. Maksimumu 1143 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-O gerilme titreşiminden kaynaklanabilir. Sıcaklığın yükselmesiyle ilgili band genişliğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum C=O gruplarının çeşitli çevrelere sahip olduğu ve bu grupların bir bölümünün yapıdan ayrıldığı biçiminde yorumlanabilir. $ZnCl_2$ ile aktifleştirilen karbonların IR spektrumları birbirine benzerdir. 1578 cm^{-1} 'de görülen pik C=O ve/veya C=C gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1193 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise C-O gerilme titreşiminden kaynaklanabilir.



Şekil 4.2: Küspe, hidrochar ve aktif karbonların FT-IR spektrumları.

4.2.3. Toz XRD analizi

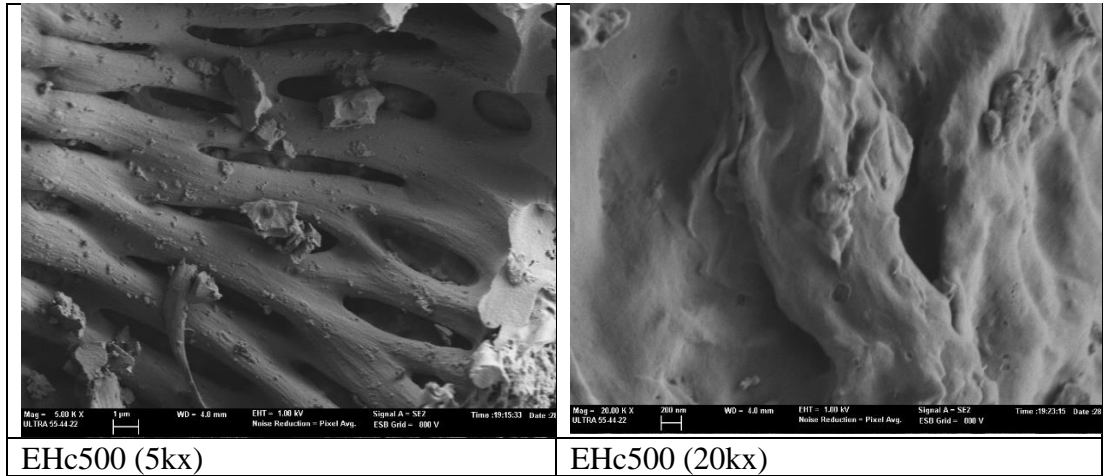
Aktif karbonların toz XRD analizleri yapılarak amorf karbona ilişkin difraksiyon pikleri araştırılmıştır ayrıca içerisinde metal oksit kalıntıları bulunmadığı teyit edilmiştir. Malzemelerin toz XRD desenleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. $2\theta = 25,5^\circ$ ve $43,80^\circ$ civarında gözlenen yayvan difraksiyon bantları aktif karbonun karakteristik (002) ve (100) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $2\theta = 26,50 - 29,50^\circ$ aralığında gözlenen keskin difraksiyon pikleri aktif karbonun pirolizinde meydana gelen grafitasyondan ileri gelebilir. Sonuçların literatürdeki biyokütleden hazırlanan aktif karbonlar ile uyumlu olduğu görülmüştür [28, 68, 69].

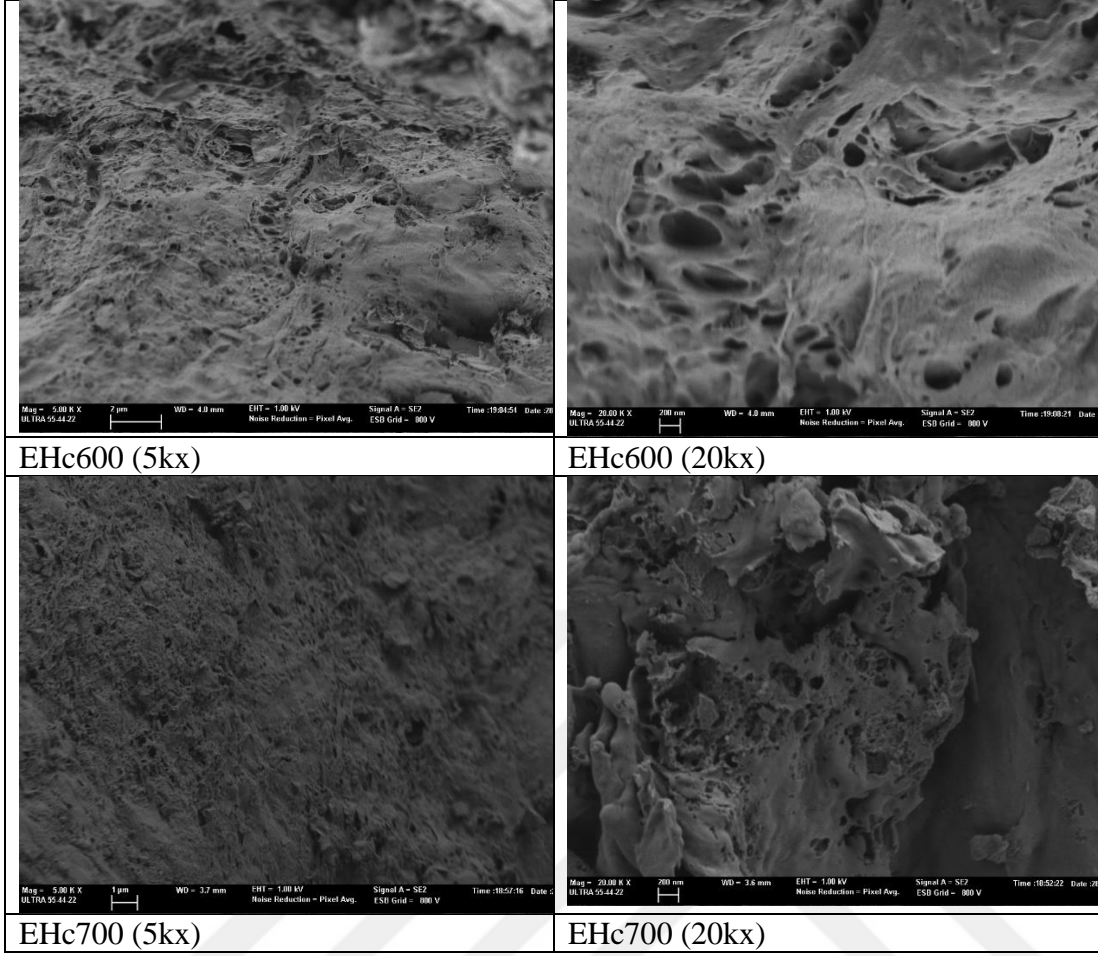


Şekil 4.3: Aktif karbonların toz XRD desenleri.

4.2.4. FE-SEM analizi

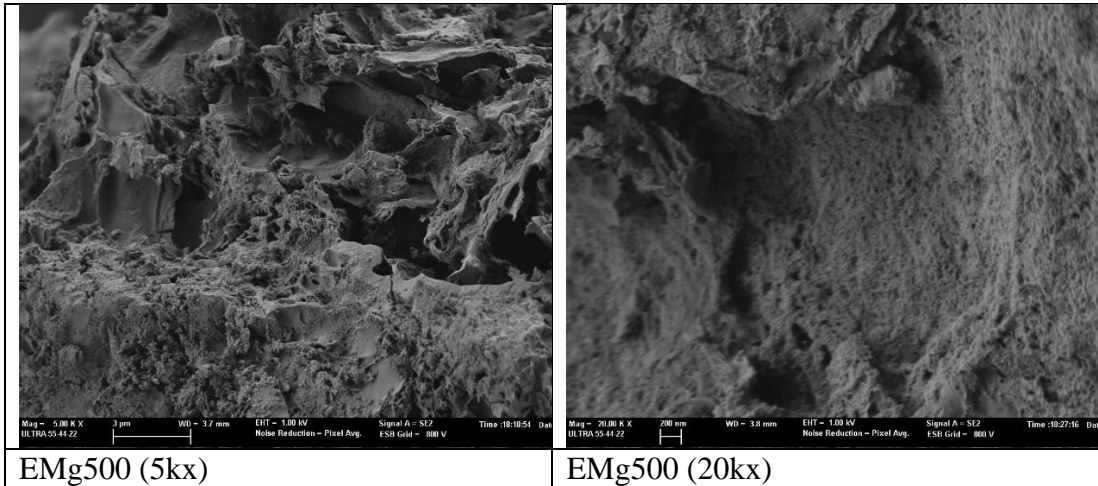
Aktif karbonların yüzey görüntüleri FE-SEM ile incelenmiştir. Hidrochar'ın 500 °C'de pirolizi neticesinde elde edilen EHc olarak isimlendirilen aktif karbon numunesinin yüzey görüntüsünde biyolojik dokunun korunduğu piroliz sıcaklığının artırılmasıyla biyolojik düzenliliğin kaybolduğu ve karbon yüzeyinde geniş boşlukların oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.4–4.6).

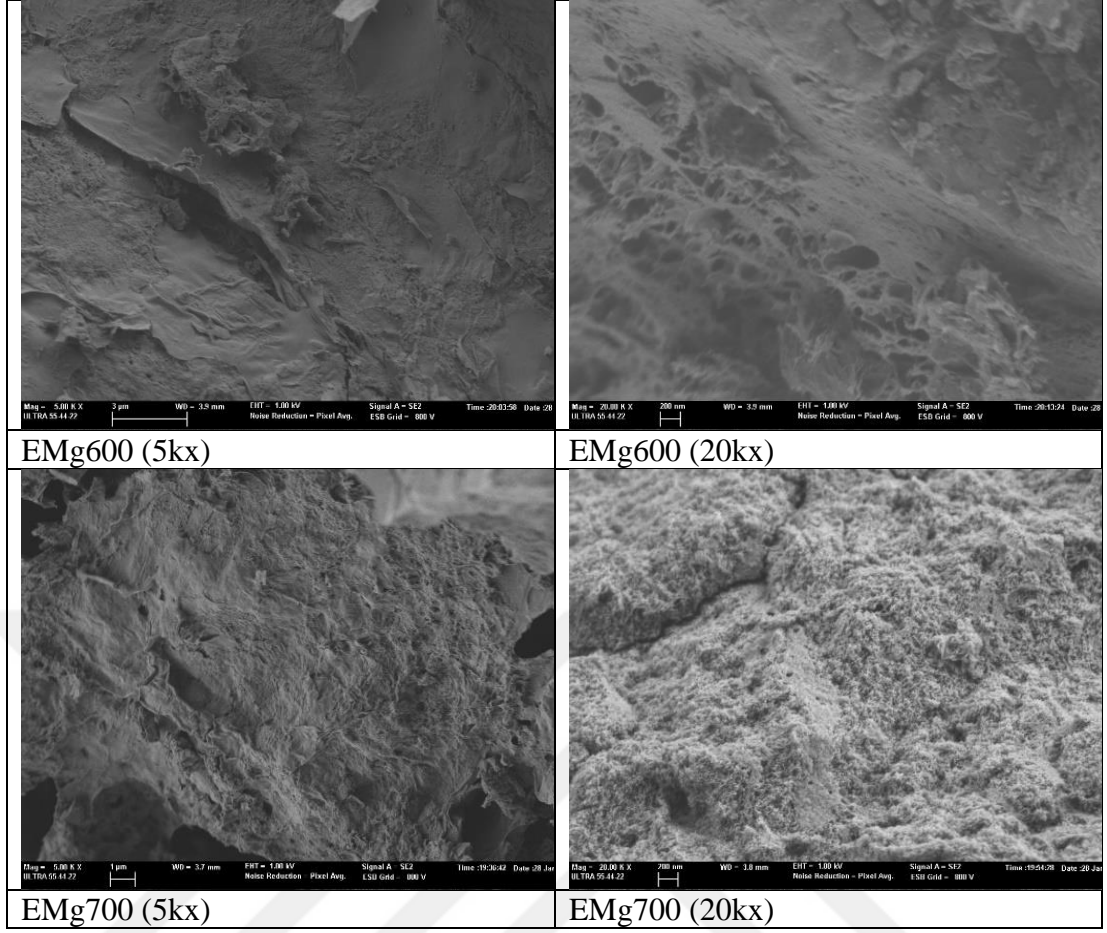




Şekil 4.4: EHc-tipi aktif karbonların FE-SEM görüntüsü.

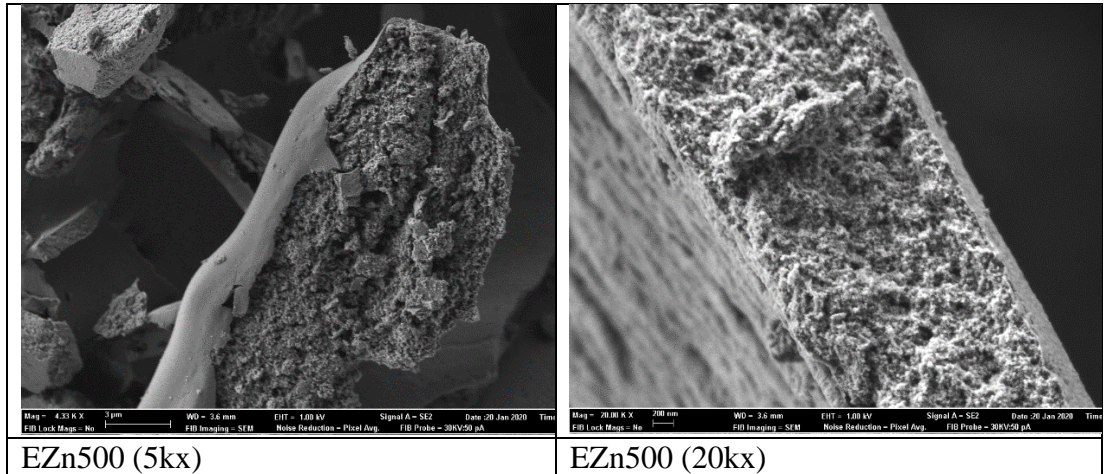
EMg tipindeki aktif karbonların FE-SEM görüntüsü incelendiğinde oldukça büyük amorf parçacıklardan oluştuğu görülmüş olup sıcaklığın arttırılmasıyla yüzey üzerindeki boşlukların küçüldüğü ve daha düzenli hale geldiği görülmüştür (Şekil 4.5).

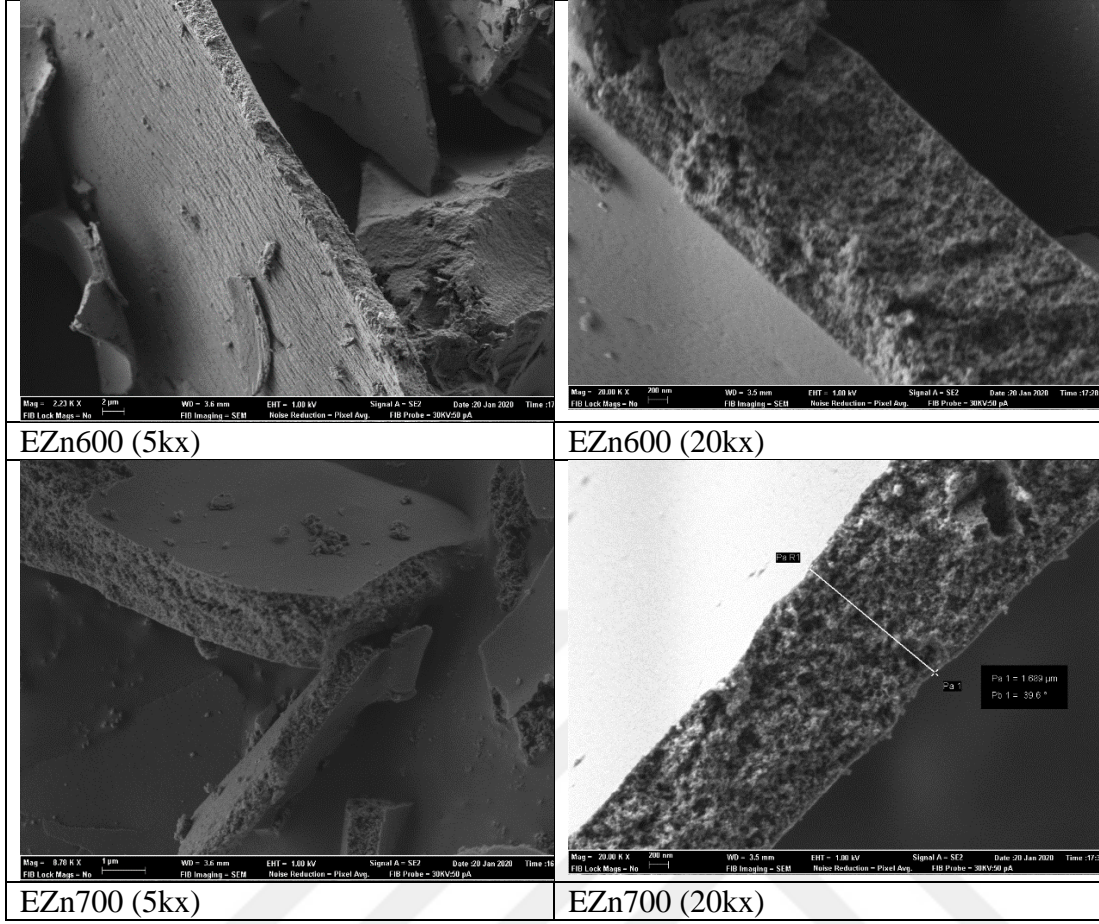




Şekil 4.5: EMg-tipi aktif karbonların FE-SEM görüntüsü.

EHc ve EMg'nin yüzey görüntüleri ile karşılaştırıldığında EZn tipi karbonların yüzey yapısının çok daha farklı olduğu görülmüştür. 1 – 2 µm kalınlığında dikdörtgen biçiminde tabakalı yapılardan oluştuğu görülmüştür. Söz konusu tabaka yüzeylerinin pürüzsüz olduğu gözlenirken kesit bölümünün oldukça pürüzlü ve gözenekli olduğu görülmüştür (Şekil 4.6).





Şekil 4.6: EZn-tipi aktif karbonların FE-SEM görüntüsü.

4.2.5. Yüzey alanı ölçümü

Hazırlanan aktif karbonların gözenek özellikleri 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu yöntemiyle incelenmiştir. Aktif karbonların sorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı eğrileri Şekil 4.7'de verilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. İzotermi kullanılarak BET yöntemine göre spesifik yüzey alanları hesaplanmıştır. Aktif karbonların toplam gözenek hacimleri $P/P_0 = 0,99$ 'da hesaplanmıştır. Aktif karbonların mikrogözenek hacmi ve mikrogözenek yüzey alanı t-plot metoduyla hesaplanmıştır. Aktif karbonların mezogözenek hacmi, toplam gözenek hacminden mikrogözenek hacmi çıkarılarak, mezogözenek alanı ise toplam yüzey alanından mikrogözenek yüzey alanı çıkarılarak hesaplanmıştır (Çizelge 1). IUPAC sınıflandırmasına göre, Tip-I izotermi mikrogözenekliliği gösterirken, histerezis döngüsüne sahip Tip-IV izotermi mezogözeneklerdeki kapiler kondensasyonu ifade etmektedir [70]. Tüm aktif karbon örneklerinde düşük basınçlarda Tip-I izotermi gözlenmiştir. Basıncın artmasıyla oluşan orta basınç bölgesinde gözlenen Tip-IV tipi izotermi aktif karbonların mezogözenekliliğine

ilişkin bilgi vermektedir. EHc-tipi karbonların gözenek özellikleri incelendiğinde EHc500 ve EHc600'ün oldukça benzer gözenek özellikleri sergilediği ve spesifik yüzey alanlarının sırasıyla 62,65 ve 71,19 m²/g olduğu tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığının 700 °C'e çıkarılmasıyla hazırlanan aktif karbonun ise diğerlerine kıyasla mezogözenek alanının değişmediği ancak mikrogözenek miktarının önemli miktarda arttığı tespit edilmiştir. EHc700 numunesinin spesifik yüzey alanının 236,42 m²/g olduğu ölçülmüştür. Mg(CH₃COO)₂ aktivasyonu ile EMg olarak isimlendirilen aktif karbonların gözenek özelliklerinin doğrudan hidrochar ile hazırlanan aktif karbona göre arttığı belirlenmiştir. EMg500 ve EMg600 numunelerinin spesifik yüzey alanları sırasıyla 187,52 ve 136,33 m²/g olarak ölçülmüştür. Piroliz sıcaklığı 700 °C'ye yükseltildiğinde elde edilen EMg tipi aktif karbonun spesifik yüzey alanının 624,31 m²/g'ye ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca EMg700 numunesinin mikrogözenek alanının EMg500 ve EMg600 numunelerine göre önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm karbonlar içerisinde en yüksek mikrogözenek yapısına sahip aktif karbonun EMg700 olduğu tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde ZnCl₂'ün aktifleştirici olarak yaygın biçimde kullanıldığı görülmüştür [18]. EZn500, EZn600 ve EZn700'ün gözenek özellikleri incelendiğinde piroliz sıcaklığı arttıkça gözenek özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiş ve spesifik yüzey alanlarının sırasıyla 771,08, 885,64 ve 950,31 m²/g olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların mikrogözenek alanından ziyade mezogözenek alanının arttığı belirlenmiştir. Tüm karbonlar karşılaştırılacak olursa aktivasyonda kullanılan metal tuzlarının şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonların gözenek özelliklerini önemli derecede geliştirdiği gözlenmiştir. Karbonlar arasında ZnCl₂ ile aktifleştirilen karbonların spesifik yüzey alanlarının Mg(CH₃COO)₂ ile aktifleştirmeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Piroliz sıcaklığı arttıkça aktif karbonların spesifik yüzey alanlarının arttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, geniş spesifik yüzey alanına sahip ve birbirine kanallarla bağlı mezo ve mikrogözeneklilik içeren aktif karbonların süperkapasitör özellikleri araştırılmıştır.

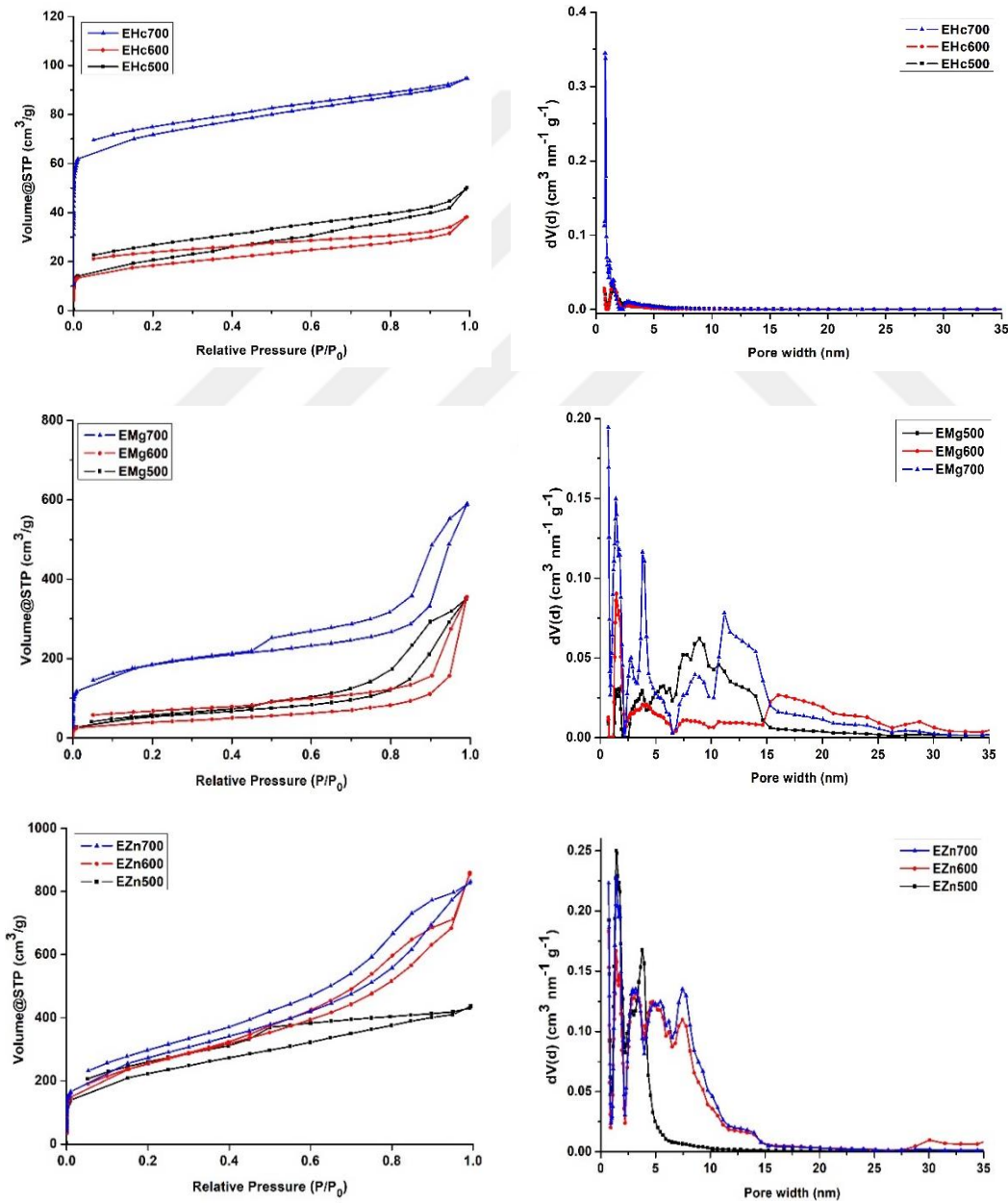
Çizelge 4.2: Aktif karbonların gözenek özellikleri.

Malzeme	Yüzey alanı ^a (m ² /g)	V _t ^b (cm ³ /g)	Mikro gözenek Yüzey Alanı ^c (m ² /g)	Mezo gözenek Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro gözenek Hacmi ^c (cm ³ /g)	Mezo gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek çapı (nm)
EHc500	62,653	0,059	27,231	35,422	0,013	0,046	1,89

Çizelge 4.2 (devam): Aktif karbonların gözenek özellikleri.

EHc600	71,189	0,077	12,428	58,761	0,006	0,071	2,18
EHc700	236,42	0,147	174,97	61,450	0,084	0,063	1,24
EMg500	187,52	0,545	28,368	159,16	0,014	0,531	5,82
EMg600	136,33	0,505	10,727	125,60	0,006	0,499	8,08
EMg700	624,31	0,912	355,76	268,55	0,171	0,741	2,92
EZn500	771,08	0,676	218,86	552,22	0,107	0,569	3,50
EZn600	885,64	1,329	150,67	734,97	0,074	1,255	3,00
EZn700	950,31	1,286	175,22	775,09	0,086	1,200	2,70

^aToplam spesifik yüzey alanı BET yöntemine göre hesaplandı, ^bToplam gözenek hacmi $P/P_0 = 0,99$ için hesaplandı, ^cMikrogözenek spesifik yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi t-plot yöntemine göre hesaplandı, ^dMezogözenek yüzey alanı, toplam spesifik yüzey alanı ile spesifik mikrogözenek yüzey alanının farkından hesaplandı. ^eMezogözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ile mikrogözenek hacminin farkından hesaplandı.



Şekil 4.7: Aktif karbonların 77 K N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu ve gözenek boyutu dağılımı eğrileri.

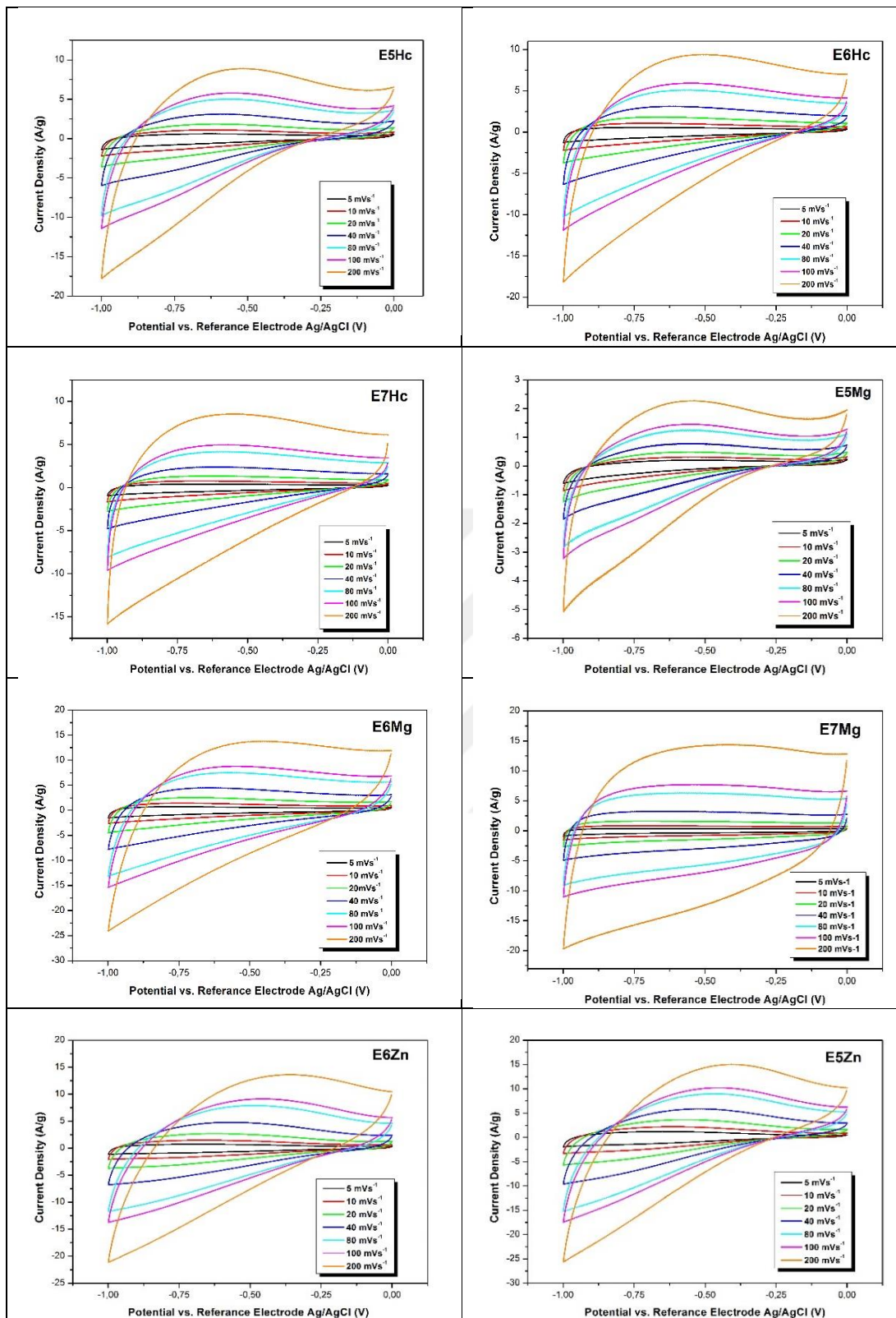
4.3. Aktif Karbonların Elektrokimyasal Özellikleri

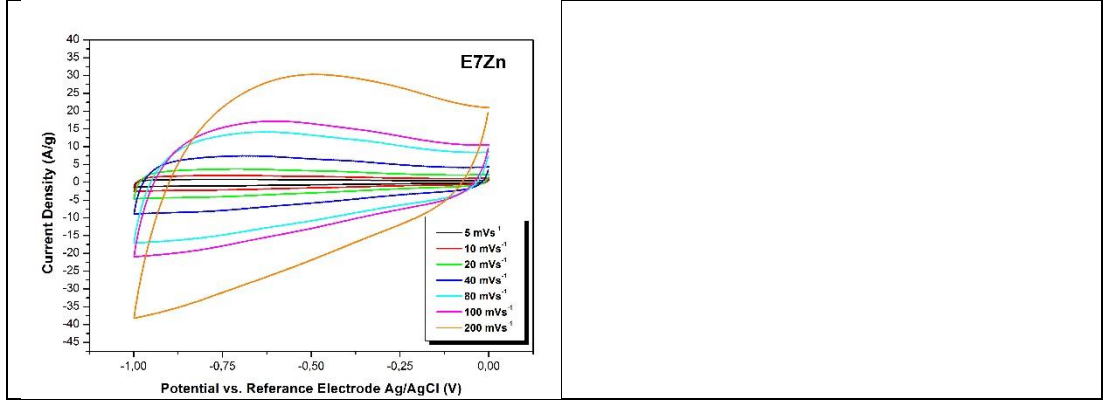
Hazırlanan aktif karbonların süperkapasitör performansları elektrokimyasal yöntemler olarak döngülü voltametri (CV), kronopotansiyometri (CP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak araştırıldı. Döngülü voltametri testleri, 6 M KOH elektrolit kullanılarak farklı tarama hızlarında (5, 10, 30, 50, 100, 200 mV/s) -1,0 – 0 V aralığında gerçekleştirildi. Aktif karbonların elektrokimyasal ölçümleri üç elektrotlu sistemde gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarakta platin levha kullanıldı (1 x 1 cm).

4.3.1. Döngülü voltametri ölçümü

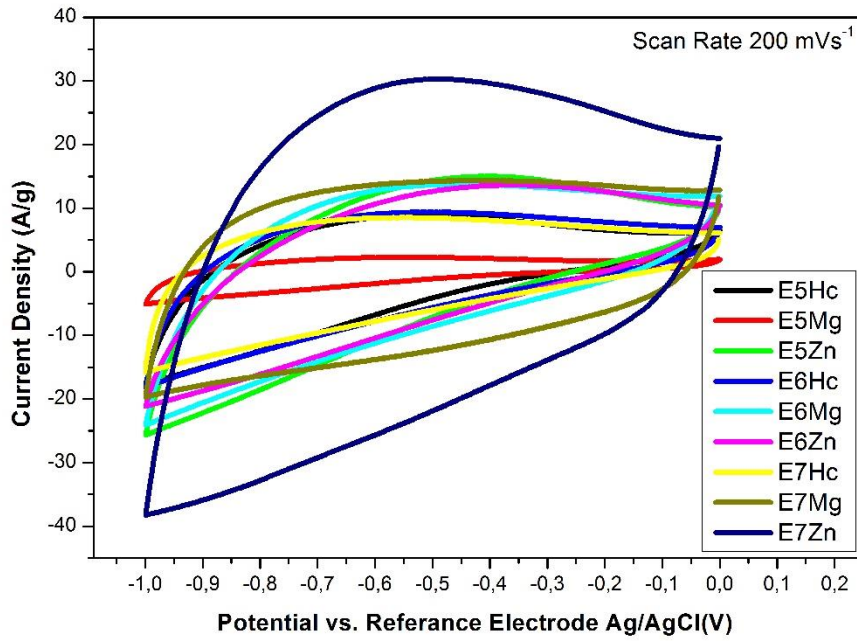
Aktif karbonların CV eğrileri incelendiğinde bozulmuş dikdörtgen biçiminde olduğu görülmektedir (Şekil 4.8). Bozulmuş dikdörtgen biçimi üzerindeki omuz şeklinde görülen eğimler aktif karbon üzerinde meydana gelen redoks reaksiyonlarından kaynaklanabilir. Aktif karbonların CV eğrilerinin ideal-dikdörtgen biçiminden sapması, aktif karbonların elektriksel çift tabaka kapasitansına pseudokapasitif katkının bulunduğunu göstermektedir. 200 mV/s gibi daha yüksek tarama hızlarındaki zaman kısıtlamasının önemli hale gelmesi neticesinde difüzyon direncini artar ve redoks reaksiyonları tamamlanamaz. Bu sebeple, CV eğrilerinin ideal dikdörtgenden sapması daha belirgin hale gelir [71]. Aktif karbonların CV eğrileri incelendiğinde ideal dikdörtgen formuna en yakın CV eğrisinin EMg700'de bulunduğu gözlenmiştir. Bir başka ifadeyle, yüksek tarama hızlarında, elektrolit iyonları mikrogözeneklere erişebilecek yeterli zamanı bulamaz. Bu yüzden, en yüksek potansiyele ulaşması için gerekli yük aktif karbon yüzeyinde biriktirilemez [18, 72, 73].

Aktif karbonların CV eğrileri incelendiğinde, aktifleştirici kullanılmadan piroliz edilen EHc tipi aktif karbonların spesifik kapasitans özelliklerinin birbirine benzer olduğu görülmüştür (Şekil 4.9). EMg tipi aktif karbonlar kendi aralarında karşılaştırıldığında EMg600'ün kapasitansının EMg500 ve EMg700'den daha yüksek olduğu görülmüştür. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında ZnCl₂ aktivasyonu ile hazırlanan EZn tipi aktif karbonların diğer aktif karbonlara kıyasla daha üstün kapasitans özellikler sergilediği görülmüştür. Tüm karbonların sıcaklık arttıkça hız yeteneklerinin geliştiği belirlenmiştir.





Şekil 4.8: Aktif karbonların çeşitli hızlardaki döngülü voltametri eğrileri.



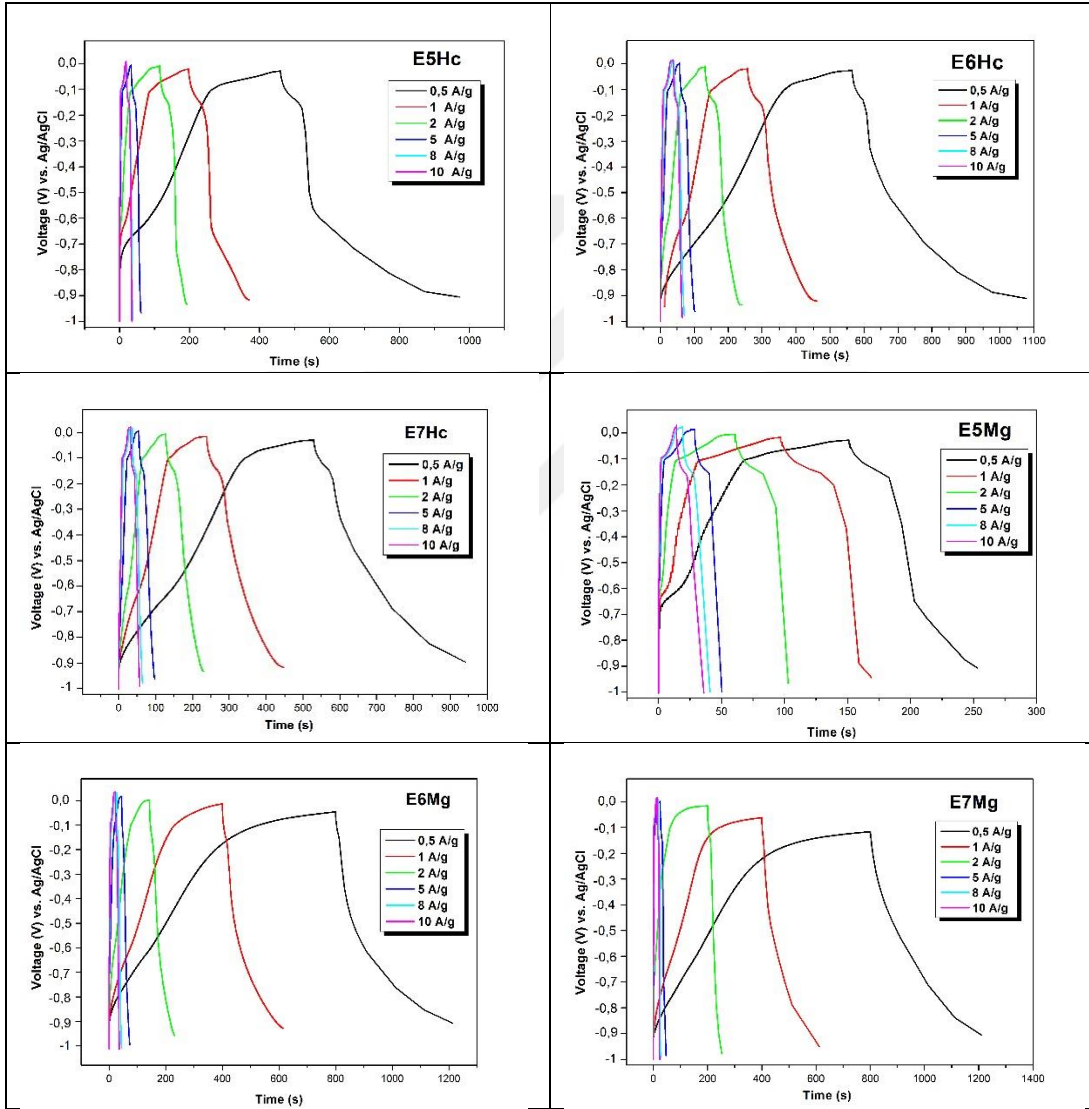
Şekil 4.9: Aktif karbonların 200 mVs⁻¹'de CV'lerinin karşılaştırılması.

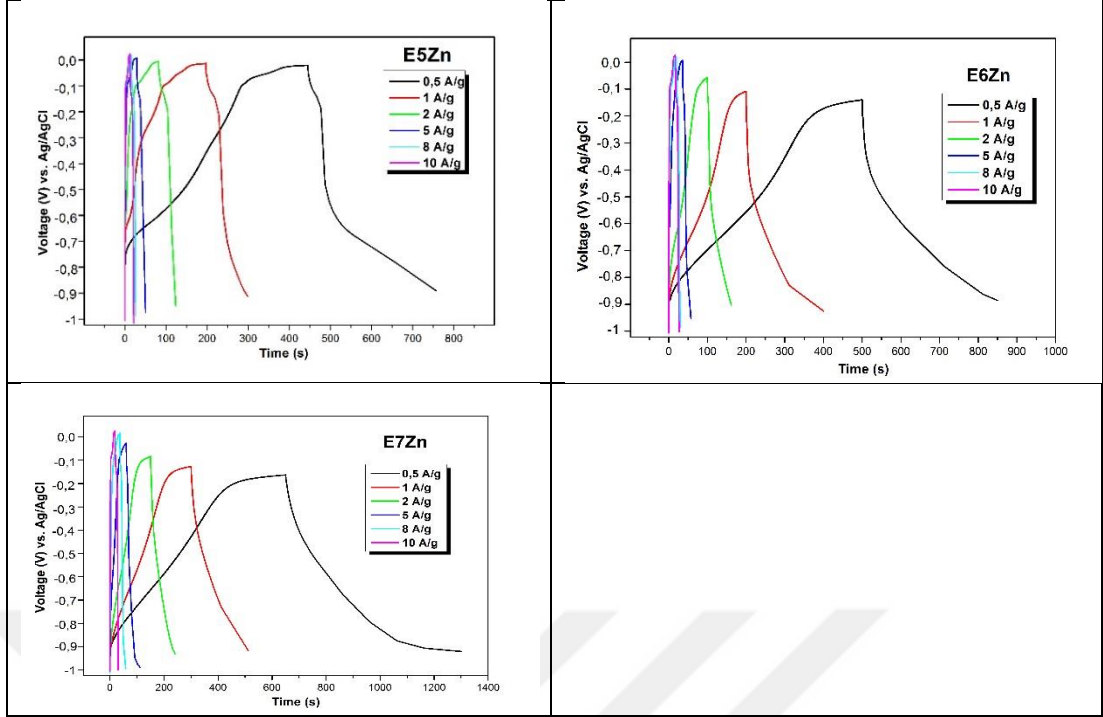
4.3.2. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümü ve döngü kararlılıkları

Aktif karbonların süperkapasitör özellikleri galvanostatik şarj-deşarj ölçümüyle araştırılmıştır (Şekil 4.10). Hazırlanan aktif karbonların spesifik kapasitans değerleri şarj-deşarj eğrileri yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi süperkapasitör elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerini hesaplamak için en ideal yöntem olarak görülmektedir. EHc tipi karbonlarda piroliz sıcaklığının artmasıyla kapasitans değerlerinin ve hız yeteneklerinin iyileştiği belirlenmiştir. 1 A/g'da EHc600'ün spesifik kapasitansının 148 F/g olduğu hesaplanmıştır. EMg tipi karbonlar arasında 1 A/g'da EMg600'ün spesifik kapasitansının 154 F/g olduğu hesaplanmıştır. EMg tipi karbonların hız yeteneklerinin diğer aktif karbonlara göre daha kısıtlı olduğu görülmüştür. EZn tipi

aktif karbonların piroliz sıcaklığı arttıkça spesifik kapasitanslarının yükseldiği hesaplanmıştır. Hazırlanan aktif karbonlar arasında en yüksek spesifik kapasitans değerine 1 A/g'da 205 F/g ile EZn700'de ulaşılmıştır (Şekil 4.11).

Aktif karbonların şarj/deşarj kararlılıkları 10 A/g'da 2000 şarj/deşarj döngüsü boyunca araştırılmıştır (Şekil 4.12). Karbon malzemelerin ilk 200 – 400 döngü boyunca kapasitif özelliklerinin sürekli arttığı görülmüştür. Şarj/deşarj ölçümünün devamında ise spesifik kapasitans değerlerinde çok az kayıp olduğu belirlenmiştir.

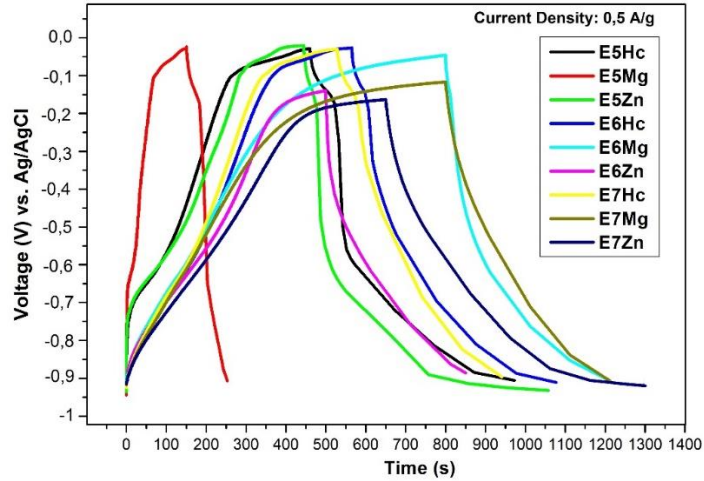




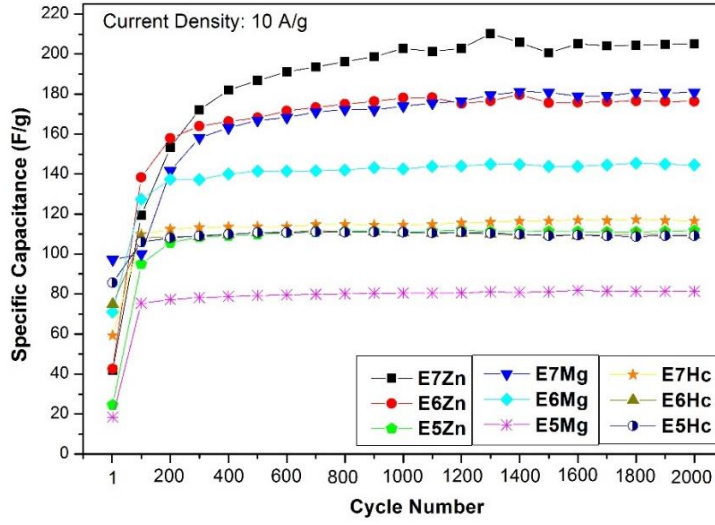
Şekil 4.10: Aktif karbonların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Çizelge 4.3: Aktif karbonların spesifik kapasitans değerleri (F/g).

	1 A/g	2 A/g	5 A/g	8 A/g	10 A/g
EHc500	109	93	92	82	80
EHc600	148	133	127	122	118
EHc700	144	128	125	122	122
EMg500	125	105	103	94	89
EMg600	154	111	79	77	74
EMg700	136	60	53	52	42
EZn500	69	61	55	53	49
EZn600	137	126	92	54	48
EZn700	205	190	176	96	65



Şekil 4.11: Aktif karbonların galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin karşılaştırılması.

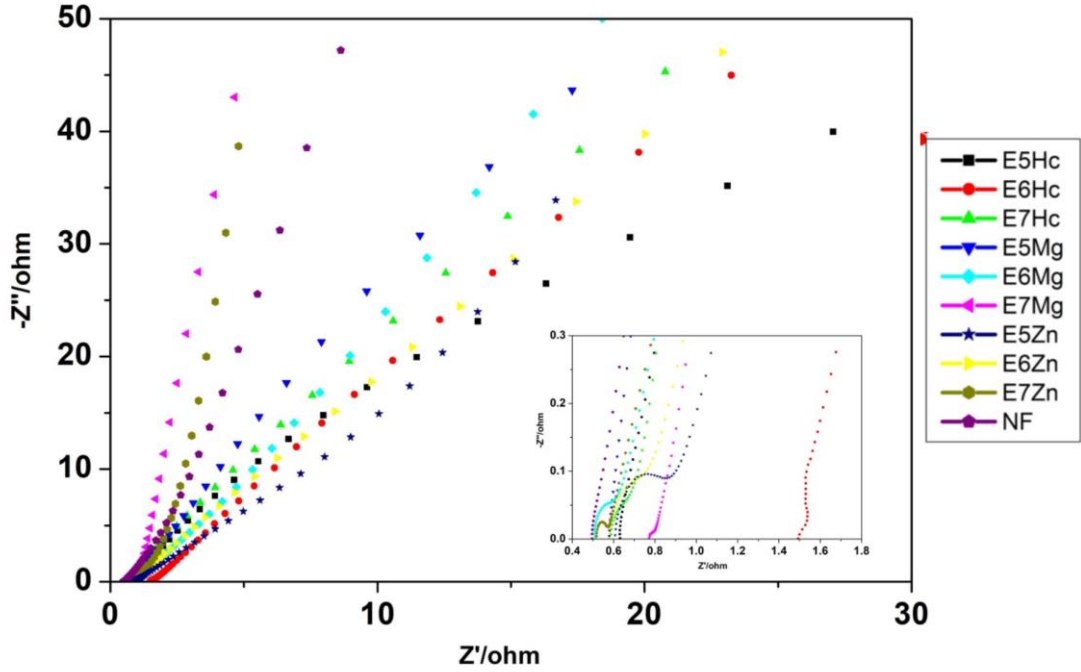


Şekil 4.12: Aktif karbonların döngü kararlılıklarının karşılaştırılması.

4.3.3. EIS ölçümü

Aktif karbonlar kullanılarak hazırlanan elektrot malzemelerinde, yüksek spesifik kapasitansa ve düşük elektrik direncine sahip malzemeler tercih edilmektedir. Elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, 0,01-100000 Hz frekans aralığında, 10 mV AC genlikte (polarizasyon gerilimi) ve açık devre geriliminde (DC voltajı=0) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13’de aktif karbon içeren elektrot malzemelerinin Nyquist diyagramları gösterilmiştir. Elektrotların Nyquist eğrilerinde, Randle devrelerinde de gözlenen yüksek frekans bölgesindeki yarım daire gözlenmiştir. Nyquist eğrilerinde Z'' (imaginary) değerinin sıfır olduğu noktadaki Z' (gerçek) değeri elektrotların iç direnci olarak ifade edilebilir. Elektrotların iç direnç değeri elektroaktif malzemenin direnci, elektrolitin iyonik direnci ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında meydana gelen temas direncinin toplamı olarak düşünülmektedir. Ayrıca, yüksek frekans bölgesinden elde edilen şarj transfer direnci (R_{ct}), elektrot-elektrolit arayüzündeki elektrolit iyonlarının transferinde karşılaşılan direnci göstermektedir. Aktif karbonların iç direnç ve R_{ct} değerlerinin 1,5 ohm’un altında olduğu Nyquist eğrilerinden gözlemlenmiştir. Aktif karbonların iç dirençleri yüksekten düşüğe şu şekilde sıralanabilir: EHc600 > EMg700 > EHc500 > EZn500 > EHc700 > EMg500 > EZn600 > EZn700 > EMg600 > NF. Orta frekans bölgesi arasındaki lineer doğrunun açısının 45° ’den büyük olması aktif malzemenin kimyasal davranışının difüzyon tarafından engellenmediğini ve yüklerin elektrot yüzeyine kapasitif olarak biriktirildiğini göstermektedir. Söz konusu açının büyümesiyle

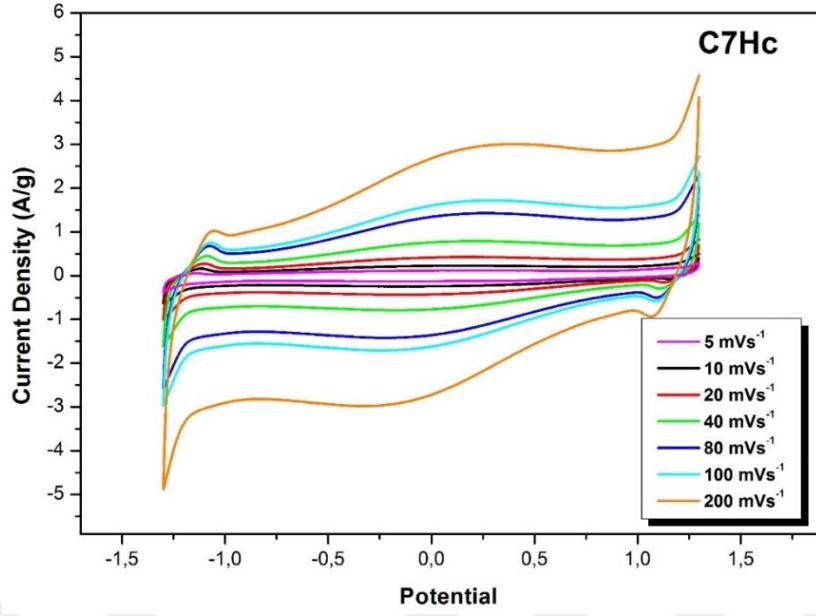
Warburg direnci olarak da isimlendirilen difüzyon direncinin azaldığı sonucu çıkmaktadır. Difüzyon dirençleri düşükten yükseğe şu şekilde sıralanabilir: EMg700 > EZn700 > EMg600 > EMg500 > EHc700 > EZn600 > EHc600 > EZn500 > EHc500.



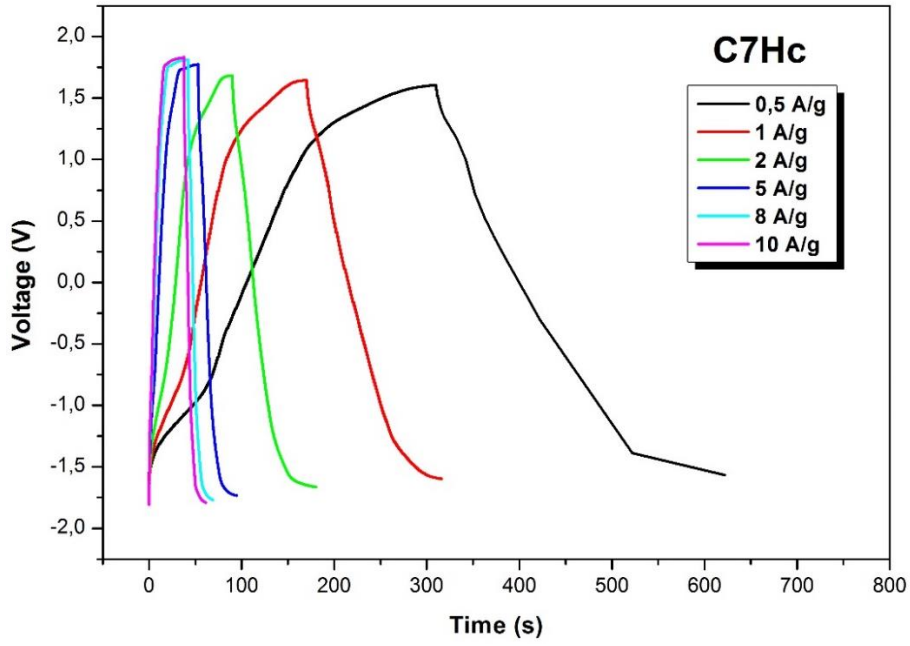
Şekil 4.13: Aktif karbonların elektrokimyasal empedans eğrileri.

4.3.4. Cihazın hazırlanması ve ölçümleri

EHc700 karbonu kullanılarak simetrik bir cihaz hazırlanmıştır. Cihazın elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleriyle belirlenmiştir (Şekil 4.14 ve 4.5). Simetrik cihazın voltaj penceresi 1,25 – (– 1,25) olarak belirlenmiştir. CV eğrisi bozulmuş dikdörtgen biçimine sahip olduğu için aktif karbonun EDLC davranışına pseudokapasitif katkının bulunduğu söylenebilir. Cihazın spesifik kapasitansının 1 A/g akım yoğunluğunda 38 F/g olduğu ve oldukça iyi bir hız yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.14: Simetrik hazırlanan cihazın çeşitli hızlardaki döngülü voltametri eğrileri.



Şekil 4.15: Cihazın galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

5. TARTIŞMA/SONUÇ

Tez çalışması kapsamında biyokütle olarak pekmez yapımında kullanılmış atık şeker pancarı küspesi kullanılarak iki aşamalı süreçten sonra gözenekli aktif karbonlar hazırlanmıştır. Kurutulmuş ve toz hale getirilmiş küspeye ilk uygulanan işlem mikrodalga destekli hidrotermal karbonlaştırmadır. Literatürde oldukça yeni olan ve üzerine araştırmaların devam ettiği bu yöntemle küspenin karbon içeriğinin zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. İkinci aşamada ise küspe, $Mg(CH_3COO)_2$ ve $ZnCl_2$ gibi aktifleştirici ajanlar ile emdirilmiş ve 500, 600 ve 700 °C'de piroliz edilerek aktif karbon haline getirilmiştir. Ayrıca aktifleştirici ajanın aktif karbon üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla hidrochar, herhangi bir ajan kullanılmadan da piroliz edilmiştir. Bu kapsamda toplam dokuz adet yeni karbon yapısı elde edilmiştir. Aktif karbonların karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, toz XRD, N_2 adsorpsiyonu ölçümü ve FE-SEM ile gerçekleştirilmiştir.

- 1- Elementel analiz sonuçlarına göre aktif karbonların %C içeriği 67,7 – 76,9 aralığındadır. EHC tipi karbonlarda piroliz sıcaklığı yükseldikçe %C içeriğinin arttığı, %H içeriğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının hidrojen kaybederek sp^2 yapan karbonlara dönüşmesi biçiminde yorumlanabilir. Sıcaklığın artmasıyla azot içeriğinin azalması hidrojenlerin amonyak gibi uçucu ürünlere dönüşmesi biçiminde de yorumlanabilir. EMg tipi karbonlarda ise sıcaklık yükseldikçe %C ve %H içeriğinin azaldığı görülmüştür. MgO katalizliğinde %C'ların içeriğinin hidrokarbonlar olarak uzaklaştığı düşünülebilir. EZn tipi karbonlarda piroliz sıcaklığının düşmesiyle %C ve %H içeriğinin bir miktar azaldığı, %N içeriğinin arttığı görülmüştür.
- 2- FT-IR analizi aktif karbon yapısında yer alan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verebilmektedir. Aktif karbonların FT-IR analizinde C=O, C=C gruplarının yer aldığı tespit edilmiştir.

- 3- Aktif karbonların toz XRD analizinde amorf karbonun karakteristik (002) ve (100) difraksiyon pikleri görülmüştür. Bununla birlikte EHc ve EMg tipi karbonların yapısında grafit pikleri görülmüştür.
- 4- FE-SEM görüntülerinde piroliz sıcaklığının artmasıyla karbonların yüzeyinde gözle görünür boşlukların meydana geldiği görülmüştür. EZn tipi karbonların mikron kalınlığında tabakalardan meydana geldiği görülmüştür.
- 5- Aktif karbonların gözenek özellikleri N₂ gazı adsorpsiyonu-desorpsiyonu ölçümüyle belirlenmiştir. Aktif karbonların spesifik yüzey alanları 62,65 – 950,31 m²/g aralığında değişmektedir.
- 6- Aktif karbonların süperkapasitör performansı döngülü voltametri, galvanostatik şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. CV eğrileri incelendiğinde karbonların kapasitif davranışının EDLC ağırlıklı olduğu bununla birlikte EDLC'ye bir miktar psedokapasitif katkının olduğu görülmüştür. Galvanostatik şarj/deşarj eğrileri incelendiğinde en yüksek kapasitans değerinin 1 A/g'da 205 F/g ile EZn700 numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte spesifik kapasitans değerleri EZn tipi karbonlar kadar olmasa da EHc'lerin hız yetenekleri dikkat çekmektedir. Şarj/deşarj kararlılıkları incelendiğinde karbonların ilk 200 döngüde kapasitanslarının arttığı ve 2000 döngü boyunca kapasitanslarını sürdürdükleri ölçülmüştür. EIS ile karbonların iç dirençleri araştırılmış ve en yüksek dirençten en düşük dirence doğru aşağıdaki biçimde olduğu görülmüştür: EHc600 > EMg700 > EHc500 > EZn500 > EHc700 > EMg500 > EZn600 > EZn700 > EMg600 > NF.

KAYNAKLAR

- [1] **F. Joos, G.-K. Plattner, T.F. Stocker, O. Marchal, A. Schmittner**, Global Warming and Marine Carbon Cycle Feedbacks on Future Atmospheric CO₂, *Science* 284(5413) (1999) 464-467.
- [2] **J.A. Turner**, A Realizable Renewable Energy Future, *Science* 285(5428) (1999) 687-689.
- [3] **B.E. Conway**, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage, *Journal of The Electrochemical Society* 138(6) (1991) 1539.
- [4] **J. Yang, X.-y. Zhou, Y.-l. Zou, J.-j. Tang**, A hierarchical porous carbon material for high power, lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 56(24) (2011) 8576-8581.
- [5] **J. Ho, T.R. Jow, S. Boggs**, Historical introduction to capacitor technology, *IEEE Electrical Insulation Magazine* 26(1) (2010) 20-25.
- [6] **Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi**, Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage* 21 (2019) 801-825.
- [7] **M. Sevilla, R. Mokaya**, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, *Energy & Environmental Science* 7(4) (2014) 1250-1280.
- [8] **S. Westerlund, L. Ekstam**, Capacitor theory, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 1(5) (1994) 826-839.
- [9] **A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk**, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 1189-1206.
- [10] **W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu**, Battery-supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects, *Advanced science* 4(7) (2017) 1600539.
- [11] **K. Mensah-Darkwa, C. Zequine, P.K. Kahol, R.K. Gupta**, Supercapacitor Energy Storage Device Using Biowastes: A Sustainable Approach to Green Energy, *Sustainability* 11(2) (2019) 414.
- [12] **G. Wang, L. Zhang, J. Zhang**, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews* 41(2) (2012) 797-828.
- [13] **S. Abouali, M. Akbari Garakani, B. Zhang, Z.-L. Xu, E. Kamali Heidari, J.-q. Huang, J. Huang, J.-K. Kim**, Electrospun carbon nanofibers with in situ encapsulated Co₃O₄ nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors, *ACS applied materials & interfaces* 7(24) (2015) 13503-13511.

- [14] **M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, N. Wu**, Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale* 5(1) (2013) 72-88.
- [15] **M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang**, Supercapacitors: review of materials and fabrication methods, *Journal of Energy Engineering* 139(2) (2013) 72-79.
- [16] **A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach**, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *Journal of Materials Chemistry A* 5(25) (2017) 12653-12672.
- [17] **S. Bose, T. Kuila, A.K. Mishra, R. Rajasekar, N.H. Kim, J.H. Lee**, Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry* 22(3) (2012) 767-784.
- [18] **A.M. Abioye, F.N. Ani**, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review, *Renewable and sustainable energy reviews* 52 (2015) 1282-1293.
- [19] **Z. Bi, Q. Kong, Y. Cao, G. Sun, F. Su, X. Wei, X. Li, A. Ahmad, L. Xie, C.-M. Chen**, Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review, *Journal of materials chemistry a* 7(27) (2019) 16028-16045.
- [20] **T.K. Enock, C.K. King'ondou, A. Pogrebnoi, Y.A.C. Jande**, Status of biomass derived carbon materials for supercapacitor application, *International Journal of Electrochemistry* 2017 (2017).
- [21] **M. Sevilla, A.B. Fuertes**, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon* 47(9) (2009) 2281-2289.
- [22] **B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.H. Yu, M. Antonietti, M.M. Titirici**, Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass, *Advanced materials* 22(7) (2010) 813-828.
- [23] **M. Guiotoku, C. Rambo, F. Hansel, W. Magalhaes, D. Hotza**, Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials, *Materials Letters* 63(30) (2009) 2707-2709.
- [24] **S.E. Elaigwu, G.M. Greenway**, Chemical, structural and energy properties of hydrochars from microwave-assisted hydrothermal carbonization of glucose, *International Journal of Industrial Chemistry* 7(4) (2016) 449-456.
- [25] **S.E. Elaigwu, G.M. Greenway**, Microwave-assisted hydrothermal carbonization of rapeseed husk: A strategy for improving its solid fuel properties, *Fuel Processing Technology* 149 (2016) 305-312.
- [26] **J.i. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson**, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38(13) (2000) 1873-1878.
- [27] **M. Suzuki**, Activated carbon fiber: fundamentals and applications, *Carbon* 32(4) (1994) 577-586.

- [28] **J. Liu, H. Li, H. Zhang, Q. Liu, R. Li, B. Li, J. Wang**, Three-dimensional hierarchical and interconnected honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for high performance supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry* 257 (2018) 64-71.
- [29] **J. Zhang, L. Gong, K. Sun, J. Jiang, X. Zhang**, Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16(6) (2012) 2179-2186.
- [30] **P. Brachi, E. Riianova, M. Miccio, F. Miccio, G. Ruoppolo, R. Chirone**, Valorization of sugar beet pulp via torrefaction with a focus on the effect of the preliminary extraction of pectins, *Energy & Fuels* 31(9) (2017) 9595-9604.
- [31] **K. Özbaş, Ö. Özbaş**, Sugar beet pulp as biomass, *Sugar Industry/Zuckerindustrie* 142(1) (2017) 29-32.
- [32] **I. Demiral**, Pyrolysis of sugar beet bagasse for production of liquid fuels, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 36(24) (2014) 2684-2690.
- [33] **F. Chen, L. Liu, P.H. Cooke, K.B. Hicks, J. Zhang**, Performance enhancement of poly (lactic acid) and sugar beet pulp composites by improving interfacial adhesion and penetration, *Industrial & engineering chemistry research* 47(22) (2008) 8667-8675.
- [34] **C. Pavier, A. Gandini**, Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp: I. Kinetic study in solution, *European Polymer Journal* 36(8) (2000) 1653-1658.
- [35] **M. Li, L.-j. Wang, D. Li, Y.-L. Cheng, B. Adhikari**, Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 136-143.
- [36] **M.C. Edwards, E.D. Henriksen, L.P. Yomano, B.C. Gardner, L.N. Sharma, L.O. Ingram, J.D. Peterson**, Addition of genes for cellobiase and pectinolytic activity in *Escherichia coli* for fuel ethanol production from pectin-rich lignocellulosic biomass, *Appl. Environ. Microbiol.* 77(15) (2011) 5184-5191.
- [37] **V.M. Vučurović, R.N. Razmovski, M.N. Tekić**, Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: equilibrium isotherm and kinetic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1) (2012) 108-111.
- [38] **Z. Aksu, İ.A. İšoğlu**, Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry* 40(9) (2005) 3031-3044.
- [39] **D. Li, J. Yan, Z. Liu**, Adsorption kinetic studies for removal of methylene blue using activated carbon prepared from sugar beet pulp, *International Journal of Environmental Science and Technology* 13(7) (2016) 1815-1822.
- [40] **P. Lodeiro, S.M. Kwan, J.T. Perez, L.F. Gonzalez, C. Gerente, Y. Andres, G. McKay**, Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for

As (V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry, *Chemical engineering journal* 215 (2013) 105-112.

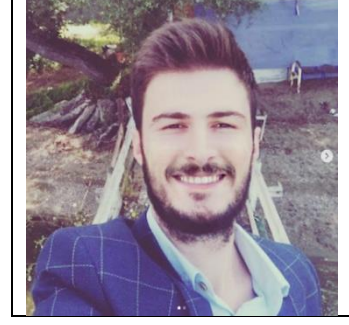
- [41] **A.Y. Dursun, O. Tepe, G. Dursun**, Use of carbonised beet pulp carbon for removal of Remazol Turquoise Blue-G 133 from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research* 20(1) (2013) 431-442.
- [42] **H. Demiral, G. Gündüzoğlu**, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology* 101(6) (2010) 1675-1680.
- [43] **K. Glonek, J. Srdseck-Nazzal, A.W. Morawski, R.J. Wrobel, B. Michalkiewicz**, Preparation of Activated Carbon from Beet Molasses and TiO₂ as the Adsorption of CO₂, 2016.
- [44] **B.S. Girgis, L.B. Khalil, T.A.M. Tawfik**, Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 61(1) (1994) 87-92.
- [45] **N. Fechler, S.-A. Wohlgemuth, P. Jäker, M. Antonietti**, Salt and sugar: direct synthesis of high surface area carbon materials at low temperatures via hydrothermal carbonization of glucose under hypersaline conditions, *Journal of Materials Chemistry A* 1(33) (2013) 9418-9421.
- [46] **M.M. Titirici, A. omas, SH Yu, JO Müller, and M. Antonietti**, "A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization," *Chemistry of Materials* 19(17) (2007) 4205-4212.
- [47] **I.I.G. Inal, S.M. Holmes, A. Banford, Z. Aktas**, The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea, *Applied Surface Science* 357 (2015) 696-703.
- [48] **L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin**, Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes, *Advanced Energy Materials* 1(3) (2011) 356-361.
- [49] **T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, K. Khosla, Z. Zhu, G.Q. Lu**, Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse, *Journal of Power Sources* 195(3) (2010) 912-918.
- [50] **L. Ding, B. Zou, Y. Li, H. Liu, Z. Wang, C. Zhao, Y. Su, Y. Guo**, The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 423 (2013) 104-111.
- [51] **X. He, P. Ling, J. Qiu, M. Yu, X. Zhang, C. Yu, M. Zheng**, Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density, *Journal of Power Sources* 240 (2013) 109-113.
- [52] **C. Peng, X.-b. Yan, R.-t. Wang, J.-w. Lang, Y.-j. Ou, Q.-j. Xue**, Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in

high performance supercapacitors electrodes, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 401-408.

- [53] **T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu**, Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors, *Electrochemistry Communications* 10(10) (2008) 1594-1597.
- [54] **X. Li, W. Xing, S. Zhuo, J. Zhou, F. Li, S.-Z. Qiao, G.-Q. Lu**, Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell, *Bioresource technology* 102(2) (2011) 1118-1123.
- [55] **M. Balathanigaimani, W.-G. Shim, M.-J. Lee, C. Kim, J.-W. Lee, H. Moon**, Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors, *Electrochemistry Communications* 10(6) (2008) 868-871.
- [56] **B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, Y. Yang**, Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors, *Materials Chemistry and Physics* 124(1) (2010) 504-509.
- [57] **G. Zhang, Y. Chen, Y. Chen, H. Guo**, Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors, *Materials Research Bulletin* 102 (2018) 391-398.
- [58] **T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz**, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3) (2009) 481-485.
- [59] **A. Jain, R. Balasubramanian, M. Srinivasan**, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 789-805.
- [60] **B. Li, F. Dai, Q. Xiao, L. Yang, J. Shen, C. Zhang, M. Cai**, Activated carbon from biomass transfer for high-energy density lithium-ion supercapacitors, *Advanced Energy Materials* 6(18) (2016) 1600802.
- [61] **K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, X. Duan**, Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource technology* 101(15) (2010) 6163-6169.
- [62] **J.V. Nabais, P. Carrott, M.R. Carrott, J. Menéndez**, Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating, *Carbon* 42(7) (2004) 1315-1320.
- [63] **K. Foo, B. Hameed**, Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K_2CO_3 activation using microwave heating, *Bioresource Technology* 111 (2012) 425-432.
- [64] **S. Waheed ul Hasan, F.N. Ani**, Review of Limiting Issues in Industrialization and Scale-up of Microwave-Assisted Activated Carbon Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(31) (2014) 12185-12191.
- [65] **X. He, R. Li, J. Han, M. Yu, M. Wu**, Facile preparation of mesoporous carbons for supercapacitors by one-step microwave-assisted $ZnCl_2$ activation, *Materials Letters* 94 (2013) 158-160.

- [66] **S. Shahkarami, A.K. Dalai, J. Soltan**, Enhanced CO₂ adsorption using MgO-impregnated activated carbon: impact of preparation techniques, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(20) (2016) 5955-5964.
- [67] **W. Geng, F. Ma, G. Wu, S. Song, J. Wan, D. Ma**, MgO-templated hierarchical porous carbon sheets derived from coal tar pitch for supercapacitors, *Electrochimica Acta* 191 (2016) 854-863.
- [68] **J. Li, W. Liu, D. Xiao, X. Wang**, Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor, *Applied Surface Science* 416 (2017) 918-924.
- [69] **W. Zhang, C. Yu, L. Chang, W. Zhong, W. Yang**, Three-dimensional nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from cross-linked lignin derivatives for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta* 282 (2018) 642-652.
- [70] **K.S. Sing**, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry* 57(4) (1985) 603-619.
- [71] **C. Huang, A.M. Puziy, T. Sun, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M. Tascón, D. Hulicova-Jurcakova**, Capacitive behaviours of phosphorus-rich carbons derived from lignocelluloses, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 219-227.
- [72] **C. Ruan, K. Ai, L. Lu**, Biomass-derived carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes, *RSC Advances* 4(58) (2014) 30887-30895.
- [73] **H. Lu, X. Zhao**, Biomass-derived carbon electrode materials for supercapacitors, *Sustainable Energy & Fuels* 1(6) (2017) 1265-1281.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Emre GÜR
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 20.06.1995
E-Posta : emregur1963@gmail.com
Telefon : 0539 814 81 23

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Lise** : 2013, Mimar Sinan Anadolu Teknik Lisesi, Bilişim Teknolojileri

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **Fi Bilişim Danışmanlık Mühendislik Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi**
Survey ve Belgelendirme Uzmanı- Proje Mühendisi, Nisan 2018
- **Mefa Arıtma Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi**
Çevre Mühendisi, Ekim 2018