T.C. İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUZ KABUĞUNDAN KATKILI KARBON MALZEME ELDESİ ve SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ ABDULLAH TAŞKIRAN

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SEDAT YAŞAR

MALATYA AĞUSTOS-2023 T.C. İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUZ KABUĞUNDAN KATKILI KARBON MALZEME ELDESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH TAŞKIRAN 36203628043

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SEDAT YAŞAR

MALATYA AĞUSTOS-2023

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında, bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, yardımını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sedat YAŞAR'a,

Beni akademik çalışmaya teşvik eden ve hazırlanan örneklerin üretiminde fırınlama işlemleri için laboratuvar imkanlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN'a,

Çalışılan malzemelerin BET analizlerini yapılmasını sağlayan Sayın Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a,

Çalışmalarda elde edilen numunelerin elektrokimyasal analizlerinin yapılmasında katkı sağlayan Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Sayın Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ ve Sayın Dr. Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a,

Tez çalışmam süresince her konuda yardımını ve desteğini esirgemeyen, laboratuvar çalışmaları ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde bilgi ve tecrübelerinden yararlanmış olduğum Sayın Dr. Nesrin BUĞDAY'a,

Geçirmiş olduğum bu çok yoğun süreçte beni destekleyen; eşim Nermin TAŞKIRAN, kızım Zehra ve oğlum Mehmet Akif'e,

Hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini hissettiğim, canım annem Hakile TAŞKIRAN ve babam Zülfü TAŞKIRAN'a.

TEŞEKKÜR EDERİM.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum "**Muz Kabuğundan Katkılı Karbon Malzeme Eldesi** ve Süperkapasitör Uygulamaları" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

ABDULLAH TAŞKIRAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
ONUR SÖZÜ	ii
İCİNDEKİLER	iii
CİZELGE DİZİNİ	v
ŚEKİLLER DİZİNİ	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	X
1.GİRİŞ	1
1.1 Kapasitörler	2
1.1.1 Elektrostatik kapasitörler	4
1.1.2 Elektrolitik kapasitörler	4
1.1.3 Elektrokimyasal kapasitörler	4
1.1.3.1 Elektriksel çift katmanlı kapasitörler	8
1.1.3.2 Psödokapasitörler	10
1.1.3.3 Hibrit süperkapasitörler	12
1.2 Kapasitör Teknolojilerinde Kullanılan kavramlar	13
1.2.1 Kapasitans.	13
1.2.2 Enerji	14
1.2.3 Enerji yoğunluğu	14
1.2.4 Güç	14
1.2.5 Eşdeğer seri direnç	15
1.3 Süperkapasitörlerin Bileşenleri ve Özellikleri	15
1.3.1 Aktif karbon	16
1.3.1.1 Aktif karbonun tarihsel kullanım süreci	18
1.3.1.2 Aktif karbonun elde edilmesi	18
1.3.1.2.1 Fiziksel aktivasyon	19
1.3.1.2.2 Kimyasal aktivasyon	20
1.3.2 Karbon aerojel	20
1.3.3 İletken polimerler	21
1.3.4 Metaloksitler	22
1.3.5 Karbon nanotüpler	23
1.3.6 Elektrolitler	24
1.3.6.1 Sulu elektrolitler	25
1.3.6.2. Organik elektrolitler	26
1.3.6.3 İyonik sıvılar	27
1.3.6.4 Katı hal polimer elektrolitleri	27
1.3.7 Ayırıcı malzemeler	29
1.3.8 Akım toplayıcılar	30
1.4 Literatür taraması	31
1.5 Tezin Amacı	35
2.MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM	37
2.1 Saf ve Aktivasyonlu (Tiyoüre, Na ₂ SO ₄ , NaCl) Muz Kabuğundan Süperkapasitör	
Yapılması	37

2.1.1 Aktif karbon malzemelerinin hazırlanması	37
2.1.1.1 Saf muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (I)	37
2.1.1.2 NaCl aktivasyonlu muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (II)	37
2.1.1.3 Na ₂ SO ₄ aktivasyonlu muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (III)	37
2.1.1.4 Tiyoüre aktivasyonlu muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (IV)	37
2.2 Yapısal Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Analizler	38
2.3 Elektrot Malzemelerinin Hazırlanması	38
3.BULGULAR VE TARTIŞMA	40
3.1. Örneklerin Laboratuvar Sonuçları	40
3.1.1 X-Işınları analiz sonuçları.	40
3.1.2 SEM (taramalı elektron mikroskobu) ölçümü	42
3.1.3 FTIR analizi	45
3.1.4 Elementel analiz	46
3.1.5 EDX analizi	47
3.1.6 BET analizi	47
3.1.7 Raman analizi sonuçları	49
3.2. Elektrokimyasal Analizler	50
3.2.1 Döngüsel voltametri (CV) analizi	50
3.2.2 GCD analizi sonuçları	51
3.2.3 EIS analizi sonuçları	52
3.2.4 Kapasitans sonuçları	53
4.SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	61
ÖZ GEÇMİŞ	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Farklı elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması	6
Çizelge 1.2: Aktif karbonun gözenek özellikleri	16
Çizelge 1.3: Farklı bitki atıklarından elde edilen aktif karbonun elektrokimyasal ve	
fiziksel özellikleri	34
Çizelge 3.1: (I), (II), (III) ve (IV) nolu malzemelere ait elementel analiz sonuçları	47
Çizelge 3.2: (I), (II), (III) ve (IV) nolu malzemelere ait BET yüzey alanı ve gözenek	
boyutları	48



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	1.1:	a) Leiden kavanozu b)Paralel plakalı kapasitör	2		
Şekil	1.2:	Geleneksel kapasitörün şematik gösterimi	3		
Şekil	1.3:	: Enerji depolama uygulamaları Ragone diyagramı			
Şekil	1.4:	Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	8		
Şekil	1.5:	EDLC Süperkapasitörün şematik gösterimi	9		
Şekil	1.6:	Psödokapasitans yük biriktirme mekanizmaları: (a) Düşük potansiyel			
		biriktirme; (b) Faradayik redoks psödokapasitansı ve (c) İnterkalasyon			
		psödokapasitansı	11		
Şekil	1.7:	Aktif karbonun gözeneklerinin temsili şekli	17		
Şekil	1.8:	Doğal kaynaklardan üretilen aktif karbon türlerinin SEM görüntüleri a) Ceviz			
		kabuğu, b) Zeytin çekirdeği c) Palmiye yağı demeti d) Hindistan cevizi kabuğu			
		e) Bambu sapı	18		
Şekil	1.9:	Aktif karbon ve karbon nanotüplerde enerji depolanması	24		
Şekil	3.1:	(I), (II), (III) ve (IV) nolu karbon malzemelere ait XRD analizi grafiği	• •		
~ • •		grafiği	40		
Şekil	3.2:	a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) nolu karbon malzemelerin XRD analizi grafiği	41		
Şekil	3.3:	(I) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri	42		
Şekil	3.4:	(II) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri	43		
Şekil	3.5:	(III) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri	44		
Şekil	3.6:	(IV) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri	45		
Şekil	3.7:	(I), (II), (III) ve (IV) numaralı malzemelere ait FTIR spektrumu	46		
Şekil	3.8:	(I) numaralı malzemeye ait EDX analizi grafiği	47		
Şekil	3.9:	(I), (II), (III) ve (IV) numaralı karbon malzemelere ait BJH (Barret, Joyner,			
~ • •		Halenda) Adsorpsiyon izotermleri	49 -		
Şekil	3.10:	(I), (II), (III) ve (IV) nolu malzemelerin Raman spektrumu	50		
Şekil	3.11:	a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) elektrotlarına ait CV eğrileri	51		
Şekil	3.12:	a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) elektrotlarına ait GCD eğrileri	52		
Şekil	3.13:	a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) elektrotlarına ait Nyquist eğrileri	53		
Şekil	3.14:	a) (I), (III) ve (IV) elektrotlarına ait spesifik kapasıtans grafikleri b) (I)			
		malzemesine ait 5 A g-1 akim yogunlugunda 10000 döngü kapasitans	E 4		
e .1 9	215	grangi (\mathbf{H}) (\mathbf{H}) and	54		
Şekil	5.15:	(I), (II), (III) ve (IV) elektrotlarina alt GCD akim yoğunluğu spesifik	= =		
C _1_!	210	$ (\mathbf{I}) (\mathbf{II}) (I$	33		
Şekil	3.10:	(1), (11), (11) ve (1V) elektrotlarina alt CV tarama hizi spesifik kapasitans	=1		
			30		

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

mAh g⁻¹: Miliamper saat/gram

F g⁻¹ : Farad/gram

CV : Döngüsel Voltametri

PVdF : Poliviniliden Florür

EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

XRD : X-ışınları difraksiyonu

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

EDLC : Elektrik Çift Tabaka Kapasitör

BET : Yüzey Alanı Ölçüm Analizi (Brunauer-Emmett-Teller)

CNT : Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)

ESR : Eşdeğer Seri Direnç (Equivalent Serial Resistance)

GCD : Galvanostatik Şarj-Deşarj (Galvanostatic Charge Discharge)

EDX : Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MUZ KABUĞUNDAN KATKILI KARBON MALZEME ELDESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Abdullah Taşkıran İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı XI + 72 sayfa

2023

Danışman: Prof. Dr. SEDAT YAŞAR

Günümüzde elektrik enerjisinin yüksek miktarlarda ve düşük maliyetlerle depolanabilmesi enerji depolama sistemlerinin en önemli problemlerinden biridir. Son zamanlarda daha fazla ilgi çeken enerji depolama uygulamalarından biri de süper kapasitörlerdir. Bu çalışmada süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilecek biyokütle kaynaklı muz kabuğundan saf olarak (I), NaCl ile aktivasyon yapılarak (II), Na₂SO₄ ile aktivasyon yapılarak (III) ve tiyoüre (IV) ile aktivasyonu gerçekleştirilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmış ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Bu tez üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada hazırlanan muz kabuğu ve/veya muz kabuğu ve aktivatör karışımları 800 °C'de ısıl işlem uygulanarak aktivasyon edilmiş ve aktivasyon edilmemiş aktif karbonların üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise sentezlenen aktif karbonun karakterizasyonu için X-ışını kırınım analizi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), elementel analiz, Yüzey Alanı Ölçüm Analizi (Brunauer-Emmett-Teller, BET), Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX) ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerinin elektrokimyasal performansları, Döngüsel Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile analiz edilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda saf muz kabuğundan üretilen aktif karbonun BET yüzey alanının 6 m² g⁻¹ ile en düşük yüzey alanına sahip olduğu, Na₂SO₄ ile aktivasyonu gerçekleştirilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1071 m² g⁻¹ olduğu görülmüştür. CR2032 düğme tipi batarya haznesi kullanılarak 6 M KOH elektroliti ile gerçekleştirilen elektrokimyasal analizlerde saf muz kabuğundan üretilen aktif karbonun 0,2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 68,2 F g⁻¹ ve 5 mV s⁻¹ tarama hızında 58,7 F g⁻¹ ile en yüksek kapasitans değeri elde edildiği, 10000 şarj-deşarj döngüsü sonunda %74 kapasite tutma oranına sahip olduğu tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Aktif karbon, enerji depolama, süperkapasitör, muz kabuğu



ABSTRACT

Master Thesis

OBTAINING ADDITIVED CARBON MATERIAL FROM BANANA PEEL AND SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

ABDULLAH TAŞKIRAN

İnönü University Graduate School of Nature and Applied Sciences Department of Energy Science and Technologies

XI + 72 pages

2023

Supervisor: Prof. Dr. SEDAT YAŞAR

One of the most important problems of energy storage systems is the storage of electrical energy in high quantities and at low costs. One of the energy storage applications that has attracted more attention recently is supercapacitors. In this study, the synthesis, characterization and electrochemical properties as electrode materials of activated and non-activated active carbons produced from biomass sourced banana peel (I-IV), which are pure (I), activated with Na₂SO₄ (III), and activated with thiourea (IV), were investigated.

This thesis consists of three stages. In the first stage, the production of activated and nonactivated active carbons prepared via applying heat treatment at 800 °C to the banana peel and/or banana peel and activator mixtures. In the second stage, the characterization of the synthesized active carbons was carried out by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), elemental analysis, Surface Area Measurement Analysis (Brunauer-Emmett-Teller, BET), Energy Dispersion Beam Spectrometer (EDX) and Raman spectroscopy analyzes. In the third stage, the electrochemical performances of activated and non-activated active carbons prepared from banana peel used as electrode material were analyzed by Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge-Discharge (GCD), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements.

As a result of the spectrochemical structural analysis, it was seen that the BET surface area of the activated carbon compound (I) produced from pure banana peel was the lowest with 6 m² g⁻¹, while the BET surface area of the activated carbon compound produced from the banana peel via Na₂SO₄ activation was 1071 m² g⁻¹. In the electrochemical analyzes carried out with 6 M of KOH electrolyte using the CR2032 button-type battery chamber, and the highest capacitance value of activated carbon produced from pure banana peel was obtained with 68,2 F g⁻¹ at a current density of 0,2 A g⁻¹ and 58,7 F g⁻¹ at a scanning speed of 5 mV s⁻¹, It has been determined that it has a capacity retention rate of 74% at the end of the 10000 charge-discharge cycle.

KEYWORDS: Activated carbon, energy storage, supercapacitor, banana peel

1. GİRİŞ

Enerji, insan hayatının vazgeçilmez unsuru niteliğindendir. İnsanoğlu, ilk çağlarda ısınmak ve ışık kaynağı olarak kullanmak için enerjiye ihtiyaç duymuştur. Daha sonraki süreçte mekanik, elektrik gibi enerji türlerinin kullanımı ile enerji çeşitliliği artmış ve enerji daha farklı alanlarda da kullanılmıştır. Nüfus artışı ve endüstriyel gelişmeler ile enerjiye olan ihtiyaç katlanarak artmaya devam etmiştir. Enerji ihtiyacı için; daha çok kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar kullanılmaktayken, bu kaynakların kullanımı ile enerji kaynaklarının tüketilmesi, çevre kirliliği ve küresel ısınma gibi sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu gelişmeler sonucunda ortaya çıkan iklim değişikliği, dünyadaki tüm canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Fosil kaynaklara sahip ülkelerin bulunduğu bölgelerdeki çatışmalar, artan maliyetler ve enerjinin ülkeler arasındaki ilişkileri etkileyen stratejik önemi nedeniyle farklı çözüm arayışlarına gidilmiştir. Bu durum ile yenilebilir enerji kaynaklarının kullanımı gündeme gelmiştir. Rüzgâr, güneş, jeotermal, dalga, hidroelektrik ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları bu problemlerin çözümünde önemli bir fırsat sunmaktadır.

Elektrik enerjisinin farklı kaynaklardan üretilebilmesi, uzak mesafelere kolaylıkla taşınabilmesi ve diğer enerji türlerine dönüşümünün basit cihaz ve aygıtlarla yapılabilmesi nedeni ile günümüzde en çok kullanılan enerji türlerinin başında gelmektedir. İnsan hayatında yer alan ve yaşamı kolaylaştıran cihaz ve aygıtların büyük çoğunluğunun elektrik enerjisine ihtiyaç duyması, elektrik enerjisine olan talebin gün geçtikçe daha çok artmasına neden olmaktadır. Elektrik enerjisi, üretildikten sonra anlık olarak tüketilmesi veya daha sonra kullanmak üzere depolanması gereken bir enerji çeşididir. Yenilenebilir enerji kaynakları ile üretilen elektrik enerjisi miktarı, iklim koşulları, mevsimsel şartlara bağlı değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle üretilen enerjinin ihtiyaç fazlasının depolanabilmesi için büyük kapasitelere sahip enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin gündüz güneş santrallerinde üretilen elektrik enerjisinin ihtiyaç fazlasının depo edilerek gece tüketilmesi, güneş enerjinden üretilen elektrik enerjisinin tüm gün tüketilmesini sağlayabilir. Üretilen elektrik enerjisinin tüketim fazlasının depolanabilmesi, sistemlerin verimliliğini ve enerji maliyetlerini doğrudan etkilemektedir. Bununla birlikte, taşınabilir elektronik

cihazların ve elektrikli araçların kullanımının yaygınlaşması ile bu cihazlara güç sağlayacak enerji depolama sistemlerine olan ihtiyaç da her geçen gün giderek artmaktadır. Özellikle cihazların işlevlerinin ve kapasitelerinin artması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama ürünlerine olan ihtiyacı beraberinde getirmektedir. Örneğin elektrikli araçlarda; aracın menzili, sahip olduğu enerji depolama kapasitesi ile doğrudan ilişkilidir.

Taşınabilir cihazların tümünde elektrik enerjisini depolamak için pil-bataryalar ve süperkapasitörler kullanılmaktadır. Elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren piller ve süperkapasitörlerin pratik enerji depolama uygulamaları açısından en etkili araçlar olduğu kanıtlanmıştır (Liu, 2013). Piller ve süperkapasitörler özellikleri bakımından farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir (Simon ve diğ, 2014). Piller, yüksek enerji ve düşük güç yoğunluğuna sahip olmaları nedeni ile büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için daha uygundur. Süperkapasitörler ise yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü (>100 000 çevrim), hızlı şarj-deşarj, hızlı güç ihtiyacı, elektrikli araçlarda fren rejenerasyonu, kalkış ve tırmanma gibi yüksek güç akışına ihtiyaç duyulan yerler için öne çıkan enerji depolama aygıtlarıdır. (Zhang ve Zhao, 2009)

1.1 Kapasitörler

Geleneksel kapasitörler, iki iletken levha arasına yalıtkan bir malzeme konması oluşturulmuş bir yapıya sahiptir. Yalıtkan tabaka olarak hava, mika, yağlı kâğıt, seramik ve titanat gibi malzemeler kullanılır. 1745 yılında Hollandalı fizikçi Pieter van Musschenbroek tarafından icat edilen Leiden kavanozu ve paralel plakalı kapasitör prensip şeması Şekil 1.1'de görülmektedir.



Şekil 1.1: a) Leiden kavanozu b) Paralel plakalı kapasitör (Okwunduve diğ, 2019)

Günümüzde elektrot geometrisinde (silindirik, küresel) ve dielektrik malzeme bakımından (vakumlu, yalıtkan katı, sıvı ve gaz) farklılık gösteren çeşitli kapasitör tasarımları mevcuttur. (Okwunduve diğ, 2019)

İletken levhalarda potansiyel fark oluşacak şekilde harici bir gerilim uygulandığında, oluşan elektrik alanının etkisi ile pozitif ve negatif elektrik yükleri farklı levhalarda birikerek şarj işlemi gerçekleşir. Harici gerilimin levhalardan ayrılması durumunda biriken elektrik yükleri levhalarda kalır. İletken levhalar bir iletken tel aracılığı ile birleştirildiğinde levhalar arasındaki potansiyel fark sıfırlanana kadar levhalardaki elektrik yükleri tel üzerinden akmaya devam eder ve deşarj işlemi gerçekleştirilmiş olur. Şekil 1.2'de geleneksel kapasitörün şematik gösterimi veriştir.



Şekil 1.2: Geleneksel kapasitörün şematik gösterimi (Halper ve Ellenbogen, 2006)

Kapasitörler, elektronik devrelerde en çok kullanılan bileşenler arasındadır. Bilgisayar sistemlerinde geçici güç kesintisi durumlarında bilgileri korumak amacıyla kullanılır. Ayrıca elektronik devrelerde zamanlama uygulamalarında, filtre uygulamalarında, enerji depolama uygulamalarında ve elektrik enerji tesislerinde indüktanstan kaynaklı faz kaymalarını düzeltmek amacı ile kompansatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kadar geniş kullanım alanına sahip kapasitörlerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalarda geliştirilen süperkapasitörlerin enerji depolama sistemleri için önemli bir potansiyele sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Kapasitörler genel olarak; elektrostatik, elektrolitik ve elektrokimyasal olarak sınıflandırılabilir.

1.1.1 Elektrostatik kapasitörler

Elektrostatik kapasitörler; geleneksel kapasitör olarak tarif edilen iki iletken levha ve levhalar arasında dielektrik malzemeden oluşmaktadır. Bu kapasitörlerde elektrik yükleri elektrostatik yolla depo edilir (Sharma ve Bhatti, 2010). Geleneksel kapasitörler 50-400 Volt gerilim seviyesine ve 0,1-1 F aralığında bir kapasite değerine sahiptir. Dielektrik malzeme olarak kullanılan malzemelerin bazıları şunlardır; kâğıt, parafin, mika, polistiren, ebonit, kükürt, polietilen, porselen, su ve madeni yağ (Nishino, 1996).

1.1.2 Elektrolitik kapasitörler

Elektrolitik kapasitörler; oksitlenmiş metal tabaka, iletken katı, sıvı veya jel elektrolit içine yerleştirilerek elde edilir. Bu kapasitörlerde metal oksit plaka anot elektrot, elektrolit ise katot elektrot olarak çalışır. Oksit tabakası elektrolitik kapasitörlerde dielektrik malzeme işlevini görür. Bu kapasitörlerde dielektrik oksit tabakasının çok ince olması ve geniş elektrot yüzeyi nedeni ile elektrostatik kapasitörlere göre daha yüksek kapasitans değerleri elde edilir (Sharma ve Bhatti, 2010). Elektrolitik kapasitörlerde elektrotun yapısında en yaygın kullanılan malzemeler; alüminyum, tantal ve niyobyumdur. Elektrolitik kapasitörler, asimetrik yapıları nedeniyle polarize bileşenlerdir ve anot her zaman katoda göre daha yüksek bir potansiyel ile çalıştırılmalıdır. Bu sebepten dolayı polarite kapasitör üzerinde işaretlenmiştir. Ters polarite voltajı uygulanmasında veya anma çalışma voltajını 1 veya 1,5 voltu aşan bir voltaj uygulamak, dielektrik malzemeyi ve dolayısıyla kapasitörü tahrip edebilir (https://en.wikipedia, 2022). Elektrolitik kapasitörlerin kapasitansları 25-50 Volt voltaj değerlerinde 0,1-10 Farad aralığındadır (Nishino, 1996).

1.1.3 Elektrokimyasal kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler, elektrostatik ve elektrolitik kapasitörlerden çok daha fazla enerji depolayabilen ve daha yüksek güç yoğunluğu sunan enerji depolama aygıtlarıdır. Piller ile geleneksel kapasitörlerin arasındaki boşluğu doldurarak, kapasitörlerin farklı uygulama alanlarında kullanılmasının önünü açmıştır. Elektrokimyasal kapasitörler, süperkapasitör veya ultrakapasitör olarak adlandırılır (Jayalakshmi ve Balasubramanian, 2008).

Elektrik yüklerinin, elektrot ile elektrolit arasında ayrışarak çift tabaka kapasite oluşumu ilk defa 1879 tarafından Helmholtz tarafından keşfedilmiş olup, ilk süperkapasitör patenti 1957 yılında General Electric tarafından alınmıştır (Becker, 1957). SOIHO (Standart

Oil of Ohio) 1960'lı yıllarda karbon elektrotlardan ve organik elektrolitten oluşan süperkapasitörü yapan ilk şirket oldu (Boos, 1970). 1970'li yıllarda NEC (Nippon Electric) süperkapasitörü bilgisayar belleklerinin yedek güç depolama ürünü olarak pazarladı (Endo ve diğ, 2001). 1970 ve 1980 li yıllarda Conway ve arkadaşları düşük iç dirence ve yüksek kapasiteye sahip kapasitörler yaparak süperkapasitörlerin gelişimine önemli katkılar sundular (Conway 1991).

1990'lı yıllarda hibrit araçların üretilmesi ile süperkapasitörler için farklı bir uygulama alanı oluşmuş ve süperkapasitörlere olan talepte artış meydana gelmiştir (Sarangapani ve diğ, 1996). Yüksek şarj-deşarj hızları nedeni ile yoğun güç akışının gerçekleştiği hibrit araçlar ve elektrikli araçların dur-kalk ve frenlerden enerji geri kazanımı sistemlerinde süperkapasitörler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Süperkapasitörler elektrikli araçlar ve cep telefonu, bilgisayar gibi mobil cihazların yanı sıra, enerji geri kazanımı yapılmayan asansör ve vinç sistemlerinde uygulama potansiyeli bulunan, umut verici elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarıdır (Wang ve diğ, 2017). Süperkapasitörlerin giyilebilir enerji depolama uygulamalarında kullanılmaları ile ilgili çalışmalar, süperkapasitörlerin gelecekte daha yaygın kullanım alanına sahip olacağına işaret etmektedir (Bugday ve diğ, 2022).

Kurşun asit bataryalar ilk elektrik enerjisi depolama uygulamaları arasında yer almasına rağmen günümüzde hala geniş uygulama alanına sahip enerji depolama uygulamalarıdır. Gaston Plante tarafından 1859 yılında, sülfürik asit içine daldırılmış ve şarj akımı geçirilmiş iki kurşun levhadan deşarj akımı çekilebileceğini keşfinden bu yana, kurşun-asit bataryaların elektrokimyasal yapısında değişiklik olmadan günümüze kadar gelebilmiştir (Rand ve Moseley, 2017). Lityum-iyon pil ve nikel-kadmiyum pil ile karşılaştırıldığında, kurşun-asit bataryalar iyi yüksek-düşük sıcaklık toleransına ve yüksek akım deşarj performansına, düşük maliyetli elektrot malzemelerine ve basit montaj ortamına, olgun şarj mekanizmasına ve yüksek güvenliğe sahiptir. İletişim ve UPS güç endüstrisinde, otomotiv endüstrisinde, sanayi ve madencilik işletmelerinde ve silah sistemlerinde avantaj sağlar. Bununla birlikte, şarj edilebilir bir pil olarak kurşun asitli piller, pil gücünü tahmin etmede zorluk, kısa ömür ve pil paketlerini dengelemede zorluk gibi sorunlarla da karşı karşıyadır (Wang ve Zhu, 2020).

Kurşun-asit bataryalar, geleneksel kapasitörler ve süperkapasitörlerin parametre karşılaştırılmaları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Parametre/ Mevcut	Kurşun Asit Piller	Süper Kapasitörler	Geleneksel
Performans			Kondansatör
Enerji yoğunluğu	$30 - 40 \text{Wh kg}^{-1}$	$1 - 10 \text{Wh kg}^{-1}$	<0,1Wh kg ⁻¹
Güç yoğunluğu	1000W kg^{-1}	$< 10000 W kg^{-1}$	$<100000 {\rm W \ kg^{-1}}$
Döngü ömrü	1000	>500000	>500000
Şarj süresi	1 – 5 h	0,3 – 30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s
Deşarj süresi	0,3 – 3 h	0,3 – 30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s
Şarj/deşarj verimliliği	70-85%	85 - 98%	95%
Çalışma sıcaklığı	−20 − 100 °C	−40 − 65 °C	-20-65°C

Çizelge 1.1: Farklı elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Miller ve Burke, 2008).

Süperkapasitörler ile kurşun-asit bataryalar, Li-on bataryalara göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmakla birlikte, bu depolama aygıtlarına kıyasla daha yüksek güç yoğunluğuna sahip, güvenli ve uzun ömürlüdür (Burkle, 2007; Winter ve Brodd, 2004).

Süperkapasitörler bu özellikleri ile diğer elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarına kıyasla daha optimum parametrelere sahiptir. Enerji depolama uygulamalarına ait Ragone Diyagramı Şekil 1.3'te verilmiştir. Ragone Diyagramı incelendiğinde geleneksel kapasitörlerin yüksek güç yoğunluğuna ve düşük enerji yoğunluğu sahip olduğu görülmektedir. Li-on, Ni-Mh bataryalar ve yakıt hücreleri ise yüksek enerji yoğunluğu ve daha düşük güç yoğunluğu sunmaktadır. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerden fazla enerji yoğunluğu ve Li-on, Ni-Mh bataryalar ve yakıt hücrelerinden fazla güç yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle geleneksel kapasitörler ile bataryalar arasındaki boşluğu doldurmaktadır.



Şekil 1.3: Enerji depolama uygulamaları Ragone diyagramı (Wu ve diğ, 2020).

Biyokütle kaynakları, enerji depolama uygulamalarında çevre sorunlarının azaltılmasına katkı sağlaması, sürdürebilirlik ve düşük maliyet açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Biyokütle; çok geniş tür ve yapı çeşitliğine sahip bir doğal kaynaktır. Ayrıca heteroatom katkılı malzemeler için kullanılabilecek nitelikte azot, kükürt, fosfor ve karbon bakımından zengin olmakla birlikte düşük maliyetli, bol miktarda bulunabilen ve hızlı yenilenebilir niteliklere sahiptir (Conway, 2013).

Aktif karbon yüksek spesifik yüzey alanı, iyi gelişmiş gözenekli yapısı yüksek elektrik iletkenliği ve elektrokimyasal kararlılığı nedeni ile süperkapasitörler için en çekici adaylardan biri olarak kabul edilmektedir. Aktif karbonun elde edilmesinde, geleneksel olarak kömür ve petrol türevleri gibi pahalı ve yenilenemeyen kaynaklar yerine hammadde olarak yenilenebilir nitelikte ve düşük maliyetli biyokütle kaynakları kullanmak çok değerlidir. Organik materyallerden elde edilen aktif karbon, batarya ve süperkapasitör gibi enerji depolama ürünlerinde elektrot olarak kullanılabilecek bir materyaldir (Sun ve diğ, 2013).

Süperkapasitörler; elektriksel çift katmanlı kapasitör (EDLC), psödokapasitans ve elektrostatik kapasitör, elektrokimyasal kapasitör veya pillerin özelliklerini bir arada barındıran hibrit kapasitörler olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar. Şekil 1.4'te bu sınıflandırma ve elektrotlarının yapıldığı malzeme türüne göre alt gruplandırma yer almaktadır.



Şekil 1.4: Süperkapasitörlerin sınıflandırılması (Halper ve Ellenbogen, 2006).

EDLC'ler tersinir iyon adsorpsiyonu yolu ile enerji depolarken, psödokapasitörler elektrotlar ve elektrolit arasında redoks reaksiyonlar gösterirler (Conway, 1999). EDLC'lerde elektrot malzemesi olarak aktif karbon, karbon nanotüpler ve karbon aerojel gibi çok geniş yüzey alanı sağlayan karbon bazlı malzemeler kullanılırken, psödokapasitörlerde metaloksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır.

1.1.3.1 Elektriksel çift katmanlı kapasitörler (EDLC)

EDLC süperkapasitörler elektrik yüklerinin elektrostatik etkileşim sonucunda geniş yüzeyli elektrotlar ve elektrolit çözeltisi arasında ayrışarak elektrot yüzeyine çekilmesi prensibine göre çalışır. EDLC şarjında elektrostatik etkileşim sonucunda pozitif elektrot negatif yüklü iyonları, negatif elektrot ise pozitif iyonları çekerek iyonlar elektrot yüzeyine tutunur. Deşarj işleminde ise; elektrotlara depo edilen elektrik yükleri enerji olarak açığa çıkar. EDLC süperkapasitörlerin yapısal şematik gösterimi Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5: EDLC Süperkapasitörün şematik gösterimi (Halper ve Ellenbogen, 2006)

EDLC'lerde elektrot malzemesi olarak aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon aerojel gibi karbon türevli malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler çok geniş yüzey alanına sahip olduklarından dolayı daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmasını sağlayabilir. Ancak yapılan birçok deney, kapasitans değişiminin yüzey alanı ile orantılı olmadığını göstermiştir. Bazı yüksek yüzey alanlı karbon malzemelerin bile, düşük kapasitans sergiledikleri tespit edilmiştir (Shi, 1996; Gamby ve diğ, 2001). Bunun bir sebebi, kapasitans değerini etkileyen dielektrik katsayısının (\mathcal{E}_r) aktif elektrot malzemesinin gözenek genişliği ile azalmasıdır (Huang ve diğ, 2008; Prehal ve diğ, 2017). Bir diğer sebep ise küçük gözeneklere iyonların erişememesi nedeni ile bu gözeneklerin kapasitans değişimine katkısının olmamasıdır. Farklı gözenek boyutlarına sahip aktif karbonlarda farklı elektrolitlerin davranışlarını inceleyen çalışmalar, gözenekler ve iyon boyutları yakın olduğunda, kapasitansın maksimum seviyelere çıktığını ortaya koymuştur (Salitra ve diğ, 2000; Eliad ve diğ, 2001). Her elektrolitin iyon boyutunun aynı olmaması nedeni ile maksimum kapasitans üretebilen optimum gözenek boyutu elektrolit türüne göre farklılık gösterir (Kim ve diğ, 2004; Vix-Guterl, 2005).

1.1.3.2 Psödokapasitörler

Psödokapasitörlerde elektrik yükleri elektrot ile elektrolit arasında indirgemeoksidasyon (redoks) reaksiyonları aracılığı ile faradayik olarak depo edilir. Bu reaksiyonlar psödokapasitörlerin daha yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu değerlerine ulaşılmasını sağlar (Conway, 1991).

Redoks reaksiyonu büyük ölçüde elektrot potansiyeline bağlı olduğundan, reaksiyondan (dq) kaynaklanan yük miktarındaki değişiklik, elektrot potansiyelindeki (dV) değişiklikle bir ilişkiye sahiptir. Redoks reaksiyonu tarafından oluşturulan yük değişiminin potansiyel değişimine bağımlılığı (dq/dV), psödokapasitans olarak adlandırılır. Bu reaksiyonunun davranışı, şarj edilebilir pillerdeki elektrokimyasal reaksiyonlara benzer. Bir elektrot tabakasındaki redoks reaksiyonu, verimli şarj ve deşarj sağlamak için elektrokimyasal olarak tersinir veya yarı tersinir olmalıdır. Süperkapasitörün elektrot tabakası tamamen tersine çevrilebilir bir elektrokimyasal aktif malzemeden oluşuyorsa, elektrot şarj edilebilir bir pil gibi davranacaktır.

Elektrik yüklerinin, elektrot ve iyonlar arasında hiçbir etkileşim olmadan elektrostatik olarak depolandığı EDLC'lerin aksine, psödokapasitör elektrotlarında kimyasal bir reaksiyon söz konusudur. Gerçekleşen reaksiyonla birlikte elektrolit ile elektrot arasında bir elektrik yükü transferi oluşur. Adsorbe edilen iyon elektrotun atomları ile kimyasal reaksiyona girmez (hiçbir kimyasal bağ oluşmaz), çünkü sadece bir yük transferi gerçekleşir (Garthwaite, 2011). Örneğin, O²⁺ iyonunun olduğu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve şarj sırasında bir elektrotta indirgeme reaksiyonu, diğeri elektrotta ise bir oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Deşarj altında reaksiyonlar tersine çevrilir.

Pillerin aksine, faradayik elektron yük transferinde iyonlar basitçe bir elektrotun atomik yapısına yapışır. Yalnızca hızlı redoks reaksiyonlarına sahip bu faradayik enerji depolama yönteminin şarj ve deşarjı pillerden çok daha hızlı gerçekleşir.

Psödokapasitörlerde, yüksek miktarda elektrokimyasal psödokapasitansa sahip metal oksit veya iletken polimer elektrotlar kullanır. Bir psödokapasitansta depolanan elektrik yükünün miktarı, uygulanan voltajla doğrusal olarak orantılıdır.

Geçiş metali oksitleri gibi çeşitli yüzey redoks psödokapasitif malzemeleri 1971'den beri araştırılmaktadır (Trasatti ve Buzzanca, 1971). RuO₂ hızlı proton ve elektron iletme özelliklerinden dolayı içsel (redoks) bir psödokapasitif malzemedir. Aynı şekilde MnO₂ ve Fe₃O₄ gibi diğer geçiş metal oksitleri ayrıca içsel (redoks) psödokapasitans sergilerler. Çoklu değerlik durumları sayesinde, elektrot yüzeyinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlarını başlatabilirler, bu da onları yüksek şarj-deşarj hızında çok yüksek enerji depoladıkları için EDLC'lerden daha iyi kılar.

MnO₂ ve RuO₂, faradayik davranış sergilemelerinin yanı sıra kapasitif bir elektrotun elektrokimyasal özelliklerine sahip olduklarından (akım-gerilim eğrisine doğrusal bağımlılık), psödokapasitörler için elektrot olarak kullanılan tipik malzemelerdir. Yapılan araştırmalarda, MnO₂ gibi geçiş metali oksitlerine odaklanılmıştır. Çünkü geçiş metali oksitleri, RuO₂ gibi metal oksitlere kıyasla daha düşük bir maliyete sahiptir. Ayrıca, geçiş metali oksitlerinin yük depolama mekanizmaları ağırlıklı olarak psödokapasitansa dayanmaktadır. Şekil 1.6'da psödokapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 1.6: Psödokapasitans yük biriktirme mekanizmaları: (a) Düşük potansiyel biriktirme; (b) Faradayik redoks psödokapasitansı ve (c) İnterkalasyon psödokapasitansı (Liu ve diğ, 2020).

MnO2 yük depolama davranışının iki mekanizması açıklanacak olursa;

İlk mekanizma, indirgeme üzerine protonların (H⁺) veya alkali metal katyonlarının (C⁺) malzemenin kütlesine eklenmesini ve ardından oksidasyon üzerine deinterkalasyonu içerir (Conway ve diğ, 1997).

$$MnO_2 + H^+(C^+) + e^- \rightleftharpoons MnOOH(C)$$
 (Dillon, 2010)

İkinci mekanizma, elektrolit katyonlarının MnO₂ üzerindeki yüzey adsorpsiyonuna dayanır.

$$(MnO_2)_{y\ddot{u}zey} + C^+ + e^- \rightleftharpoons (MnO_2^-C^+)_{y\ddot{u}zey}$$

Psödokapasitörler EDLC'lerden daha yüksek kapasite sağlarken, EDLC'lerde kullanılan karbon malzemeler daha iyi döngü kararlılığı ve hız kapasitesi sergileme eğilimindedir.

Araştırmacıların kapasitörler üzerine yürüttüğü çalışmalarda çevre dostu malzemeler ile güç ve enerji yoğunluğunu arttırmanın yanı sıra üretim maliyetlerini düşürmeyi de amaçlamaktadır (Gillet ve diğ, 2017).

1.1.3.3 Hibrit süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörler, elektrostatik ve elektrokimyasal prensiple çalışan elektrotlardan oluşmaktadır. Süperkapasitörler aynı kapasitif özelliklere sahip iki elektrottan oluşuyorsa simetrik süperkapasitör olarak isimlendirilir. Örneğin EDLC kapasitörlerin iki elektrodu aynı malzemeden imal edilir ve aynı kapasitif özellikler sergiler. Bu nedenle bu kapasitörler, simetrik süperkapasitör grubundadır.

Ayrı potansiyel pencerelerine sahip, farklı kapasitif özellikler sergileyen veya farklı prensiplere dayalı olarak çalışan elektrotlara sahip süperkapasitörler asimetrik süper kapasitörler olarak adlandırılır. Hibrit süperkapasitörler asimetrik kapasitörlerdir. Bu tür süperkapasitörlerde bir elektrot elektrostatik kapasitif özellikler sergilerken diğer elektrot psödokapasitans davranışlara sahip olabilir.

Simetrik süperkapasitörler düşük potansiyel penceresine ve daha düşük enerji yoğunluğuna sahipken asimetrik süperkapasitörler daha geniş hücre gerilimi, enerji ve güç yoğunun yüksek olması nedeni ile gelişmiş süperkapasitörler olarak kabul edilirler (Kumar ve diğ, 2019).

1.2 Kapasitör Teknolojilerinin Temel Kavramları

1.2.1 Kapasitans

Kapasitörler elektrik yükünü depo ederler. Plakalara depo edilen elektrik yükü plakalar arasında potansiyel farka neden olur. Depolanan elektrik yükünün plakalar arasında oluşan potansiyele oranı sabittir. Bir kapasitörün plakaları arasında 1 Voltluk potansiyel fark oluşturmak için plakalara yüklenmesi gereken elektrik yükü miktarının ölçüsü kapasitans olarak isimlendirilir (Okwundu ve diğ, 2019).

$$C = \frac{Q}{V} \tag{1.1}$$

Kapasitans C ile gösterilir ve birimi Farad'dır. Geleneksel paralel plakalı kapasitörün kapasitansı, Denklem 1.2 ile hesaplanır:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \, \frac{A}{d} \tag{1.2}$$

 \mathcal{E}_0 boşluğun dielektrik sabiti (8,854.10⁻¹²), \mathcal{E}_r ise kapasitörde kullanılan yalıtkan malzemenin dielektrik katsayısı olup kullanılan malzemenin cinsine göre farklılık göstermektedir. Örnek olarak dielektrik katsayısı hava için 1,00054, kâğıt için 2-6, mika için 7 ve 20 ⁰C de su için 80,4 değerindedir. A, iletken plakaların karşılıklı kısmının yüzey alanı, d ise plakalar arasındaki mesafe, yani yalıtkan malzemenin etkin kalınlığıdır. Kapasite, plakaların yüzey alanı ve plakalar arasında kullanılan dielektrik malzemenin dielektrik katsayısı ile doğru, plakalar arasındaki mesafe ile ters orantılı olarak değişim gösterir. Denklem 1.2 bu parametreler arasındaki ilişkileri ifade etmektedir.

Kapasitörler paralel plakalı form dışında silindirik ve küresel formlarda da olabilirler. Uzunluğu L, iç plaka yarıçapı a, dış plaka yarıçapı b olan silindirik yapıya sahip kapasitörün kapasitansı Denklem 1.3 ile hesaplanır.

$$C = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \tag{1.3}$$

Küresel forma sahip ve iç elektrot küre yarıçapı a, dış elektrot küre yarıçapı b olan kapasitörün kapasitansı Denklem 1.4 ile bulunur.

$$C = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{ab}{(b-a)} \tag{1.4}$$

Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyon analizi için döngüsel voltametri (CV) analizi en güvenilir yöntemdir. CV analizi ile oluşturulan grafikteki spesifik akımın potansiyel tarama hızına ve aktif malzemenin kütlesine oranı spesifik kapasitansı (C_{sp})verir. C_{sp} Denklem 1.5 ile hesaplanabilir. Spesifik kapasitans, farklı malzemelerin kapasitif özelliklerini karşılaştırmak için önemli bir parametredir.

$$C_{sp} = \frac{1}{m\Delta V} \int_{t=0(V_1)}^{t(V_2)} i(V) dt$$
(1.5)

CV analizi ile oluşturulan grafik verileri ile Denklem 1.6 kullanılarak C_{sp} hesaplanabilir. Bu hesaplamada CV eğrisinin alanı (A), aktif maddenin kütlesi (m), tarama hızı (k) ve potansiyel fark (ΔV) kullanılır.

$$C_{sp} = \frac{A}{(2*m*k*\Delta V*10^{-3})}$$
(1.6)

GCD analizi grafiği verileri ile spesifik kapasitans bulunabilir. Bu yöntemde spesifik kapasitans, analizde kullanılan akım yoğunluğu (I_m), potansiyel fark (ΔV) ve deşarj süresi (Δt) parametreleri ve Denklem 1.7 kullanılarak hesaplanır.

$$C_{sp} = I_m \frac{\Delta t}{\Delta V} \tag{1.7}$$

1.2.2 Enerji

Kapasitöre depolanan enerji, kapasitörün kapasitansı C ve potansiyel farkı ΔV ile ilişkili olarak aşağıdaki Denklem 1.8 ile hesaplanabilir. Ancak buradaki ΔV potansiyel farkı elektrotlar arasındaki potansiyel fark değişimidir.

$$E = \frac{1}{2}C(\Delta V)^2 \tag{1.8}$$

1.2.3 Enerji yoğunluğu

Enerji depolama uygulamalarında enerji yoğunluğu, depolama uygulamasının ne kadar enerji depolayabileceğini belirten bir parametredir. Depolanan enerjinin aktif malzemelerin ağırlığı veya hacmine oranı olarak ifade edilir. (Wh kg⁻¹, Wh cm⁻³ veya Wh L⁻¹).

1.2.4 Güç (P)

Güç birim zamandaki enerji miktarını ifade eder. P (Power) ile gösterilir. Birimi Watt'tır (W). Spesifik güç yoğunluğu için ise (W kg⁻¹) veya (W L⁻¹) kullanılmaktadır. Bataryanın gücü Denklem 1.9 ile hesaplanabilir;

$$P = I \cdot V = Q.V / t = E / t$$
 (1.9)

1.2.5 Eşdeğer seri direnç (ESR)

İdeal bir kapasitöre alternatif gerilim uygulandığında akım ile gerilim arasında 90⁰ faz farkı oluşur. Ancak gerçekte oluşan faz farkı 90⁰ 'den daha düşük olur. Bunun sebebi eşdeğer seri dirençtir (ESR). ESR, bir süper kapasitörün performansını, özellikle de güç yoğunluğunu değerlendirmede önemli bir parametredir. Çünkü ESR, belirli bir akım veya voltajın uygulanması üzerine kapasitansın şarj veya deşarj olabileceği oranları sınırlar. ESR (R_{ESR}) kapasitör türlerine bağlı olarak, akım toplayıcı ile elektrot arasındaki temas direnci, gözenekli elektrotun yapısından kaynaklanan direnç, elektrolit direnci ve alternatif akımda yüksek frekansta oluşan dielektrik kaybının neden olduğu dirençlerin toplamıdır. Alternatif akımda ise frekansla birlikte kapasitif reaktans (X_c) ortaya çıkar. R_{ESR} ile kapasitif reaktansın kompleks bileşkesi eşdeğer empedansı (Z_{cell}) verir. Eşdeğer empedans Denklem 1.11 ve Denklem 1.12 ile hesaplanır.

$$X_c = \frac{1}{2\pi f C} \tag{1.10}$$

$$Z_{cell} = R_{ESR} - j X_c \tag{1.11}$$

$$|Z_{cell}| = \sqrt{(R_{ESR})^2 + (\frac{1}{2\pi f C})^2}$$
(1.12)

1.3 Süperkapasitörlerin Bileşenleri ve Özellikleri

Bir süperkapasitörün ana bileşenleri elektrot, elektrolit, ayırıcı ve toplayıcıdır. Süperkapasitörlerin enerji depolama kapasitesini ve güç yoğunluğu performansını, yapısında kullanılan elektrotların gözenek boyutları, yüzey alanı ve kullanılan elektrolitin türü belirler (Simon ve Gogotsi, 2008). Depolanan enerji elektrotlar ile elektrolit temas yüzeyinde depolanır. Geniş yüzey alanı daha fazla elektrik yükünün depolanmasını sağlar. Gözenek boyutu ise elektrik yüklerinin şarj veya deşarj sırasında yüzeye erişimini veya yüzeyden ayrılmasını etkiler. Elektrodun en önemli üç özelliği gözeneklilik, yüzey alanı ve iletkenliktir. Elektrodun bu özellikleri süperkapasitörün kapasitansını, enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu büyük ölçüde etkiler (Pan ve diğ, 2010).

Süperkapasitörlerde elektrot materyalleri için yaygın olarak aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon aerojel, iletken polimerler ve metal oksitler kullanılmaktadır.

1.3.1 Aktif karbon

Aktif karbon, %70-90 oranında karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktifleştirme işlemi ile iç yüzeyi arttırılmış ve katı sünger formunda gözenekli bir malzemedir. Ticari olarak üretilen aktif karbon 500-2000 m² g⁻¹ iç yüzey alanına sahipken, özel amaçlı üretilen sentetik aktif karbon 3500-5000 m² g⁻¹ yüksek yüzey alanına sahip olabilmektedir (Müler ve Mehnert, 1997). Aktif karbonun yüzey alanını ve yapısını, üretildiği ham madde ve aktivasyon süreçleri belirler (Sayğılı, 2017). Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır (Cuhadaroglu ve Uygun 2008). Aktif karbon hem sulu hem de organik elektrolitlerde kabul edilebilir kapasitans sergilediği için yararlı bir elektrot malzemesidir (Pan ve diğ, 2010). Ayrıca, yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alanı, yüksek sıcaklık stabilitesi, güçlü korozyon direnci, düzenlenmiş gözenek yapısı, kompozit üretimi için uyumluluk ve nispeten düşük maliyet karbon bazlı elektrotların onları enerji depolama uygulamaları için uygun hale getiren temel özellikleridir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Spesifik kapasitans, yüzey alanıyla orantılı olarak büyür. Ancak aktif yüzey alanı sadece iyonların veya elektronların erişebildiği yüzey alanıdır. Elektronların ve iyonların erişemeyeceği yüzey alanının kapasitans üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır. Aktif yüzey alanının büyüklüğünü gözenekli malzemenin gözenek boyutları belirler. Aktif karbonun yapısında bulunan gözenekler, mikro, mezo ve makro gözenekler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu gözeneklerin ebatları Çizelge 1.2'de ve Şekil 1.7'de verilmiştir.

Çizelge 1.2: Aktif karbonun gözenek özellikleri	(W. John Thomas ve Crittenden,	1998).
---	--------------------------------	--------

	Mikro Gözenek	Mezo Gözenek	Makro Gözenek
Gözenek Çapı (nm)	<2	2-50	>50
Hacim (cm ³ g ⁻¹)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
İç Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	100-1000	10-100	0,5-2

Aktif karbon, %85-95 oranında karbon içermekle birlikte ayrıca hidrojen, azot, oksijen, sülfür ve diğer elementleri barındırmaktadır. Ortalama özelliklere sahip aktif karbonun içeriğinde % 88 karbon, % 6-7 oksijen, % 1 sülfür, % 0,5 azot, % 0,5 hidrojen bulunmaktadır. Oksijen oranı kullanılan aktifleştirme metoduna bağlı olarak %1-20 oranında olabilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).



Şekil 1.7 Aktif karbonun gözeneklerinin temsili şekli (Sánchez, 2011).

Doğal kaynaklardan üretilen bazı aktif karbon türlerinin SEM görüntüleri Şekil 1.8'de verilmiştir. Şekil 1.8 a, b ve c'de yer alan ceviz kabuğu ve zeytin çekirdeği kaynaklı aktif karbonun gözenekli bir yapı sergilediği, c, d ve e'de bulunan palmiye yağı, hindistan cevizi ve bambu sapından elde edilen aktif karbonun oyuklu yapıda ve daha az gözenek oluşumuna sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 1.8: Doğal kaynaklardan üretilen aktif karbon türlerinin SEM görüntüleri a) Ceviz kabuğu, b) Zeytin çekirdeği (Martinez ve diğ, 2006), c) Palmiye yağı demeti d) Hindistan cevizi kabuğu e) Bambu sapı (Khalil ve diğ, 2013).

1.3.1.1 Aktif karbonun tarihsel kullanım süreci

Aktif karbonun tarihte bilinen ilk kullanımının M.Ö. 3750 yıllarda Mısırlı ve Sümerlerin farklı alaşımların üretiminde odun kömürü kullanılması olduğu bilinmektedir. M.Ö. 1550 yıllarında Mısır papirüslerinde ve devamında Hipokrat ve Pliny kayıtlarında odun kömürünün tıp alanında tedavi amacıyla kullanıldığı belirtilmektedir. Endüstriyel olarak ilk kez 1811'de İngiltere kemik külü ile şeker çözeltisinin ağartılmasında kullanılmıştır. 1856-1863 yıllarında odun kömürünün bitkisel maddelerden renk giderimi için kullanılmasına patent almıştır. 1900'lü yıllarda aktif karbon üretimi ve geliştirilmesi ile ilgili patentler alınmıştır. I. Dünya Savaşı ile gaz maskelerinde, devamında ise farklı alanlarda kullanılmaya başlamış, günümüzde aktif karbonun önemi daha da artmış olup, çok çeşitli alanlarında kullanımı devam etmektedir (Gündüzoğlu, 2008).

1.3.1.2 Aktif karbonun elde edilmesi

Aktif karbon üretiminde yüksek karbon içeriğine sahip tüm malzemeler kullanılmaktadır. Kömür, linyit, turba ve petrol gibi fosil yakıtlar, et, kan, kemik gibi hayvansal atıklar ve ağaç, hindistan cevizi, zeytin, palmiye gibi bitkisel ürünlere ait atıklar aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kullanılacak hammadde, üretimin yapılacağı bölgenin yerel kaynaklarına, üretilen aktif karbonun kullanım amacına ve maliyetler esas alınarak belirlenir (Gülensoy ve Şengil, 1981). Yenilenebilir enerji kaynaklarına ilginin artması ile aktif karbon üretiminde de düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir nitelikteki bitkisel atıkların kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Karbon içeriği yüksek hammaddelerden aktif karbon üretimi aşağıda belirtilen aşamalarla gerçekleştirilmektedir;

- 1- Hammaddenin kurutulması (dehidrasyon),
- 2- Organik maddelerin karbona dönüşümü, karbon olmayan maddelerin uzaklaştırılması ve gözenekli yapının oluşumu (karbonizasyon),
- 3- Gözenekli yapının geliştirilmesi (aktivasyon) (Özçimen, 2007).

İkinci ve üçüncü aşamaların uygulanmasında fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki metot kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyonda iki aşama ayrı ayrı uygulanmakta, kimyasal aktivasyonda ise bir işlem ile her iki aşama gerçekleştirilmektedir.

1.3.1.2.1 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Karbonizasyon sürecinde, asal gazlar ile 600-800 °C sıcaklık altında karbonizasyon gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte hammadde içerisinde karbon olmayan kısımlar uzaklaştırılarak oluşan yeni bağlar ile gözenekli bir yapı ortaya çıkar. Ancak bu gözenekli yapı yeterli nitelikle olmadığı için su buharı, azot veya karbondioksit kullanılarak ikinci aşama olan aktivasyon aşaması gerçekleştirilir. Bu aşamada kapalı kalan gözeneklerde bulunan katran benzeri yapı yakılarak malzemenin gözenek yapısı ve yüzey alanı geliştirilir. Aktivasyon aşamasında gerçekleşen endotermik tepkimeler aşağıdaki gibi gerçekleşir (Apaydın, 2007).

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$
$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

1.3.1.2.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, hammadde türüne göre önce ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄ K₂S, KCNS, HNO₃ H₂O₂ KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈, NaOH, KOH ve K₂CO₃ oksitleyici kimyasallardan biri emdirilerek malzemenin yapısında bulunan selülozik bağlar çözdürülür. Bu oluşumla birlikte yapı içinde çapraz bağlar meydana gelir. Kullanılan malzemenin türüne bağlı olarak 300-800 °C arasında bir sıcaklıkta aktivasyon işlemi gerçekleştirilir (Uzun, 2008). Aktif ediciler, aktivasyon sürecinde oluşan gözeneklere dolarak büzüşmeyi engeller. Aktivasyon sürecinden sonra elde edilen aktif karbon içerisinde bulunan aktif edici maddelerin ayrıştırılması ve gözenekli yapının açığa çıkarılması için yıkanması gerekir. Yıkama işlemi aktifleştirmede kullanılan kimyasal maddenin türüne göre asit veya bazla, devamında su ile gerçekleştirilir (Ahmadpour ve Do, 1997).

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıkta ve yalnızca bir aşamada gerçekleştirildiği için daha avantajlıdır. Oluşan mikro gözenekler daha fazla olduğu için daha geniş yüzey alanı elde edilir (Zhang ve diğ, 2004).

Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre şu avantajlara sahiptir:

- Gözenekli yapı daha gelişmiştir ve gözenek boyutu kontrol edilebilir
- Yüzey alanı yüksek malzemeler üretilir,
- Daha yüksek karbon verimliliğine ulaşılır,
- Yalnızca bir adımda gerçekleştirilir,
- Daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir.

Sayılan avantajalar nedeni ile aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon yöntemi daha çok tercih edilir (Sevilla ve Mokaya, 2014).

Bu çalışmada aktif karbon sentezi için kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmıştır.

1.3.2 Karbon aerojel (CA)

Karbon aerojel (CA), ultra düşük yoğunluklu ve %80'den fazla gözenekliliğe sahip gözenekli bir karbon malzemedir. 1992'de Lawrence Laboratuvarı tarafından ilk karbon aerojel sentezlenmiş olup benzersiz özellikleri nedeniyle enerji depolama uygulamalarında oldukça ilgi görmüştür (Pekala ve Alviso, 1992). Karbon aerojel iyi elektriksel iletkenliği nedeni ile enerji depolama alanının mükemmel uygulama beklentilerine cevap verebilecek niteliktedir (Pekala ve diğ, 1998). Özellikle süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak karbon aerojelin çok seviyeli gözenek yapısı onu son derece avantajlı kılmaktadır. Karbon elektrot malzemelerinde bulunan makro gözeneklerin elektrolit iyonları için depolama alanları olarak kullanılabileceği ve elektrolit iyonlarının difüzyonunun elektrot malzemesinin iç yüzeyine olan mesafesini azalttığı bilinmektedir. Mezo gözenekler, elektrolit iyonlarının iletim yolunu etkili bir şekilde kısaltabilir. Mikro gözenekler, elektrotun elektriksel çift katmanlı kapasitansını artırabilir (Wang ve diğ, 2009). Yine de karbon malzemede yalnızca makro gözenekler ve mezo gözenekler varsa, buna genellikle düşük bir özgül yüzey alanı eşlik eder. Bu nedenle, malzemenin enerji yoğunluğu düşüktür. Karbon malzeme yalnızca mikro gözenekler içeriyorsa, yüksek akım yoğunluğu altındaki elektrokimyasal performansı tatmin edici olamaz. Karbon aerojel aynı anda makro gözeneklere, mezo gözeneklere ve mikro gözenekler sahiptir, bu da hem güç yoğunluğuna hem de enerji yoğunluğuna sahip olmasını sağlar. Ek olarak, karbon aerojelin gözenek boyutu, reaktanların kütle oranı, katalizör tipi, karbonizasyon sıcaklığı vb. değiştirilerek ayarlanabilir (Bock ve diğ, 1998; Merzbacher ve diğ, 2001).

Karbon fiber aerojeller 1536 m² g⁻¹ ile 2436 m² g⁻¹ arasında değişen çok geniş yüzey alanı ve 1,0 - 4,0 nm arasında değişen gözenek boyutları ile 6 M KOH elektrolitte 282 F g⁻¹ (1 A g⁻¹) spesifik kapasitans elde edildiği bildirilmiştir (Bhattacharjya ve Yu, 2014; Cheng ve diğ, 2016).

1.3.3 İletken polimerler

İletken polimerler, gelecek vadeden psödokapasitif özellik gösteren malzeme türüdür. En yaygın olanları arasında polipirol (PPy), polianilin (PANI) ve poli-(3,4)etilendioksitiyofen (PEDOT) bulunur. Sayılan iletken polimerler, düşük maliyeti ve sentez kolaylığı gibi önemli avantajlara sahiptir (Yu ve diğ, 2013).

İyi elektrokimyaları, katkılamadaki basitlikleri ve kolay hazırlanmaları nedeniyle süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak da tercih edilmektedir. Ancak, şarj-deşarj döngüleri sırasında polimerlerdeki redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği bölgeler kararlı değildir. Bu nedenle iletken polimer elektrotu düşük yaşam döngüsü sergiler. Bununla birlikte, yüksek şarj ve deşarj akımının bir sonucu olarak, iletken polimerler zamanla şişmeye ve çatlamaya maruz kalır. Polimer matrisin gevşemesi, ilk birkaç yüz döngü boyunca büyük miktarda geri dönüşü olmayan azalmaya neden olabilir. Bu gevşeme etkisini azaltmak için şarj işleminin daha yavaş gerçekleştirilmesi gerekir. Avantajı ise, 400 Fg⁻¹'lik

yüksek özgül kapasitans değerlerinin yalnızca malzeme yüzeyinde değil, malzeme boyunca elde edilebilmesidir (Zhang ve diğ, 2010).

İletken polimerler için polimerizasyon, belirli boyut ve şekle sahip parçacıklar üretmek için yüzey aktif madde emülsiyonları içinde yapılabilir (Zheng ve diğ, 1997). İletken polimer depolama mekanizması, malzeme omurgası boyunca proton katkılama etkileşimleri yoluyla yükün birikmesini şeklinde gerçekleşir.

İletken polimerler, diğer pek çok psödokapasitif malzeme gibi, elektrotun potansiyel aralığını, söz konusu malzeme için tersinir redoks reaksiyonlarının meydana geldiği bölgelerle sınırlar. Polimerler söz konusu olduğunda, oksidasyon durumlarının olmaması potansiyel pencereyi sınırlar ve ayrıca yükler polimer matrisi içinde yeterli hızda dağılamadığı zaman aşırı oksidasyonun neden olduğu fiziksel bir polimer bozulması meydana gelir (Frackowiak ve diğ, 2006). Oksidasyon sırasındaki zayıf stabilite ve geri döndürülemez kapasitans kayıpları, iletken polimerleri kompozit katotlar için ilginç malzemeler yapar.

1.3.4 Metal oksitler

Rutenyum (RuO₂), demir (Fe₃O₄), vanadyum (V₂O₅), kalay (SnO₂) ve manganezden (MnO₂) türetilen geçiş metal oksitleri, psödokapasitansın araştırma ve uygulamasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang ve Zhao, 2009; Jayalakshmi ve Balasubramanian, 2007). Oksit malzemelerinin belirli potansiyellerde birden çok oksidasyon durumu sergilediği bilinmektedir. Bir elektrolitin potansiyel penceresi içinde birden çok kararlı duruma sahip malzemelerin seçilmesi maksimum kapasitansın gelişmesine izin verir. Kristal metal oksitlerin diğer bir yararı, yüksek iletkenliklerinin, ince yüzey katmanlarının kafes yapıları boyunca yük yayılımına izin vermesidir. Bununla birlikte, yaygın olarak kullanılan amorf yapıdaki sulu metal oksitlerde iletkenlik daha düşüktür. Kristalleşme yoluyla iletkenliği artırmak mümkündür, ancak bu, suyun uzaklaştırılması ve malzeme yapısı içindeki gözenek aralığının ortadan kaldırılması yoluyla aktif yüzey alanını önemli ölçüde azaltır (Hu ve diğ, 2004). Metal oksit elektrotları, şarj ve deşarj işlemleri sırasında metal oksitteki gerilmenin neden olduğu çatlaklar nedeniyle zayıf döngüsel kararlılığa sahiptir (Yang, 2012).

Bununla birlikte, rutenyum oldukça toksik olan ve yüksek maliyeti olan nadir bir toprak mineralidir. Bu durum rutenyumun kullanımının yaygınlaşmasına en büyük engeldir.

RuO₂'nin yüksek maliyeti nedeniyle, biriktirme teknikleri, küçük miktarları biriktirmek ve bir cihaz içinde malzeme kullanımını artırmak için optimize edilmelidir. Kullanımı daha da optimize etmek için, yüksek yüzey alanlı aktif karbon destekli kompozitler kullanılabilir. RuO₂'nin güçlü performans özelliklerine rağmen, kaçınılmaz arz ve talep sorunları piyasayı diğer psödokapasitif malzemelere doğru yöneltmektedir. Nikel oksit, kobalt oksit ve manganez dioksit ucuzdur ve bu nedenle elektrokimyasal performansları iyileştirmek amacı ile ilgi görürler.

1.3.5 Karbon nanotüpler (CNT)

Grafen, karbon atomlarının altıgen formda birbirine bağlanarak oluşturduğu iki boyutlu yapıdır. Grafen tabakalarının silindirik formda kıvrılması ile karbon nanotüpler oluşmaktadır. 1970'lerden itibaren bilinen karbon nanotüpler ancak 1991 yılında gerçek bir icat olarak kabul edildi. Ark deşarjı, lazer ablasyon ve kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli sentezleme yöntemleri ile sentezlenebilmektedir (Tiwari ve diğ, 2016). Silindirik yarıçapları nanometre mertebesindedir ve uzunlukları milimetre ölçeğine ulaşabilir. Bir karbon nanotüplerdeki grafen düzlemler, karbon nanotüpler tipine bağlı olarak elektriksel olarak iletken karbon tüpler (iletkenlikler 1000 S cm⁻¹ kadar yüksek) üretir (Frackowiak, 2007). Düzenli bir dizi veya gevşek bir şekilde dolaşık bir karbon nanotüpler tabakası, yüksek iyonik iletkenliğe yol açan yüksek yüzey erişilebilirliğine sahiptir (Hu ve diğ, 2009). Karbon nanotüpler olağanüstü çekme mukavemeti, iyi elektriksel özellikler ve verimli termal iletkenlikleri nedeni ile süperiletkenler, ilaç dağıtım cihazları, katalizörler, şeffaf elektrotlar, foto dedektörler, enerji depolama, güneş pilleri gibi uygulamalarda kullanmak için çok yüksek bir potansiyele sahiptir (Yu ve diğ, 2013). Aktif karbon ve karbon nanotüplerde enerji depolanması Şekil 1.8'de verilmiştir.


Şekil 1.9: Aktif karbon ve karbon nanotüplerde enerji depolanması (Simon ve Gogotsi, 2008).

Karbon nanotüpler sunduğu elektriksel özellikleri nedeni ile süperkapasitörler için iyi bir elektrot malzemesidir.

1.3.6 Elektrolitler

Elektrolitler tüm enerji depolama uygulamalarının performansında önemli bir rol oynar. Elektrolitler, iyonların elektrot yüzeyine erişilebilirliği üzerinde kritik etkiler gösterirler. Elektrolit-elektrot etkileşimleri ve elektrolitin iyon iletkenliği iç direnci etkileyen unsurlardandır. Farklı hücre çalışma sıcaklıklarında zayıf elektrolit stabilitesi ve özellikle yüksek hızlar için zayıf kimyasal stabilite, bir enerji depolama uygulaması içindeki dirençleri daha da artırabilir ve döngü ömrünü kısaltabilir.

Yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık sergileyen elektrolitler, performans özelliklerini bozmadan daha büyük potansiyel pencerelerin gerçekleşmesini sağlayabilir. Enerji depolama uygulamalarında güvenli çalışmasını sağlamak için elektrolit malzemelerin düşük uçuculuğa, düşük yanıcılığa ve düşük korozyon potansiyeline sahip olması gerekir. Elektrolit seçerken değişen seviyelerde iyonik iletkenlik, voltaj kararlılığı, boyut ve reaksiyon göz önünde bulundurulmalıdır. Katı polimer elektrolitler, diğer olası faydaların yanı sıra azaltılmış sızıntı endişeleri ve daha büyük potansiyel penceresi sunmaları nedeniyle giderek daha fazla öne çıkmaktadır.

Süperkapasitörlerde kullanılan malzemelerin belirli çalışma gerilimleri vardır. Daha yüksek seviyelerdeki gerilimlerde hücrelerin içindeki malzemeler parçalanır. Bu nedenle şarj ve deşarjda gerilim seviyesi belirli bir aralıkta tutulmalıdır. Sulu, susuz ve organik elektrolitler, enerji depolarında en çok kullanılan elektrolitlerdir.

1.3.6.1 Sulu elektrolitler

Sulu elektrolitler, düşük maliyet ve bulunabilirlik nedeniyle sıklıkla kullanılır. Sulu elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik, hareketlilik ve düşük tehlike seviyesi gibi nedenlerle daha çok süperkapasitörlerin geliştirme aşamalarında tercih edilir. Ayrıca sulu elektrolitler açık ortamlarda kullanılabilir ve organik elektrolitler gibi susuz ortamlar gerektirmez.

Potasyum hidroksit, potasyum klorür ve sülfürik asit en yaygın kullanılan sulu elektrolitler arasındandır. Baz, tuz ve asit elektrolit yelpazesi, çeşitli elektrot malzemeleri bakımında çeşitlilik sağlar. Örneğin KCl, kolay kullanım özelliklerine sahip, güvenli, iyonik olarak iletken, nötr bir tuzdur. KCl elektroliti ile akım toplayıcı olarak camsı karbon plakalar iyi çalışır ve elektrik yüklerini güvenli bir şekilde iletilebilir. Bununla birlikte, klorür iyonları metallerle tepkimeye girer. Bu nedenle, akım toplayıcı için paslanmaz çelik, nikel ve alüminyum gibi düşük maliyetli metal folyolar bu elektrolit ile kullanılamaz.

Sulu elektrolitlerin dezavantajları, hücre performansını ve stabilitesini etkileyen korozyon ve düşük voltaj penceresi sorunlarının olmasıdır. Bir sistemdeki asidik veya bazik pH koşulları, toplayıcıların ve paketleme malzemelerinin korozyona uğramasına neden olabilir. Aşındırıcı reaksiyonlar sistem performansını düşürür ve çevrim ömürlerini azaltır. Ayrıca, sulu elektrolitler, suyun zayıf voltaj kararlılığı nedeniyle düşük hücre potansiyelinde (yaklaşık 0 V) hidrojen oluşumuna ve yüksek potansiyel aralığında (yaklaşık 1,2 V) oksijen oluşumuna neden olan suda ayrışma sergiler. Parçalanan hücreler fiziksel güvenliği tehdit eder ve döngü ömrünü azaltır. Sulu elektrolit sistemlerinde kopmayı önlemek için önlemler alınmalıdır.

Sonuç olarak, çoğu sulu sistem için potansiyel penceresi yaklaşık 1 V ile sınırlıdır. Sulu elektrolitlerin düşük voltaj stabilitesi, enerji depolama uygulamalarında mümkün olan enerji ve güç yoğunluğunu büyük ölçüde kısıtlar.

1.3.6.2 Organik elektrolitler

Organik elektrolitler, 2,2 ila 2,7 V aralığında potansiyel çalışma pencereleri nedeniyle ticari süperkapasitör üretiminde en çok kullanılan elektrolit türüdür. Bu tür elektrolitlerin orta düzeyde iyon iletimi, ticari olarak üretilen tüm süperkapasitörlerde kullanılmasında bir diğer tercih sebebidir.

Çoğu cihaz asetonitril kullanırken, diğerleri propilen karbonat solventleri kullanır. Organik elektrolitlerin kullanıldığı süperkapasitörlerin yoğun çalışma dönemlerinde, sistem dinamik olarak kontrol edildiği için hücre gerilimi geçici olarak 3,5 V'a kadar çıkarılabilir (Kötz, 2000). Daha yüksek voltaj penceresi, tüketici ve endüstriyel pazarlar tarafından talep edilen daha büyük enerji ve güç yoğunlukları anlamına gelir. Daha büyük süperkapasitör modülleri gerçekleştirilebilmesi nedeniyle birçok faydaları ortaya çıkar. Modül boyutu gereksinimlerini karşılamak için daha az bileşen gerekir. Daha az hücre dengeleme ve bağlantı bileşeni gerekir ve tek tek hücrelerin birleştirilmesinden dolayı daha az parazitik direnç ortaya çıkar.

Asetonitril mevcut çözücü standardıdır ve tetraetilamonyum tetrafloroborat tuzunu (Et₄NBF₄, erime noktası >300°C) desteklemek için kullanılır (Goodenough ve diğ, 2007). Bununla birlikte, sürekli kullanımı toksisite ve güvenlik endişelerini beraberinde getirir.

Daha güvenli bir diğer alternatif ise propilen karbonattır, ancak asetonitrile kıyasla yüksek direnç sorunlarına sahiptir. Organik elektrolitlerin direnci sulu sistemlere göre çok daha yüksektir ve bu durum güç ve kapasitif performansları olumsuz etkiler. Diğer taraftan, güç performansındaki azalma, artan potansiyel penceresinin ikinci dereceden etkisi ile dengelenir (Kötz, 2000).

Elektrot malzemesinin gözenek yapısı ve elektrolit iyon etkileşimi süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen unsurlardanlardır. Örnek olarak, süperkapasitörün eşdeğer seri direnci gözenek boyutuyla ilişkilidir. Bu nedenle iyon ve gözenek boyutlarının doğru şekilde eşleşmesi süperkapasitörün performansını etkiler (Okamura, 1999). İyi elektrolit ve gözenek boyutu tasarım seçenekleri, organik elektrolit sistemlerinde görülen daha yüksek dirençleri en aza indirirken kapasitansı optimize etmeye yardımcı olur. Optimize edilmiş sistemlerde bile, organik elektrolitlerin direnci, süperkapasitörlerde kendi kendine deşarj akımına katkıda bulunur. Kendi kendine deşarj, çift katmanlı arayüz boyunca şarj sızıntısından kaynaklanır. Bir elektrolit içindeki su, direnci ve sızıntıyı artırabilir. Sonuç olarak, sızıntı ve korozyonu önlemek için elektrolitlerin saflaştırılması gereklidir. Çift katmanlı bir süperkapasitörde elektrot-elektrolit arayüzü boyunca oluşan sızıntı, süperkapasitörlerin uzun enerji depolama süresini engeller (Ricketts, 2000).

1.3.6.3 İyonik sıvılar (IL)

İyonik sıvılar, organik çözücü güvenlik sorunlarını ortadan kaldırır ve süperkapasitörlerde elektrolitlerin temel parametrelerini iyileştirir. Bu tür elektrolitler, ortam sıcaklıklarında viskoz erimiş tuzlar (jeller) olarak bulunur ve solventlerde ağır konsantrasyonlara veya solventlerin tamamen çıkarılmasına izin verir. Düşük buhar basıncı (kopma riskleri), düşük yanıcılık ve düşük toksisite, sağlık risklerini düşük tutar. IL'lerin yüksek kimyasal stabilitesi, 5 V'a kadar yüksek voltaj pencerelerinde çalışmaya izin verir.

En çok çalışılan iyonik sıvı olan EtMeIm+BF₄ imidazolyum tuzu dışında, iyonik sıvıların en büyük dezavantajı sulu ve asetonitril bazlı sistemlerde oda sıcaklığında düşük iletkenlikleridir (Lewandowski, 2010).

İyonik sıvılar elektrolitleri, yüksek sıcaklığa sahip ortamlarda çalışma fırsatı yaratan yüksek termal stabiliteye sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda, iyonik sıvıların performansını sınırlayan düşük iletkenlik, artan iyon hareketliliği (kinetik enerji) ile aşılır, bu da daha yüksek iletkenlik, daha büyük cihaz gücü ve daha iyi tepki süresi sağlar (Lewandowski ve Galinski, 2007). Bununla birlikte, yüksek ısı, iyon stabilitesi için potansiyel pencereyi azaltır ve bu, güç ve enerji yoğunluğunu olumsuz etkiler. İyonik sıvıların düşük iletkenliğinin üstesinden gelmenin bir başka yolu, iletkenliği optimize etmek için propilen karbonat ve asetonitril gibi organik elektrolitlerin artan iletkenliği ve gücü ile iyonik sıvıların yüksek potansiyel pencerelerini dengelemektir. Bu tür kombinasyonların kullanılması güvenlik sorunlarını önleyebilir, toksisiteyi azaltabilir ve yeterli güç performansını koruyan yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir cihazla sonuçlanabilir (Lewandowski, 2010).

1.3.6.4 Katı hal polimer elektrolitleri

Jel ve katı polimer elektrolitler, bir süperkapasitördeki bileşen sayısını azaltmak ve bir polimer matrisinin sunduğu daha yüksek stabilite sayesinde potansiyel pencereyi artırmak için elektrolit ve ayırıcının işlevini tek bir bileşende birleştirmeyi amaçlar. Bir jel elektrolit, sıvı bir elektroliti, bir mikro gözenekli polimer matrisine dahil eder. Yapıdaki kılcal kuvvetler yoluyla, katı bir polimer film oluşturur. Bu tür elektrolitlerin kullanıldığı uygulamalarda seçilen ayırıcı, istenen elektrolitte çözünmez olmalı ve yeterli iyonik iletkenlik sağlamalıdır. PTFE, PVA, PVdF ve selüloz asetat gibi polar olmayan sert polimerler, jel elektrolitleri olarak kullanıldıklarında iyi bir iyon iletkenliği sunar (Arora ve Zhang, 2004). Bir PVdF matrisinde jel elektrolit olarak kullanılan aynı imidazolyum tuzunun iyonik iletkenliği 5 mS cm⁻¹ dir (Pandey ve diğ, 2010).

Modern elektrolitler, yüksek potansiyel pencerelerde çalışmak için daha fazla kararlılığa ve iyon hareketliliğine ihtiyaç duyar. Jel elektrolitler, süperkapasitörlerin gereksinimlerine bağlı olarak sulu, organik ve iyonik sıvıların dahil edilmesine izin verir. Ayırıcılar, yapılandırılmış kanallar sağlamaya yardımcı olmak ve elektrotlar arasında kısa devreleri önlemek için elektrolit ile kullanılır. Katı elektrolit katmanlarının varlığı, güçlü kapsülleme teknolojilerine olan ihtiyacın azalmasına neden olur. İki yapıyı birleştirmek için, polimerizasyon sırasında elektrolit polimer matrisi içinde tutulur. Bunun sonucunda katı, ince, esnek bir elektrolit ortaya çıkar. Jel elektrolitler, basitleştirilmiş formları ve ikili işlevleri nedeniyle üretim ve montaj avantajlarına sahiptir.

Jel polimerler, sıvı elektrolitlerden biraz daha düşük iletkenlik sunar, ancak iyon taşıma mekanizmalarının etkinliğini ve döngü ömrünü artıran yapısal iyileştirme sağlarlar (Staiti ve Lufrano, 2010; Kalpana ve diğ, 2006). Polivinil alkol (PVA) sulu elektrolitleri yakalamada iyi sonuçlar verdiği gösterilmiştir (Meng ve diğ, 2010; Yoo ve diğ, 2011).

PVdF ayrıca iyon taşınması için yapı sağlar ve oldukça iletken kanallar sağlama yeteneğine sahiptir. İyonların gözenekli elektrotların derinliklerine nüfuz etmesi sınırlıdır ve daha kalın elektrotlar için performansta doygunluk meydana gelir.

Polietilen oksit (PEO) ve polipropilen oksitten (PPO) yapılan katı polimer elektrolitler, geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında güçlü termal iletkenlikleri ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle öne çıkar. (Arora ve Zhang. 2004; Pandey ve diğ, 2010). Bununla birlikte, PEO ve PPO katı hal polimer elektrolitlerinin düşük oda sıcaklığında sergilediği iyonik iletkenlikler, başarılı süperkapasitör uygulamaları için bir engeldir. İletkenliği artırmak için bir jel elektrolitine PEO eklendiğinde, PEO ve PPO'nun aslında jel elektrolitler için PVA ve PVDF'ye kıyasla polimer omurgasındaki oksijen atomları iyon hareketliliğini sınırladığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır (Pandey ve diğ, 2010).

İncelenmekte olan bir başka alternatif katı hal elektroliti, heteropoli asit (HPA) elektrolitleri gibi katı hal proton iletkenlerinin kullanılmasıdır. En yaygın iki HPA, $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiWA) ve $H_3PW_{12}O_{40}$ 'tır (PWA) (Lian ve Li, 2009). HPA malzemeleri, oda sıcaklığında yüksek proton iletkenliğine sahiptir (saf SiWA'nın katı hali = 27 mS cm⁻¹). Katı hal proton iletkenleriyle ilgili geleneksel sorun, ayırıcı oluşturmayı zorlaştıran zayıf film yapma özellikleridir.

1.3.7 Ayırıcı malzemeler

Ayırıcılar, anot ve katot arasındaki teması ve elektron transferini önleyerek kısa devre oluşumlarını engeller. Ayırıcı, cihazın dayanıklılığını sağlamak ve yüksek karbon partiküllerinin zamanla geçişlerini önlemek için mekanik olarak güçlü olmalıdır. Malzemenin güçlü iyon iletkenliğine ve elektronik yalıtım kapasitesine sahip olması önemlidir. Yüksek iyonik iletkenlik, yüksek gözenekli yapı ve düşük kıvrımlılık ile sağlanır (Kötz, 2000). Ayırıcılar yeterli ıslanabilirlik gösterdiğinde, iyon akışına karşı dirençler ve bir elektrotla arayüzey teması direnci de geliştirilebilir (Arora ve Zhang, 2004). Ayırıcı film, mekanik stabiliteyi korurken ince olmalıdır. Ayırıcılar, elektrolitlerden ve elektrot bozulmasının yan ürünlerinden kaynaklanan korozyona karşı kimyasal olarak dirençli olmalıdır. Ayırıcıların kısa devreyi ortadan kaldırmak için aktif maddelerin geçişini önlemesi de çok önemlidir.

Ortam sıcaklıklarına yakın çalışan piller ve süperkapasitörlerde genellikle selüloz kâğıt, polimer ve cam yünü gibi malzemeler kullanır. Bununla birlikte, ticari ayırıcılar elektrolit seçimine ve çalışma sıcaklığına göre değişir. Süperkapasitörler, pil sistemlerinde kullanılan birçok yaygın elektroliti kullanan gelişmekte olan bir pazara sahiptir. Bu nedenle separatör seçimleri, piller için yapılan seçimlere çok yakındır. Organik elektrolitlerin kullanıldığı durumlarda selüloz kâğıt ayırıcılar kullanırken, sulu cihazlarda geleneksel olarak cam, mika ve seramik ayırıcılar kullanır (Schneuwly ve Gallay, 2000). Bununla birlikte, kâğıt bazlı ayırıcılar, yüksek sıcaklıktaki çalışma ortamlarında zayıf mekanik mukavemet gibi dezavantajlar sergilemektedir.

Poliolefin bazlı mikro gözenekli ayırıcılar yüksek gözeneklilik, düşük maliyet, esneklik, korozyon direnci ve iyileştirilmiş mekanik dayanıklılık nedeniyle cam ve selüloz lifleri gibi doğal malzemelerin yerine kullanılmaya başlamıştır.

Ayırıcı yapılar dört ana kategoriye ayrılır: mikro gözenekli filmler, dokunmamış kumaşlar, jel polimerler ve katı polimerler.

Mikro gözenekli filmler küçük gözenekler (5 ila 10 nm çapında) içerir ve genellikle düşük sıcaklık uygulamaları için kullanılır. Pamuk, polyester, cam, poliolefinler (PP ve PE), PTFE ve PVC gibi dokunmamış elyaflardan yapılırlar. Mikro gözenekli ayırıcılar, genellikle organik elektrolitlerle ve asidik sistemlerde kullanılır.

Dokunmamış kumaşlar, elyaf keçeleri olarak üretilir ve sürtünme kuvvetleri yoluyla bağlanır. Tutarlı ağırlık, kalınlık ve bozunma direnci sergilerler ancak yetersiz gözenek düzeni gösterirler ve 25 µm'den daha ince hale getirilmesi zordur. Dokunmamış kumaşlar genellikle selüloz, PTFE, PVC, PVDF veya poliolefinlerin bir kombinasyonundan yapılır ve alkalin sistemlerde tercih edilir (Arora ve Zhang. 2004).

1.3.8 Akım toplayıcılar

Akım toplayıcılar, süperkapasitörlerde aktif kapasitif malzeme içinde depolanan elektrik yüklerini toplamak ve yaymak için kullanılır. Akım toplayıcı kullanılmaması durumunda elektrik yüklerinin bir elektrotun aktif malzemesi boyunca homojen olarak iletilmesi çok zordur ve bu süperkapasitör malzemesinin performans özelliklerini bozabilecek büyük miktarda dirence neden olur. Şarj akımını etkili bir şekilde taşımak ve yeterli güce sahip bir sistem sağlamak için verimli kontaklara ve katkı maddelerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla yüksek elektrik iletkenliğine sahip metal ve metal alaşımları kullanılır. Alüminyum, demir, bakır ve çelik ince filmler akım toplayıcı için tercih edilen metallerdir. Yumuşak bir elektrot söz konusu olduğunda, malzeme metal bir tel örgüye preslenebilir. Aktif malzemenin tabaka direnci, bir elektrot filminin uzunluğu gibi değişkenler uzun mesafelerde etkili iletimi önler. Sonuç olarak, akım iletimi aktif malzemenin kalınlığı boyunca uygulanır ve daha sonra düşük dirençli bir lehim bağlantısı yoluyla daha büyük bir dış uç plaka toplayıcıya geçer. Metal toplayıcı film, iletken toplayıcıya elektron taşıma mesafesini en aza indirmek için aktif elektrot malzemesini destekler.

Uzun çevrim süresi boyunca, elektrot ve metal toplayıcı arasındaki bağlantı, elektrot malzemesinin elektrolitte büzülmesi ve kaybolması nedeniyle bozulabilir. Bu kayıplar,

cihazın kapasitansının ve çevrim ömrünün düşmesi anlamına gelir ve bağlantıları iyileştirmek ve dirençleri azaltmak için başka tekniklerin kullanılması için daha fazla neden sunar. Sistem genelinde bir diğer önemli endişe, ısının malzemeden verimli bir şekilde taşınmasıdır. Termal olarak iletken metallerin kullanılması, ısının uç plakaya taşınmasına yardımcı olarak pasif soğutma için ısı emicilerle daha iyi entegrasyon sağlar. Alüminyum folyolar, termal iletimi, düşük maliyeti, yüksek işlenebilirliği ve iyi iletkenliği nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir.

Çoğu durumda, elektrot malzemeleri veya macunları, elektrotun kurutulması ve tavlanmasıyla oluşturulan iyi bir moleküler temas sağlamak için doğrudan toplayıcı malzeme üzerine büyütülür veya biriktirilir. Sprey kaplama, damla kaplama, döndürme kaplaması, elektrot pastasının uygulanması bu tür uygulamalara örnek olarak gösterilebilir (Wu ve diğ. 2009). Direnci daha da azaltmak için, bileşenler arasında iyileştirilmiş arayüz teması sergileyen oldukça iletken bir kaplama uygulanabilir. Düşük dirençli bağlantılar olmadan, iyi bir malzemenin elektrot performansı kaybolabilir.

İyi bir temas oluşturmak için yaygın olarak kullanılan diğer bir teknik, aktif malzemenin yüzey pürüzlülüğüne uyum sağlayan gümüş pastanın kullanılmasıdır. Altın ve kurşun ince filmlerin, grafenin arayüz entegrasyonunu (elektriksel ve mekanik olarak) önemli ölçüde arttırdığı ve daha yüksek cihaz performansı sağladığı gösterilmiştir. Güçlü akım toplama, şarjın verimli hareketine izin verir ve 30 A g⁻¹ kadar yüksek akım yoğunluğuna (düşük akım kapasitansının %70'ini koruyarak) ve 40 Wh kg⁻¹ ve 40 kW kg⁻¹ performansa izin verir (Ku ve diğ, 2010). Toplayıcı metaller ve iletken macunlar, bir cihaz içinde ihmal edilemez bir ağırlığa neden olur. Ölü ağırlık, elektrot malzemeleri tasarlanırken göz ardı edilemeyecek önemli bir faktördür. Bir hücredeki kapasitif olmayan herhangi bir ağırlık, cihazın performansını düşürür. Sonuç olarak, minimum macun katkı maddesi için hücre tasarımı optimizasyonu yapılmalı ve toplayıcı metaller ince ve hafif olmalıdır.

1.4 Literatür taraması

Elektrot malzemesinin ne kadar enerjiyi depolayabileceğinin bilinmesi açısından malzemenin hacimsel kapasitans verisine ihtiyaç duyulur. Gelişmiş parametre değerlerine sahip malzemelerin keşfi için elektrot malzemesi konusunda birçok araştırmacı tarafından önemli çalıştırmalar gerçekleştirilmiştir. Xie ve arkadaşları başlangıç malzemesi olarak mısır samanı kullanmış ve yeni bir aktif karbon-grafen kompoziti elde etmişleridir. Nitrojen katkılama amacıyla soya proteini kullanılarak nihai malzemenin kapasitif performansı, karbon malzemenin iletkenliğini ve ıslanabilirliğini arttırılmıştır. Yapılan çalışmada saf aktif karbon (AC), nitrojen aktivasyonlu aktif karbon (N-AC) ve nitrojen aktivasyonlu aktif karbon-grafen (N-AC/GR1, N-AC/GR3, N-AC/GR5) kompozitleri kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilmiştir. N-AC/GR1 numunesinin 1412,9 m² g⁻¹ yüzey alanı ve 6 M KOH ve 20 A g⁻¹'de yapılan çalışmada sırası ile 321,1 F g⁻¹ ve 213 F cm⁻³ gravimetrik kapasitans ve hacimsel kapasitans ile en yüksek sonuçlara ulaşıldığı bildirilmiştir (Xie ve diğ, 2016).

Yağı alınmış soya fasulyesinin öncül malzeme olarak kullanıldığı başka bir çalışmada, malzeme 200 °C'de hidrotermal işleme tabi tutuldu ve devamında 600-800 °C'de KOH ile kimyasal aktivasyona yöntemi kullanılarak aktifleştirildi. Üretilen mikro gözenekli aktif karbon elektrotlar, 1M H₂SO₄ ve 1 M Li₂SO₄ sulu elektrolitlerle test edildi. Süperkapasitör elektrotlarından sırası ile 260 F g⁻¹ ve 210 F cm⁻³ gravimetrik kapasitans ve hacimsel kapasitans değerlerine ulaşıldı. Li₂SO₄ ile 176 F g⁻¹ ve 102 F cm⁻³ gravimetrik kapasitans ve hacimsel kapasitans değerleri elde edildi. Li₂SO₄ elektrolitinde ilginç bir şekilde 1,7 V'a kadar gerilim artışı sağlandığı için H₂SO₄ (1,1 V)'te kıyasla n ~ 2 kW kg⁻¹ gibi yüksek bir güç yoğunluğunda ~12 Wh kg⁻¹ ile %50 daha fazla enerji depoladığı ortaya konmuştur (Ferrero ve diğ, 2015).

Li ve arkadaşlarının çalışmasında başlangıç malzemesi olarak oksijen ve azot içeren tavuk yumurtası zarı kullanıldı. Karbonize yumurta kabuğu zarı (CESM), üç boyutlu iç içe geçmiş karbon film liflerinden oluşan ağırlıkça %10 oksijen ve ağırlıkça %8 nitrojen içeren makro gözenekli bir karbondur. Çalışma ile elde edilen aktif karbonun analiz edilmesi ile malzemenin 221 m² g⁻¹ yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Malzemenin bazik ve asidik (KOH, H₂SO₄) elektrolitler ile gerçekleştirilen üç elektrotlu süperkapasitör ölçümlerinde KOH elektrolit için 297 F g⁻¹ ve H₂SO₄ elektrolit için 284 F g⁻¹ kapatitans değerine ulaşıldığı ve 10000 döngüden sonra %97 kapasite tutma oranına sahip olduğu bildirilmiştir (Li ve diğ, 2012).

Bir başka çalışmada muz kabukları kalıplanarak kurutulmuş ve 1x2 cm ebatlarına küçültülerek 500, 600, 700 ve 800 °C farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiş, devamında 800 °C aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Diğer bazı numuneler ise 600 °C karbonize edilerek 800, 850 ve 900 °C'de aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar

sonucunda 500 °C karbonize ve 800 °C'de aktivasyonu gerçekleştirilen C500 örneğinin 581 m² g⁻¹ yüzey alanı, 68 F g⁻¹ kapasitans, 0,75 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 31 W kg⁻¹ güç yoğunluğu ile en yüksek değerlere sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Taer ve diğ, 2017).

Başka bir çalışmada muz kabuklarından nitrojen aktivasyonlu aktif karbon köpük malzeme sentezlenerek süperkapasitör elektrotu olarak kullanılmıştır. Analizler sonucunda nitrojen aktivasyonlu karbon köpük malzemenin 1357,6 m² g⁻¹ yüzey alanına, 5 mV s⁻¹ tarama hızında 185,8 F g⁻¹ spesifik kapasitans değerine ulaşıldığı, 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 6 M KOH sulu çözeltide 210,6 F g⁻¹ spesifik kapasitans değerine kadar ulaşan sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir (Liu ve diğ, 2016).

Muz kabuğunun öncül olarak kullanıldığı bir diğer çalışmada muz kabukları ZnCl₂ ve FeCl₃ ajanlar kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun gerçekleştirilen analizler sonucunda 1928 m² g⁻¹'a kadar geniş yüzey alanı sağladığı, 2M KOH çözelti ve iki elektrotlu süperkapasitör uygulamasında 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 227 F g⁻¹, 10 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 155,5 F g⁻¹ kapasite değerini koruduğu, 5000 döngüde yaklaşık %97 mükemmel kapasite tutma oranı elde edildiği bildirilmiştir (Tripathy ve diğ, 2021).

Kaushal ve arkadaşlarının muz kabuğunun başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı çalışmasında, katkısız ve SnO₂ aktivasyonlu biyokarbon kompozit malzeme kimyasal aktivasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen biyokarbon malzemelerin 1 M H₂SO₄ elektrolit kullanılarak elektrokimyasal analizlerinin gerçekleştirilmesi sonucunda 0,15 A g⁻¹ akım yoğunluğu ve 10 mV s⁻¹ tarama hızında 476 F g⁻¹ spesifik kapasitans değeri elde edildiği, 3500 döngü sonunda bu değerin %76'sını koruduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu kapasitans değeri daha önce benzer çalışmalarda bildirilen değerin yaklaşık %47 daha fazladır (Kaushal ve diğ, 2018).

Çizelge 1.3'te farklı bitkisel materyaller kullanılarak elde edilen, detayları verilen çalışmaları ve başka çalışmaları kapsayan aktif karbonun elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 1.3: Farklı bitki atıklarından elde edilen aktif karbonun elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri

Sıra No	Öncü Malzeme	Aktif Edici Aktivasyon Isısı °C	BET yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	Kapasitans (Fg ⁻¹)	Enerji Yoğunluğu Whkg ⁻¹ Akım Yoğunluğu Ag ⁻¹	Kapasite Tutma % Döngü sayısı	Referans
1	Atık Kahve Çekirdekleri	ZnCl ₂ 900	1019	368*	20 5		(Rufford ve diğ, 2008)
2	Ayçekirdeği Kabuğu	KOH 800	1235	144*	4.8 10		(Li ve diğ, 2011)
3	Şeker Kamışı Küspesi	ZnCl ₂ 900	1788	300**	10 0,05-50	83 5000 döngü	(Rufford ve diğ, 2010)
4	Kahve Çekirdeği Kabukları	ZnCl ₂ 900	842	158**	10 1		(Jisha ve diğ, 2009)
5	Hint Leylağı Yaprakları		1230	400*	55 0,5		(Biswal ve diğ, 2013)
6	Mısır Taneleri		3420	257**	10		(Balathanigaimani ve diğ, 2008)
7	Sorgum Özü	NaOH	35	320**			(Xia ve diğ, 2013)
8	Pamuk Sapı	H ₃ PO ₄ 800	1481	114	2	95,3 500 döngü	(Chen ve diğ, 2013)
9	Pirinç Kabuğu	ZnCl ₂	1442	243**			(He ve diğ, 2013)
10	Geri Dönüştürülmüş Kağıt	КОН	416	180**	2	97 2300 döngü	(Kalpana ve diğ, 2009)
11	Hindistan Cevizi Kabuğu	Steam 800	1532	228**	38,5 5	93% 2000 döngü	(Mi ve diğ, 2012)
12	Antep Fıstığı Kabukları	KOH/CO ₂ 780	2145	122**		77 200 döngü	(Hu ve diğ, 2007)
13	Atık Çay Yaprakları	КОН	2841	350**	1	92% 2000 döngü	(Peng ve diğ, 2013)
14	Su Sümbülü	КОН	1010	179.6**		94% 1000 döngü	(Kurniawan ve diğ, 2015)
15	Su Sümbülü	ZnCl ₂	579,94	472**	9,5		(Senthilkumar ve diğ, 2013)
16	Su Sümbülü	КОН 800	1308	273**	7,24 1	75 10000 döngü	(Wu ve diğ, 2016)
17	Çin Marulu Yaprakları	КОН	3400	273**		93,1% 1600 döngü	(Wang ve diğ, 2012)
18	Tütün Sapı	КОН	3326,7	190*			(Xia ve diğ, 2012)
19	Tütün Çubukları	KOH 800		286,6**	31,3		(Zhao ve diğ, 2016)
20	Kenevir Sak Lifi	KOH 800	2287	106*	19 10		(Wang ve diğ, 2013)

21	Argan Tohumu Kabuğu	КОН	2100	335**	1	93% 1000 döngü	(Elmouwahidi ve diğ, 2012)
22	Brüksel Lahanası	КОН 800	2410	255**	0,5	99,5 5000 döngü	(Li ve diğ, 2016)
23	Soya fasulyesi	KOH 600-800	2100	260	12	90-95 10000 döngü	(Ferrero ve diğ, 2015)
24	Muz Lifleri	ZnCl ₂ 800	1097	74**	0,5	88 500 cyc döngü	(Subramanian ve diğ, 2007)
25	Muz Kabuğu	SnO ₂ 500		476	0,15	76,6 3500 döngü	(Kaushal ve diğ, 2018)
26	Muz kabuğu	ZnCl ₂ - FeCl ₃	1928	227	7 1	97 5000 döngü	(Tripathy ve diğ, 2021)
27	Muz kabuğu	900	1357,6	210,6	0,5	100 5000 döngü	(Liu ve diğ, 2016).
28	Muz kabuğu	800	581	68	0,75		(Taer ve diğ, 2017)
29	Muz kabuğu	Saf 800	6	68	0,2	74 10000 döngü	Bu çalışma

*İki elektrotlu hücre, **Üç elektrotlu Hücre

1.5. Tezin Amacı

Bu çalışmada muz kabuğundan katkısız aktif karbon ve farklı aktivatörlerle aktifleştirilmiş aktif karbon elde edilerek süperkapasitör performansları araştırılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmaların yetersiz olması, enerji depolama uygulamalarının düşük maliyetli ve bol bulunan kaynaklardan gerçekleştirilmesi amacı ile biyokütle kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Bu kapsamda yapılan bu tez çalışmasının amaçların sıralanacak olursa;

- 1- Muz kabuğundan saf ve NaCl, Tiyoüre, Na₂SO₄ aktivatörleri ile kimyasal yöntem kullanılarak aktif karbon elde edilmesi, literatürde muz kabuğunun bu aktivatörlerle aktivasyon işlemine rastlanmamıştır.
- 2- Elde edilen aktif karbonların X-ışını kırınım (XRD), Raman Spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), elementel analiz, yüzey alanı ölçümü (BET) ve enerji dağılım X-ışını spekrometresi (EDX) ile yapısal karakterizasyonlarının belirlenmesi,
- 3- Sentezlenen aktif karbonun döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi ile elektrokimyasal karakterizasyonunun belirlenmesi,

- 4- Çalışmada elde edilen sonuçların yeni çalışmalara temel oluşturabileceği için süperkapasitör amaçlı malzeme çalışmalarının bilgi birikimine katkı sağlaması,
- 5- Ülkemizin enerji depolama çalışmalarının gelişmelere katkı sağlayacağı düşülmektedir.



2. MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEMLER

2.1 Saf ve Aktivasyonlu (Tiyoüre, Na2SO4, NaCl) Muz Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesi

Bu çalışmada Mersin'in Anamur ilçesinde yetiştirilen yerli kısa cins muz kabukları kullanılmıştır. Muz kabukları oda sıcaklığında uzun süreli kurtularak havanda öğütüldü. Elde edilen öğütülmüş muz kabuğu tozlarına aşağıdaki işlemler uygulanarak aktivasyon işlemi gerçekleştirildi.

2.1.1 Aktif karbon malzemelerinin hazırlanması

2.1.1.1 Saf muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (I)

Toz haldeki muz kabuğu (2 g) 800 °C'de (2 °C/dk) 3 saat karbonize edildi.

2.1.1.2 NaCl aktivasyonlu muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (II)

NaCl (10 g) saf su içinde çözüldü ve toz haldeki muz kabuğu (2 g) eklenerek manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etüvde kurutuldu (100 °C). Elde edilen malzeme havanda toz haline getirilerek 800 C'de (2 °C/dk) 3 saat aktivasyon gerçekleştirildi. Aktif karbon malzeme saf su ile yıkanarak NaCl'nin uzaklaştırılması sağlandı. Malzemeden klorun uzaklaştırıldığını tespit etmek için gümüş nitrat çözeltisi (AgNO₃) ile klor testi yapıldı. Yıkanmış karbonize malzeme etüvde kurutuldu (100 °C) 300 mg karbonize malzeme elde edildi.

2.1.1.3 Na₂SO₄ aktivasyonlu muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (III)

Na₂SO₄ (muz kabuğuna göre kütlece %25 oranında) saf su içinde çözüldü ve toz haldeki muz kabuğu (1,5 g) eklenerek manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etüvde kurutuldu (100 °C). Elde edilen malzeme havanda toz haline getirilerek 800 °C'de (2 °C/dk) 3 saat aktifleştirildi. Sentezlenen aktif karbon saf su ile yıkanarak NaCl'nin uzaklaştırılması sağlandı ve daha sonra yıkanmış karbonize malzeme etüvde kurutuldu (100 °C). Sentez sonucunda 200 mg karbonize malzeme elde edildi.

2.1.1.4 Tiyoüre aktivasyonlu muz kabuğundan elde edilen aktif karbon (IV)

NaCl (10 g) ve tiyoüre (2 g) saf su içinde çözüldü ve toz haldeki muz kabuğu (2 g) eklenerek manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etüvde kurutuldu (100 °C). Elde edilen malzeme havanda toz haline getirilerek 800 °C'de (2 °C/dk) 3 saat aktifleştirme

işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen aktif karbon saf su ile yıkanarak NaCl'nin uzaklaştırılması sağlandı ve daha sonra yıkanmış karbonize malzeme etüvde kurutuldu (100 °C). 480 mg karbonize malzeme elde edildi.

2.2 Yapısal Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Analizler

Bu tez kapsamında, yerli muz kabuklarından sentezi gerçekleştirilen saf muz kabuğu (I), NaCl aktivasyonlu muz kabuğu (II), Na₂SO₄ aktivasyonlu muz kabuğu (III) ve tiyoüre aktivasyonlu muz kabuğu (IV) malzemelerin yapıları X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), enerji dağılım ışını spektrometresi (EDX), yüzey alanı ölçümü (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ve Raman spektroskopik yöntemleri ile yapısal karakterizasyonu incelenmiştir.

Malzemelerin elektrokimyasal analizleri döngüsel voltametri analizi (CV), galvanostatik şarj-deşarj ölçümü (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Yapısal analizlerden XRD analizi Rigaku Rint 2000 X-ışını Difraktometresi kullanılarak 2°-80/dk arasında, 2°/dk tarama hızı gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi için Perkin Elmer Spectrum One kullanılmıştır. EDX ve SEM analizi için Leo EVO-40 VPX taramalı elektron mikroskobu kullanılmış, BET analizi için Micromeritics-TriStar II Plus cihazı ile yapılmış ve Raman spektroskopisi için WITech alpha 300R Mikro Raman Spektrometresi kullanılmıştır. Elementel analiz için LECO CHNS-932 analizör kullanılmıştır.

2.3 Elektrot Malzemelerinin Hazırlanması

(I), (II), (III) ve (IV) nolu karbon malzemeler kullanılarak süperkapasitör elektrot malzemeleri üretildi. Süperkapasitör hücreleri için kullanılan aktif malzeme, süper karbon ve Poliviniliden Florür (80:10:10) NMP çözücüsü içinde karıştırıldı. Elde edilen jel formundaki karışım süngerimsi nikel üzerine kaplandı ve vakumlu etüvde 110 °C'de 24 saat kurutuldu. Üretilen elektrotların elektrokimyasal analizlerinin ölçümünde elektrolit olarak 6 M KOH kullanıldı. Cihazın kapasitans performansının ölçümleri CR2032 batarya haznesi kullanılarak yapıldı. Üretilen cihazların CV ölçümleri, 0-1,2 V voltaj aralığında 5-200 mV (5,10, 20, 50, 100, 150, 200) tarama hızlarında ölçüldü. GCD analizleri ise 0-1,2 V potansiyel aralığında 0,2, 0,5, 1, 2, 5, ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarında gerçekleştirildi. EIS

analizi 10 mHz – 10 kHz frekans aralığında ölçümlerle gerçekleştirildi. (I) numaralı malzemeden üretilen süperkapasitör elektrolarının toplam 6 mg, (II) numaralı numuneye ait elektrotların 5,4 mg, (III) numaralı malzemenin elektrotlarının 5 mg ve (IV) numaralı malzemenin elektrotlarının toplam 4,8 mg aktif malzeme içerdiği tespit edildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Örneklerin Laboratuvar Sonuçları

3.1.1. X-Işınları analiz sonuçları

Çalışmada muz kabuğundan üretilmiş **I**, **II**, **III** ve **IV** numaralı aktif karbon malzemelere ait XRD analizi grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir. Tüm numuneler için grafen oksitin (001) düzlem yansımasına karşılık olarak yaklaşık $2\theta=12^{\circ}$ 'de (Gul ve diğ, 2021), grafitin (002) ve (100) düzlem yansımasına karşılık yaklaşık $2\theta=22^{\circ}$ ve $2\theta=44^{\circ}$ 'de geniş tepe bölgeleri mevcuttur. Bu tepe oluşumları (**I**) nolu karbon malzemede çok az belirgin olmakla birlikte aktivatörler kullanılarak sentezlenen diğer numunelerde daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Grafikte oluşan pik tepeleri literatür ile uyumlu şekilde tipik amorf karbon mimariye işaret etmektedir (Lv ve diğ, 2012; Subramanian ve diğ, 2007).



Şekil 3.1: (I), (II), (III) ve (IV) nolu karbon malzemelere ait XRD analizi grafiği



Şekil 3.2: a) (I) b) (II) c) (III) ve d) (IV) nolu karbon malzemelerin XRD analizi grafiği

Şekil 3.2 a'da (I) numaralı saf malzemeye ait grafikte $2\theta=28,2^{\circ}, 2\theta=30,3^{\circ}, 2\theta=50,1^{\circ}$ ve $2\theta=66,3^{\circ}$ 'lerde pik oluşumları görülmüştür. Bu pikler muz kabuğunda bulunan potasyumun (K) varlığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Liu, 1986). (I) numaralı karbon malzemenin farklı aktivatörlerle aktivasyonu sonucunda elde edilen (II), (III) ve (IV) numaralı karbon malzemelerin b, c ve d grafiklerinde piklerin bulunmadığı gözlenmiştir. Ancak Şekil 3.2 d de bulunan (IV) numaralı karbon malzemeye ait grafikte $2\theta=26,6^{\circ}$ 'deki pik varlığı malzemede yüksek oranda grafitleşme olduğunu göstermektedir (Fayos, 1999). Tiyoüre ile aktivasyonda karşılaşılan bu durum ilginç olmakla beraber tiyoürenin biyokütleden grafit eldesinde önemli bir rolü olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan diğer aktivatörlerle yüksek oranda amorf karbon yapısının elde edildiği düşünüldüğünde tiyoürenin önemi ortaya çıkmaktadır.

3.1.2. SEM (taramalı elektron mikroskobu) ölçümü

800 °C'de aktivasyonu gerçekleştirilen (I) nolu karbon malzemeye ait SEM görüntüleri Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Görüntülerde numunenin farklı boyutlarda parçacıklı düzensiz bir yapıda olduğu, bazı kısımlarda oyuk benzeri yapıların olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.3: (I) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri

Şekil 3.4'de (**II**) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde malzemenin kısmen parçacıklı yapısı ile daha çok zar türü yapıya sahip olduğu görülmektedir. Zar türü yapının grafitik yapının katmanları arasındaki bağların çözülmesi ile ortaya çıkan grafen olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.4: (II) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri

Şekil 3.5'te (**III**) nolu karbon malzemeye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Numunenin farklı boyutlarda parçacıklı ve oyuklu bir yapı sergilediği görülmektedir.



Şekil 3.5: (III) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri

Şekil 3.6'da (**IV**) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde numunenin farklı boyutlarda parçacıklı, düzensiz ve oyuklu bir yapı sergilediği yer almaktadır. Ayrıca görüntülerde grafen olduğu düşünülen zar türü yapılar da mevcuttur.



Şekil 3.6: (IV) numaralı karbon malzemeye ait SEM görüntüleri

3.1.3 FTIR analizi

Çalışılan malzemelerin yüzeyinde bulunan heteroatom ve fonksiyonel grupların tespiti için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi yapılmıştır. Şekil 3.7'de bu analizlere ait FTIR spektrumları verilmiştir. (I) numaralı malzemenin FTIR spektrumu incelendiğinde 3500-3800 cm⁻¹ bandında görülen soğurma bandındaki tepe noktası, oksijen içerikli -OH fonksiyonel gruplara işaret etmektedir. 2800-3100 cm⁻¹ bandındaki soğurmalar sp³ hibritleşmiş karbon atomu içeren C-H bağının titreşim frekansına karşılık gelir. 1300-

1800 cm⁻¹'de oluşan tepe noktalarının C=C bağ gerilmeleri nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. 800-1200 cm⁻¹ bandında oluşan pikler C-O bağının gerilme titreşimlerinden kaynaklıdır. (**II**), (**III**) ve (**IV**) nolu malzemelerin FTIR spektrumları (**I**) numaralı malzemenin spektrumu ile benzerlik taşımakla beraber soğurma bantları daha yayvan ve pik şiddetleri daha düşüktür. Elde edilen verilerden (**I**), (**II**), (**III**) ve (**IV**) nolu malzemelerin yapıları ile uyumlu FTIR spektrumlar elde edildiği görülmüştür (Kurdekar ve diğ, 2016; Liu ve diğ, 2017).



Şekil 3.7: (I), (II), (III) ve (IV) numaralı malzemelere ait FTIR spektrumu

3.1.4 Elementel Analiz

Bu çalışmada sentezlenen malzemelere ait elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Numunelere ait element analizi incelendiğinde, (**I**) ve (**II**) nolu malzemelerde ağırlıklı olarak karbon (C) elementinin bulunduğu hidrojen (H) ve azotun (N) ise çok daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir. (**III**) ve (**IV**) örneklerinde ise yine ağırlıklı olarak karbon bulunmakla birlikte sülfat ve tiyoüreden kaynaklı kükürt (**S**) elementinin yapıda mevcut olduğu görülmüştür. Ayrıca (**IV**) numunesinde tiyoüreden kaynaklı yüksek miktarda azotun (N) karbon yapıya katıldığı görülmektedir.

Malzeme Kodu	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
I	47,99	1,916	2,090	-
II	70,03	2,276	1,420	-
III	77,46	2,617	1,881	1,120
IV	62,92	2,168	9,303	2,718

Çizelge 3.1: (I), (II), (III) ve (IV) nolu malzemelere ait elementel analiz sonuçları

3.1.5 EDX analizi

Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX) analizi ile incelenen malzeme içindeki atomların ve bu atomların miktarlarının oranlarını tespit etmek için yapılmaktadır. (I) numaralı karbon malzemeye ait EDX analizi ile numune içinde yer alan atomlar ve oranları Şekil 3.8'de verilmiştir. Yapılan incelemede malzeme içinde %39,95 karbon (C), %30,73 potasyum (K) ve %24,19 oksijen (O) varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.8: (I) nolu malzemeye ait EDX analizi grafiği

3.1.6 BET analizi

Çizelge 3.2'de (I), (II), (III) ve (IV) numaralı karbon malzemelere ait BET yüzey alanları ve gözenek boyutları görülmektedir. Çizelgedeki verilere göre (I) numaralı karbon

malzemede gözenek oluşumu gerçekleşmemesinden dolayı 6 m² g⁻¹ BET yüzey alanına sahipken, (**III**) numaralı karbon malzemede aktivasyon ile oluşan gelişmiş gözenekli yapısından dolayı 1071 m²g⁻¹ değeri ile en yüksek BET yüzey alanına sahiptir. Oluşan BET yüzey alanına bağlı olarak gözenek hacmi 0,012-0,41 cm³ g⁻¹ arasında ve gözenek boyutları da 0,012-2,37 nm aralığında değerlere sahiptir. Bu gözenek boyutu mikro gözeneklerin oluşumunu göstermektedir. (**II**) ve (**IV**) numaralı malzemelerin BET yüzey alanları (**I**) numaralı malzemeye göre yüksektir. Yine bu malzemeler incelendiğinde gözenek boyutlarının 0-2 nm aralığında olduğu ve bunun mikro gözenekli yapıya karşılık geldiği anlaşılmaktadır.

Malzeme Kodu	BET Yüzey Alanı (m² g ⁻¹)	V _{mikro} (cm ³ g ⁻¹)	Gözenek Boyutu (nm)	Nanopartikül Boyutu (nm)
I	6	0,012	0,012	1012
П	621	0,285	2,36	10
III	1071	0,41	2,37	6
IV	148	0,087	1,28	42

Cizelge 3.2: I, II III ve IV numaralı malzemelere ait BET yüzey alanı

Şekil 3.9'da (I), (II), (III) ve (IV) numaralı karbon malzemelere ait adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde (II) ve (III) numaralı malzemelerin IUPAC sınıflandırmasına göre type II izoterm eğrisine sahip olduğu görülürken (IV) numaralı malzemelerin type-I izoterm eğrisine sahiptir. (I) numaralı malzemenin gözenekli yapıda olmayışından ötürü herhangi bir adsorpsiyon yapmadığı dolayısı ile IUPAC sınıflandırmasına göre bir izoterm eğrisine sahip olmadığı görülmektedir.

ve gözenek boyutları



Şekil 3.9: (I), (II), (III) ve (IV) numaralı karbon malzemelere ait BJH (Barret, Joyner, Halenda) Adsorpsiyon izotermleri

3.1.7 Raman analizi sonuçları

Raman spektroskopisi ile malzemenin molekül yapısı ile ilgili kimyasal bilgiler elde edilebilmektedir. Raman analizinde karbon içerikli malzemelere özgü G (Graphitization) bandı ve D (Disordered) bandı, sırasıyla altıgen karbon düzlemini ve kristal kusurlarını göstermektedir. Bu iki bandın nispi yoğunluğunun oranı (I_D/I_G), grafit karbondaki kusur bölgelerinin sayısı ile orantılıdır. Oran ne kadar düşük olursa, grafitleşme o kadar yüksek olur (Lv ve diğ, 2011). (I), (II), (III) ve (IV) numaralı karbon malzemelere ait Raman spektrumları Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Tüm spektrumlarda 1580 cm⁻¹ (G bandı) ve 1340 cm⁻¹ (D bandı) civarında farklı bir geniş bant çifti görülmektedir. (I) numaralı numunede, I_D/I_G oranının 1,2, (II) numaralı malzemede 1,17, (III) numaralı malzemede 1,19 ve (IV) numaralı malzemede 1,02 olduğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak diğer numunelere kıyasla IV) numaralı tiyoüre aktivasyonlu aktif karbonun en yüksek grafitleşme derecesine ve dolayısıyla daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu değerlendirilmektedir.



Şekil 3.10: (I), (II), (III) ve (IV) nolu malzemelerin Raman spektrumu

3.2. Elektrokimyasal Analizler

3.2.1 Döngüsel voltametri (CV) analizi

Muz kabuğunun farklı kimyasallarla karbonizasyonu ile elde edilen karbon malzemelerin süperkapasitör performansları 6 M KOH elektroliti için test edilmiştir. Şekil 3.11'de verilen CV grafikleri incelendiğinde eğrilerin ideal tersinir süperkapasitör davranışı gösterdikleri görülmektedir. Her dört malzeme de ideale yakın simetrik ve dikdörtgensel davranış sergilemektedir. Tarama hızının artması ile elektrot yüzeyindeki akım yoğunluğu artmış ve görüldüğü gibi ideal kapasitör davranışından sapmalar meydana gelmiştir. Fakat özellikle (**IV**) numaralı örnekte tarama hızı arttıkça CV eğrilerinde ideallikten sapmaların daha fazla olduğu gözlenmektedir. Bütün elektrotlar için ideal kapasitör davranışına en yakın tarama hızı 100 mVs⁻¹ olduğu söylenebilir. Ayrıca örnekler arasında (**I**)'in akım yoğunluğunun diğer elektrotlardan fazla olduğu görülmektedir. Tüm tarama hızları birlikte değerlendirildiğinde (**I**) ve (**III**) numunelerinin ideale yakın CV grafiği sergilediği düşünülmektedir.



Şekil 3.11: a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) elektrotlarına ait CV eğrileri

3.2.2 GCD analizi sonuçları

İdeal bir süperkapasitörde galvanostatik şarj-deşarj ölçümü (GCD) eğrilerinin ikizkenar üçgen olması beklenirken muz kabuğunun aktivasyonuyla elde edilen elektrotların, GCD eğrileri incelendiğinde tam simetrik olmayan bir yapı görülmektedir. Elektrotun yük şarj-deşarj sistemi içerisindeki Faradayik etkiler, GCD eğrilerinin ikizkenar üçgen simetrisinden sapması olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.12'de GCD grafikleri incelendiğinde, (I) ve (IV) nolu malzemelerin diğer malzemelere göre ideale daha yakın ve tersinir davranış sergilediği gözlenmiştir.



Şekil 3.12: a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) elektrotlarına ait GCD eğrileri

3.2.3 EIS analizi sonuçları

Şekil 3.13'te muz kabuğunun aktivasyonu yoluyla elde edilen karbon malzemelerden hazırlanan elektrotların 6 M KOH elektrolit ortamındaki empedans eğrileri verilmiştir. Eğrilerde tipik bir süperkapasitörün Nyquist eğrisinde olduğu gibi, yüksek frekans bölgesinde, elektrotu oluşturan bileşenlerin ve elektrotun iç direnci ile ilgili bilgi veren bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise, elektrotun kapasitif özelliği ile ilgili olan lineer bir doğrunun varlığı açıkça görülmektedir. Eğriler, şekilsel olarak süperkapasitör davranışı göstermekle birlikte elektrot direnci ile ilgili bilgi veren empedansın x-ekseni üzerinde okunan değerler, literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen değerlerden düşüktür (Zhang ve diğ, 2016; Fasakin ve diğ, 2018). Muz kabuğundan üretilen aktif karbon elektrotlardan (**IV**) empedans eğrisindeki yarım dairenin çapı, diğer elektrotlardan önemli oranda düşüktür. Yarım dairenin büyüklüğü, elektrotun temas direnci ile orantılıdır.



Şekil 3.13 a) (I), b) (II), c) (III) ve d) (IV) elektrotlarına ait Nyquist eğrileri

3.2.4 Kapasitans sonuçları

Şekil 3.14 a'da farklı akımlarda ölçülen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Bütün elektrotlarda akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak başlangıçtaki kapasite değerlerinde azalmalar görülmektedir. Bu verilere göre saf muz kabuğundan elde edilen karbon malzemenin en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu görülmektedir. (I) numaralı malzeme için yüzey alanının oldukça düşük olmasına rağmen spesifik kapasitans değerinin yüksek oluşu XRD ve EDX verilerinde de görülen potasyum (K) varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Potasyum gözenekli yapıyı zayıflatırken yüzey alanını azaltmış ancak iletkenliği arttırarak spesifik kapasitansın yüksek olmasını sağladığı varsayılmaktadır. Ayrıca ölçümlerin 6 M KOH elektroliti içerisinde yapılmasından dolayı ortak iyonların yük transfer hızını arttırdığı düşünülmektedir. Diğer malzemelerle ilgili kendi aralarında bir karşılaştırma yapıldığında ise BET yüzey alanı ve gözenek özelliklerine bağlı olarak (III) örneğinin beklenen en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu görülmüştür. (I), (II) ve (IV) örnekleri arasında ise BET yüzey alanları ile ters orantılı spesifik kapasitans değerleri gözlenmiştir. Bu sonuçtan (IV) örneğindeki grafitik yapının neden olabileceği değerlendirilmektedir. Grafitik yapının kısmi bir iletkenlik artışı sağlayarak spesifik kapasitansı arttırdığı düşünülmektedir.

Şekil 3.14 b'de yer alan grafikte (**I**) numaralı malzemenin 5 A g^{-1} akım yoğunluğunda sergilediği 58 F g^{-1} kapasitans değeri, 10000 döngü sonunda 43 F g^{-1} olarak korunmuş, bu değerler göz önünde bulundurulduğunda (**I**) numaralı malzemenin %74 kapasite tutma oranı sağladığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.14 a) (**I**), (**II**), (**III**) ve (**IV**) elektrotlarına ait spesifik kapasitans grafikleri **b**) (**I**) malzemesine ait 5 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 10000 döngü kapasitans grafiği

GCD analizi verileri ile Denklem 1.7 kullanılarak spesifik kapasitans hesaplanmış ve Şekil 3.15'te bulunan grafik oluşturulmuştur. Hesaplamalarda tüm akım yoğunluklarında en yüksek kapasite değeri (I) numaralı malzeme için bulunmuştur. (I) numaralı malzeme 0,2, 0,5, 1, 2, 5 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarında sırasıyla 68,2, 67,5, 64,7, 62, 53,8 ve 50,5 F g⁻¹ kapasitans değerleri elde edilmiştir. 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğu dışındaki akım yoğunluklarında en yüksek ikinci kapasitans değerleri (III) numaralı malzemede elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda en düşük kapasitans değerleri (II) numaralı malzemede elde edilmiştir.



Şekil 3.15 : (I), (II), (III) ve (IV) elektrotlarına ait GCD akım yoğunluğu spesifik kapasitans değişimi

CV grafiklerinin verileri Denklem 1.6 ile hesaplanarak Şekil 3.16'da verilen grafik oluşturulmuştur. Bu hesaplamada da GCD analizi sonuçları gibi en yüksek kapasitans değerleri (**I**) numaralı malzemeden elde edilmiştir. (**I**) numaralı malzeme 5, 10, 20, 50, 100, 150 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 58,7, 59,2, 59,2, 55,1, 48,6, 45,4 ve 41,2 F g⁻¹ kapasitans değerleri sağlamıştır. Diğer malzemelerin spesifik kapasitans performansları karşılaştırıldığında 5 mV s⁻¹ tarama hızı dışında diğer tarama hızlarında en yüksek kapasitans değerleri (**III**) numaralı malzemeden elde edilmiştir. En düşük kapasitans değerleri ise (**II**) numaralı malzeme ile elde edilmiştir.



Şekil 3.16 : (I), (II), (III) ve (IV) elektrotlarına ait CV tarama hızı spesifik kapasitans değişimi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında birçok ülkede bol miktarda bulunduğu halde çok büyük kısmı değerlendirilmeden atık olarak imha edilen muz kabuğunun kurutularak öğütülmesi ve muz kabuğu tozlarından sadece karbonizasyonu gerçekleştirilen (I) numaralı saf muz kabuğu ve kimyasal yöntem kullanılarak NaCl ile aktifleştirilen (II) numaralı malzeme, Na₂SO₄ ile aktifleştirilen (III) numaralı malzeme ve tiyoüre ile aktifleştirilen (IV) numaralı malzeme sentezi gerçekleştirilmiş ve bu aktif karbonların X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Işını Spektrometresi (EDX), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Yüzey Alanı Ölçüm Analizi (Brunauer-Emmett-Teller, BET), elementel analiz ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilerek yapı özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen aktif karbon malzemeler elektrot olarak kullanılarak Döngüsel Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçümü (GCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectrocopy, EIS) analizleri ile süperkapasitör performansları incelenmiş ve en iyi kapasitif performansı gerçekleştiren (I) saf muz kabuğu kaynaklı aktif karbonun 10000 döngü şarj-deşarj ile kapasitans tutma oranı tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışma ile süperkapasitörler için yüksek performanslı ve düşük maliyetli elektrot malzemesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

XRD analizi sentezlenen (**I**), (**II**), (**III**) ve (**IV**) nolu malzemelerin tümünün grafen oksit ve amorf karbon yapısına benzer bir yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir. SEM analizi görüntülerindeki düzensiz parçacıklı ve grafen olduğu düşünülen beyaz zarlı yapı bu durumu desteklemektedir. Bununla beraber (**I**) nolu numunenin XRD ve EDX analizleri malzemenin yüksek oranda potasyum (K) içerdiğini göstermektedir.

SEM analizi (I) numunenin farklı boyutlarda parçacıklı düzensiz bir yapıda olduğu, bazı kısımlarda oyuk benzeri yapıların olduğu gözlenmiştir. (II) numaralı numunenin kısmen parçacıklı yapısı ile grafen olduğu düşünülen daha çok zar türü yapıya sahip olduğu görülmektedir. (III) numaralı numune farklı boyutlarda parçacıklı, düzensiz ve oyuklu bir yapı sergilemektedir. (IV) numaralı numune farklı boyutlarda parçacıklı ve oyuklu bir yapıdadır.

Çalışılan malzemelerin element analizi incelendiğinde, (**I**) ve (**II**) numunelerinde ağırlıklı olarak karbon (C) elementinin bulunduğu, hidrojen (H) ve azotun (N) ise çok daha düşük düzeyde olduğu, (**III**) ve (**IV**) örneklerinde ise yine ağırlıklı olarak karbon bulunmakla birlikte sülfat ve tiyoüreden kaynaklı kükürt (S) elementinin yapıda mevcut olduğu, (**IV**) numunesinde tiyoüreden kaynaklı yüksek miktarda azotun da (N) karbon yapıya katıldığı görülmektedir.

FTIR spektrumlarında 3500-3800 cm⁻¹ bandında oksijen içerikli -OH fonksiyonel gruplara işaret eden pikler mevcuttur. 2800-3100 cm⁻¹ bandındaki soğurmalar ise sp³ hibritleşmiş karbon atomu içeren C-H bağının titreşim frekansına karşılık gelir. 1300-1800 cm⁻¹'de oluşan tepe noktaları C=C bağ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 800-1200 cm⁻¹ bandında oluşan soğurma C-O bağının gerilme titreşimlerine bağlıdır. (**II**), (**III**) ve (**IV**) nolu malzemelerin FTIR spektrumları (**I**) numaralı malzemenin spektrumu ile benzerlik taşımakla beraber soğurma bantları daha yayvan ve pik şiddetleri daha düşüktür.

BET analizi ile tüm numunelerin yüzey alanları ve gözenek boyutlarının incelenmiştir. (**I**), (**II**), (**III**) ve (**IV**) numunelerin BET yüzey alanları sırasıyla 6, 621, 1071 ve 148 m² g⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Sadece karbonizasyon işlemi gerçekleştirilen (**I**) numaralı malzemede aktivasyon gerçekleşmediği için gözenekli yapı oluşmamış ve 6 m² g⁻¹ ile en düşük yüzey alanı sergilemiştir. BJH adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde (**I**) numaralı malzemede gözenek oluşumunun gerçekleşmediği buna bağlı olarak oluşan izotermin IUPAC sınıflandırmasına göre bir izoterm eğrisine sahip olmadığı ortaya çıkmıştır.

Raman spektroskopisi analizinde tüm spektrumlarda 1580 cm⁻¹ G (Graphitization) bandı ve 1340 cm⁻¹ D (Disordered) bandı civarında farklı bir geniş bant çifti göstermektedir. (I) numaralı saf malzemede I_D/I_G oranının 1,2, (II) numaralı NaCl aktivasyonlu malzemede 1,17, (III) numaralı Na₂SO₄ aktivasyonlu malzemede 1,19 ve (IV) numaralı tiyoüre aktivasyonlu malzemede 1,02 olduğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak diğer numunelere kıyasla tiyoüre aktivasyonlu aktif karbonun en yüksek grafitleşme derecesine ve dolayısıyla daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu değerlendirilmektedir.

CV analizi ile 6 M KOH elektroliti ile yapılan ölçümlerde tüm numunelerin ideale yakın simetrik ve dikdörtgensel tipik süperkapasitör davranışı sergilediği, tarama hızları arttırıldığında akım yoğunluklarının da arttığı ve kapasitör davranışında sapmalar meydana geldiği, en fazla sapmaların (**IV**) numunesinde oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca tüm numunelerin ideale yakın süperkapasitör davranışının 100 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştiği görülmüştür.

Yapılan GCD ölçümlerinde tüm numunelerin yük doldurma-boşaltma sistemindeki Faradayik etkiler nedeni ile GCD grafiklerinin simetrik olmayan görünüm sergilediği, ideale en yakın şekil olan ikizkenar üçgene en yakın grafiğin (I) ve (III) numaralı malzemelerde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Çalışmada incelenen numunelere ait EIS grafiklerinin tipik süperkapasitör Nyquist eğrisinde olduğu gibi, yüksek frekans bölgesinde, elektrotu oluşturan bileşenlerin ve elektrotun iç direnci ile ilgili bilgi veren bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise, elektrotun kapasitif özelliği ile ilgili olan lineer bir doğrunun varlığı açıkça görülmektedir. (III) nolu malzemenin empedans eğrisindeki yarım dairenin çapı, diğer elektrotlardan önemli oranda düşüktür. Elektrot-elektrolit temas direncine karşılık gelen eğrilerdeki yarım dairenin x ekseni bileşeninin benzer bazı çalışmaların sonuçlarına göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

CV ve GCD analizlerinden elde edilen verilerden spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve 6 m² g⁻¹ en düşük BET yüzey alanına sahip olan (**I**) numunesi 0,2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 68,2 F g⁻¹ ve 5 mV s⁻¹ tarama hızında 58,7 F g⁻¹ spesifik kapasitans sergilemektedir. (**II**) numaralı numunenin 621 m² g⁻¹ ile ikinci en yüksek BET yüzey alanına sahip olmasına rağmen tüm tarama hızlarında ve tüm akım yoğunluklarında en düşük spesifik kapasitansa sahiptir. (**III**) numaralı numune 1071 m² g⁻¹ ile en büyük BET yüzey alanına sahip olmakla birlikte 5 mV s⁻¹ tarama hızında dışındaki tüm tarama hızlarında 46,7-39,5 Fg⁻¹ aralığında ve tüm akım yoğunluklarında 59,1- 42,8 F g⁻¹ aralığında ikinci en yüksek spesifik kapasitansa sahiptir. (**IV**) numaralı numune 648 m² g⁻¹ ikinci en yüksek BET yüzey alanına sahip olmakla birlikte 55,3-22,6 F g⁻¹ spesifik kapasitans değer ile üçüncü en yüksek değere sahiptir. CV analizinde ise 5 mV s⁻¹ tarama hızında 46,7 F g⁻¹ spesifik kapasitif değeri ile ikinci en yüksek değere sahip olmasına rağmen diğer tarama hızlarında 44-21,2 F g⁻¹ aralığında üçüncü en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu hesaplanmıştır.

(I) nolu malzemenin spesifik kapasitesinin en yüksek olmasının nedeni olarak XRD ve EDX analizleri ile malzeme içinde varlığı tespit edilen potasyumun (K) olduğu düşünülmektedir. Potasyum içeren elektrotlarla birlikte 6 M KOH elektrolitin kullanılmasının ortak iyonların yük transfer hızını arttırması nedeniyle kapasitans artışı sağladığı düşünülmektedir. En iyi spesifik kapasitans değerine sahip olan (I) nolu karbon numunesi ile 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 10000 şarj-deşarj döngüsü sonunda kapasitansını %74 oranında koruduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada muz kabuğundan aktif karbon elde edilmesi sürecinde kullanılan NaCl, Na₂SO₄ ve Tiyoüre aktivatörlerinin
literatürde başka çalışmalarda kullanıldığına rastlanmamıştır. Bu yönü ile çalışmamız literatürde bir boşluğu doldurmaktadır. Elde edilen bulguların Çizelge 1.3'te verilen çalışmalarla karşılaştırılmasında muz kabuğu ile yapılan çalışmalarda spesifik kapasitans sonuçları 476-68 Fg⁻¹ arasında değerler aralığında değerler almaktadır. Bu çalışmada elde edilen en iyi sonuç (**I**) numunesinin 68 Fg⁻¹ değeri çizelgede yer alan en düşük spesifik kapasitans değerine sahiptir.

(**III**) numaralı numunenin BET yüzey alanı en yüksek olan materyal olmasına karşılık daha düşük spesifik kapasitans sergilemesinin nedeninin elektrolit iyonlarının mikro gözenek yüzeyine erişememesi olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda biyokütle kaynakları içinde önemli bir yere sahip olan muz kabuğunun enerji depolama uygulamaları için umut vadeder niteliklere sahip olduğu, farklı aktivatörler kullanılarak gözenek yapısının ve aktif yüzey alanının modifikasyonu ve bu gözenek yapısına uygun iyon çapına sahip elektrolitlerin kullanılması ile süperkapasitör elektrotu olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bununla beraber değişik aktivatörler ile aktivasyonu yapılan muz kabuğundan elde edilen karbonların spesifik kapasitans değerleri saf halinden düşük olsa da yüksek akımlarda kapasite kaybı aktivasyonlu malzemelerde daha azdır. Saf muz kabuğundan elde edilen ve aktive edilmeyen karbonun yüksek kapasiteye sahip olmasının arkasında yapısında ihtiva ettiği K iyonları olabilir. Diğer aktivasyonlu malzemelerin XRD analizlerinde K elementi için herhangi bir pik görülmemesi bu olasılığı güçlendirmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A., & Do, D. D. (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. Carbon, 35(12), 1723-1732.
- Apaydın, E. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi.
- Arora, P., & Zhang, Z. (2004). Battery separators. Chemical reviews, 104(10), 4419-4462.
- Balathanigaimani, M. S., Shim, W. G., Lee, M. J., Kim, C., Lee, J. W., & Moon, H. (2008). Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. Electrochemistry Communications, 10(6), 868-871.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC press.
- Becker, H.E., U.S. Patent 2 800 616, 1957.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. Advanced materials, 26(14), 2219-2251.
- Bhattacharjya, D., & Yu, J. S. (2014). Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor. Journal of Power Sources, 262, 224-231.
- **Biswal, M., Banerjee, A., Deo, M., & Ogale, S.** (2013). From dead leaves to high energy density supercapacitors. Energy & Environmental Science, 6(4), 1249-1259.
- Bock, V., Emmerling, A., & Fricke, J. (1998). Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure. Journal of non-crystalline solids, 225, 69-73.
- Boos, D. I., U.S. Patent 3 536 963, 1970
- Bugday, N., Altin, S., Bulut, F., Altin, E., & Yaşar, S. (2022). Boron-doped porous carbon material derived from ZIF-11: Investigation of cotton fabric supercapacitor and Liion battery performances. International Journal of Energy Research, 46(6), 7732-7748.
- **Burke, A.** (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta, 53(3), 1083-1091.
- Chen, H., Liu, T., Ren, J., He, H., Cao, Y., Wang, N., & Guo, Z. (2016). Synergistic carbon nanotube aerogel–Pt nanocomposites toward enhanced energy conversion in dye-sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 4(9), 3238-3244.
- Chen, M., Kang, X., Wumaier, T., Dou, J., Gao, B., Han, Y., ... & Zhang, L. (2013). Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor. Journal of solid state electrochemistry, 17, 1005-1012.
- Cheng, P., Li, T., Yu, H., Zhi, L., Liu, Z., & Lei, Z. (2016). Biomass-derived carbon fiber aerogel as a binder-free electrode for high-rate supercapacitors. The Journal of Physical Chemistry C, 120(4), 2079-2086.
- Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., & Taberna, P. L. (2006). Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. science, 313(5794), 1760-1763.

- **Conway, B. E.** (2013). Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Springer Science & Business Media.
- **Conway, B. E., & Conway, B. E.** (1999). Elements of Electrostatics Involved in Treatment of Double Layers and Ions at Capacitor Electrode Interphases. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, 67-86.
- **Conway, B. E.,** (1991). Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. Journal of the Electrochemical Society, 138(6), 1539.
- Conway, B. E., Birss, V., & Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. Journal of power sources, 66(1-2), 1-14.
- **Cuhadaroglu, D., & Uygun, O. A.** (2008). Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. African journal of Biotechnology, 7(20).
- **Dillon, A. C.** (2010). Carbon nanotubes for photoconversion and electrical energy storage. Chemical reviews, 110(11), 6856-6872.
- Eilertsen, T. E. (2010). U.S. Patent No. 7,830,646. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Eliad, L., Salitra, G., Soffer, A., & Aurbach, D. (2001). Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: estimating effective ion size in electrolytic solutions. The Journal of Physical Chemistry B, 105(29), 6880-6887.
- Elmouwahidi, A., Zapata-Benabithe, Z., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2012). Activated carbons from KOH-activation of argan (Argania spinosa) seed shells as supercapacitor electrodes. Bioresource technology, 111, 185-190.
- Endo, M., Takeda, T., Kim, Y. J., Koshiba, K., & Ishii, K. (2001). High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. Carbon letters, 1(3_4), 117-128.
- Fasakin, O., Dangbegnon, J. K., Momodu, D. Y., Madito, M. J., Oyedotun, K. O., Eleruja, M. A., & Manyala, N. (2018). Synthesis and characterization of porous carbon derived from activated banana peels with hierarchical porosity for improved electrochemical performance. Electrochimica Acta, 262, 187-196.
- **Fayos, J.** (1999). Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. Journal of Solid State Chemistry, 148(2), 278-285.
- Ferrero, G. A., Fuertes, A. B., & Sevilla, M. (2015). From Soybean residue to advanced supercapacitors. Scientific reports, 5(1), 16618.
- **Frackowiak, E.** (2007). Carbon materials for supercapacitor application. Physical chemistry chemical physics, 9(15), 1774-1785.
- **Frackowiak, E., & Beguin, F.** (2002). Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. Carbon, 40(10), 1775-1787.
- Frackowiak, E., Delpeux, S., Jurewicz, K., Szostak, K., Cazorla-Amoros, D., & Beguin, F. (2002). Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. Chemical Physics Letters, 361(1-2), 35-41.

- Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K., & Béguin, F. (2006). Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. Journal of Power Sources, 153(2), 413-418.
- Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., & Beguin, F. (2000). Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. Applied Physics Letters, 77(15), 2421-2423.
- Galhena, D. T., Bayer, B. C., Hofmann, S., & Amaratunga, G. A. (2016). Understanding capacitance variation in sub-nanometer pores by in situ tuning of interlayer constrictions. ACS nano, 10(1), 747-754.
- Gamby, J., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., & Chesneau, M. (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. Journal of power sources, 101(1), 109-116.
- Gao, H., Q. Tian, and K. Lian. 2010. Polyvinyl alcohol heteropoly acid polymer electrolytes and their applications in electrochemical capacitors. Solid State Ionics, 181, 874–876.
- **Garthwaite, J.** (2011). How ultracapacitors work (and why they fall short). Earth2Tech. GigaOM Network.
- Gillet, S., Aguedo, M., Petitjean, L., Morais, A. R. C., da Costa Lopes, A. M., Łukasik, R. M., & Anastas, P. T. (2017). Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. Green Chemistry, 19(18), 4200-4233.
- Goodenough, J. B., Abruna, H. D., & Buchanan, M. V. (2007). Basic research needs for electrical energy storage. report of the basic energy sciences workshop on electrical energy storage, april 2-4, 2007. DOESC (USDOE Office of Science (SC)).
- **Gul, W., & Alrobei, H.** (2021). Effect of graphene oxide nanoparticles on the physical and mechanical properties of medium density fiberboard. Polymers, 13(11), 1818.
- Gülensoy, H., & Şengil, A. (1981). Aktif Karbon ve Üretimi.
- **Gündüzoğlu, G.** (2008). Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu (Master's thesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006). Supercapacitors: A brief overview. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1.
- He, X., Ling, P., Yu, M., Wang, X., Zhang, X., & Zheng, M. (2013). Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by ZnCl2 activation for supercapacitors. Electrochimica Acta, 105, 635-641.
- Hong, M. S., Lee, S. H., & Kim, S. W. (2002). Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor. Electrochemical and Solid-State Letters, 5(10), A227.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Electrolytic_capacitor
- Hu, C. C., Chen, W. C., & Chang, K. H. (2004). How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. Journal of the Electrochemical Society, 151(2), A281.

- Hu, C. C., Wang, C. C., Wu, F. C., & Tseng, R. L. (2007). Characterization of pistachio shell-derived carbons activated by a combination of KOH and CO2 for electric double-layer capacitors. Electrochimica acta, 52(7), 2498-2505.
- Hu, L., Choi, J. W., Yang, Y., Jeong, S., La Mantia, F., Cui, L. F., & Cui, Y. (2009). Highly conductive paper for energy-storage devices. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(51), 21490-21494.
- Huang, J., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2008). Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. Angewandte Chemie, 120(3), 530-534.
- J.W. Sprague, Patent US3615829A, by Standard Oil Co (1965).
- Jayalakshmi, M., & Balasubramanian, K. (2008). Simple capacitors to supercapacitors an overview. Int. J. Electrochem. Sci, 3(11), 1196-1217.
- Jisha, M. R., Hwang, Y. J., Shin, J. S., Nahm, K. S., Kumar, T. P., Karthikeyan, K., ... & Stephan, A. M. (2009). Electrochemical characterization of supercapacitors based on carbons derived from coffee shells. Materials Chemistry and Physics, 115(1), 33-39.
- Kaempgen, M., Chan, C. K., Ma, J., Cui, Y., & Gruner, G. (2009). Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. Nano letters, 9(5), 1872-1876.
- Kakaei, K., Esrafili, M. D., & Ehsani, A. (2019). Graphene-based electrochemical supercapacitors. In Interface science and technology (Vol. 27, pp. 339-386). Elsevier.
- Kalpana, D., Cho, S. H., Lee, S. B., Lee, Y. S., Misra, R., & Renganathan, N. G. (2009). Recycled waste paper—A new source of raw material for electric double-layer capacitors. Journal of Power Sources, 190(2), 587-591.
- Kalpana, D., Renganathan, N. G., & Pitchumani, S. (2006). A new class of alkaline polymer gel electrolyte for carbon aerogel supercapacitors. Journal of power sources, 157(1), 621-623.
- Kaushal, I., Maken, S., & Kumar Sharma, A. (2018). SnO 2 mixed banana peel derived biochar composite for supercapacitor application. Korean Chemical Engineering Research, 56(5), 694-704.
- Khalil, H. P. S., Jawaid, M., Firoozian, P., Rashid, U., Islam, A., & Akil, H. M. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: preparation and characterization. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 7(6), 708-714.
- Kiamahalleh, M. V., Zein, S. H. S., Najafpour, G., SATA, S. A., & Buniran, S. (2012). Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials. Nano, 7(02), 1230002.
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. Handbook of clean energy systems, 1-25.
- Kim, C., Lee, J. W., Kim, J. H., & Yang, K. S. (2006). Feasibility of bamboo-based activated carbons for an electrochemical supercapacitor electrode. Korean journal of chemical Engineering, 23, 592-594.

- Kim, H., & Popov, B. N. (2002). Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method. Journal of Power Sources, 104(1), 52-61.
- Kim, Y. J., Horie, Y., Ozaki, S., Matsuzawa, Y., Suezaki, H., Kim, C., ... & Endo, M. (2004). Correlation between the pore and solvated ion size on capacitance uptake of PVDC-based carbons. Carbon, 42(8-9), 1491-1500.
- Kötz, R., & Carlen, M. J. E. A. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica acta, 45(15-16), 2483-2498.
- Ku, K., Kim, B., Chung, H., & Kim, W. (2010). Characterization of graphene-based supercapacitors fabricated on Al foils using Au or Pd thin films as interlayers. Synthetic Metals, 160(23-24), 2613-2617.
- Kumar, A., Sadanandhan, A. M., & Jain, S. L. (2019). Silver doped reduced graphene oxide as a promising plasmonic photocatalyst for oxidative coupling of benzylamines under visible light irradiation. New Journal of Chemistry, 43(23), 9116-9122.
- Kumar, S., Saeed, G., Zhu, L., Hui, K. N., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2021). 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: A review. Chemical Engineering Journal, 403, 126352.
- Kurdekar, A., Chunduri, L. A. A., Bulagonda, E. P., Haleyurgirisetty, M. K., Kamisetti, V., & Hewlett, I. K. (2016). Comparative performance evaluation of carbon dotbased paper immunoassay on Whatman filter paper and nitrocellulose paper in the detection of HIV infection. Microfluidics and Nanofluidics, 20, 1-13.
- Kurniawan, F., Wongso, M., Ayucitra, A., Soetaredjo, F. E., Angkawijaya, A. E., Ju,
 Y. H., & Ismadji, S. (2015). Carbon microsphere from water hyacinth for supercapacitor electrode. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 47, 197-201.
- Lewandowski, A., & Galinski, M. (2007). Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. Journal of Power Sources, 173(2), 822-828.
- Lewandowski, A., Olejniczak, A., Galinski, M., & Stepniak, I. (2010). Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. Journal of Power Sources, 195(17), 5814-5819.
- Li, J., Zan, G., & Wu, Q. (2016). Nitrogen and sulfur self-doped porous carbon from brussel sprouts as electrode materials for high stable supercapacitors. RSC advances, 6(62), 57464-57472.
- Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S. Z., & Lu, G. Q. (2011). Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. Bioresource technology, 102(2), 1118-1123.
- Li, Z., Zhang, L., Amirkhiz, B. S., Tan, X., Xu, Z., Wang, H., ... & Mitlin, D. (2012). Carbonized chicken eggshell membranes with 3D architectures as highperformance electrode materials for supercapacitors. Advanced Energy Materials, 2(4), 431-437.
- Lian, K., & Li, C. (2008). Heteropoly acid electrolytes for double-layer capacitors and pseudocapacitors. Electrochemical and Solid-State Letters, 11(9), A158.

- Lian, K., & Li, C. M. (2009). Solid polymer electrochemical capacitors using heteropoly acid electrolytes. Electrochemistry communications, 11(1), 22-24.
- Lin, C., Ritter, J. A., & Popov, B. N. (1999). Development of Carbon-Metal Oxide Supercapacitors from Sol-Gel Derived Carbon-Ruthenium Xerogels. Journal of the Electrochemical Society, 146(9), 3155.
- Lin, Y. R., & Teng, H. (2003). A novel method for carbon modification with minute polyaniline deposition to enhance the capacitance of porous carbon electrodes. Carbon, 41(14), 2865-2871.
- Liu, B., Zhang, L., Qi, P., Zhu, M., Wang, G., Ma, Y., ... & Yu, F. (2016). Nitrogendoped banana peel-derived porous carbon foam as binder-free electrode for supercapacitors. Nanomaterials, 6(1), 18.
- Liu, C., Li, F., Ma, L. P., & Cheng, H. M. (2010). Advanced materials for energy storage. Advanced materials, 22(8), E28-E62.
- Liu, H. K. (2013). An overview—Functional nanomaterials for lithium rechargeable batteries, supercapacitors, hydrogen storage, and fuel cells. Materials Research Bulletin, 48(12), 4968-4973.
- Liu, L. G. (1986). Compression and polymorphism of potassium to 400 kbar. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 47(11), 1067-1072.
- Liu, Y., Jiang, S. P., & Shao, Z. (2020). Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. Materials Today Advances, 7, 100072.
- Liu, Y., Liu, X., Dong, W., Zhang, L., Kong, Q., & Wang, W. (2017). Efficient adsorption of sulfamethazine onto modified activated carbon: a plausible adsorption mechanism. Scientific reports, 7(1), 12437.
- Lv, Y., Gan, L., Liu, M., Xiong, W., Xu, Z., Zhu, D., & Wright, D. S. (2012). A selftemplate synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes. Journal of Power Sources, 209, 152-157.
- Lv, Y., Liu, M., Gan, L., Cao, Y., Chen, L., Xiong, W., ... & Chen, L. (2011). Synthesis of sodium-vanadate-doped ordered mesoporous carbon foams as capacitor electrode materials. Chemistry letters, 40(3), 236-238.
- M. Hosokawa, K. Sanada, and T. Kawamura, Patent US4313084A, by NEC Corp (1978).
- Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A., & Maestri, D. M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. Industrial crops and products, 23(1), 23-28.
- Meng, C., Liu, C., Chen, L., Hu, C., & Fan, S. (2010). Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors. Nano letters, 10(10), 4025-4031.
- Merzbacher, C. I., Meier, S. R., Pierce, J. R., & Korwin, M. L. (2001). Carbon aerogels as broadband non-reflective materials. Journal of non-crystalline solids, 285(1-3), 210-215.
- Mi, J., Wang, X. R., Fan, R. J., Qu, W. H., & Li, W. C. (2012). Coconut-shell-based porous carbons with a tunable micro/mesopore ratio for high-performance supercapacitors. Energy & Fuels, 26(8), 5321-5329.

- Miller, J. R., & Burke, A. (2008). Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications. The electrochemical society interface, 17(1), 53.
- Musolino, V., Pievatolo, A., & Tironi, E. (2011). A statistical approach to electrical storage sizing with application to the recovery of braking energy. Energy, 36(11), 6697-6704.
- Müler, R. H., & Mehnert, W. (1997). Particle and Surface Characterization Methods.
- **Nishino, A.** (1996). Capacitors: operating principles, current market and technical trends. Journal of power sources, 60(2), 137-147.
- **Obreja, V. V.** (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—A review. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 40(7), 2596-2605.
- **Okamura, M.** (1999). Electric double-layer capacitors and storage systems. U.S. Patent 6064562.
- **Okwundu, O. S., Ugwuoke, C. O., & Okaro, A. C.** (2019). Recent trends in non-faradaic supercapacitor electrode materials. Metallurgical and Materials Engineering, 25(2), 105-138.
- Özçimen, D. (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Pan, H., Li, J., & Feng, Y. (2010). Carbon nanotubes for supercapacitor. Nanoscale research letters, 5(3), 654-668.
- Pandey, G. P., Kumar, Y., & Hashmi, S. A. (2010). Ionic liquid incorporated polymer electrolytes for supercapacitor application.
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. Journal of power sources, 157(1), 11-27.
- Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M., & Hulsey, S. S. (1992). Aerogels derived from multifunctional organic monomers. Journal of Non-Crystalline Solids, 145, 90-98.
- Pekala, R. W., Farmer, J. C., Alviso, C. T., Tran, T. D., Mayer, S. T., Miller, J. M., & Dunn, B. (1998). Carbon aerogels for electrochemical applications. Journal of noncrystalline solids, 225, 74-80.
- Peng, C., Yan, X. B., Wang, R. T., Lang, J. W., Ou, Y. J., & 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.
- Portet, C., Taberna, P. L., Simon, P., & Laberty-Robert, C. (2004). Modification of Al current collector surface by sol–gel deposit for carbon–carbon supercapacitor applications. Electrochimica Acta, 49(6), 905-912.
- Prehal, C., Koczwara, C., Jäckel, N., Schreiber, A., Burian, M., Amenitsch, H., ... & Paris, O. (2017). Quantification of ion confinement and desolvation in nanoporous carbon supercapacitors with modelling and in situ X-ray scattering. Nature Energy, 2(3), 1-8.
- Qin, W. A. N. G., Li, J. L., Fei, G. A. O., Li, W. S., Wu, K. Z., & Wang, X. D. (2008). Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors. New Carbon Materials, 23(3), 275-280.

- Rand, D. A. J., & Moseley, P. T. (2017). Lead–acid battery fundamentals. In Lead-Acid Batteries for Future Automobiles (pp. 97-132). Elsevier.
- Reddy, M. V., Subba Rao, G. V., & Chowdari, B. V. R. (2013). Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. Chemical reviews, 113(7), 5364-5457.
- Ricketts, B. W., & Ton-That, C. (2000). Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. Journal of power sources, 89(1), 64-69.
- Rightmire, R.A., Patent US3288641A, by Standard Oil Co (1962).
- Rufford, T. E., Hulicova-Jurcakova, D., Khosla, K., Zhu, Z., & Lu, G. Q. (2010). Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. Journal of Power Sources, 195(3), 912-918.
- **Rufford, T. E., Hulicova-Jurcakova, D., Zhu, Z., & Lu, G. Q.** (2008). Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. Electrochemistry Communications, 10(10), 1594-1597.
- Salitra, G., Soffer, A., Eliad, L., Cohen, Y., & Aurbach, D. (2000). Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions. Journal of the Electrochemical Society, 147(7), 2486.
- Sánchez, J. (2011). Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation.
- Sarangapani, S., Tilak, B. V., & Chen, C. P. (1996). Materials for electrochemical capacitors: theoretical and experimental constraints. Journal of the Electrochemical Society, 143(11), 3791.
- Sayğılı, H. (2017). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi, 8(1), 245-252.
- Schneuwly, A., & Gallay, R. (2000, June). Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends. In Proceeding PCIM (Vol. 2000). Citeseer.
- Senthilkumar, S. T., Selvan, R. K., Lee, Y. S., & Melo, J. S. (2013). Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte. Journal of Materials Chemistry A, 1(4), 1086-1095.
- Sevilla, M., & Mokaya, R. (2014). Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. Energy & Environmental Science, 7(4), 1250-1280.
- Sharma, P., & Bhatti, T. S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. Energy conversion and management, 51(12), 2901-2912.
- Shi, H. (1996). Activated carbons and double layer capacitance. Electrochimica Acta, 41(10), 1633-1639.
- Shiue, L, R. Cheng, and C. Chun-Shen. (2004). Supercapacitor with High Energy Density. U.S. Patent 6,762,926.
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. Nature materials, 7(11), 845-854.,

- Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014). Where do batteries end and supercapacitors begin?. Science, 343(6176), 1210-1211.
- Staiti, P., & Lufrano, F. (2010). Investigation of polymer electrolyte hybrid supercapacitor based on manganese oxide–carbon electrodes. Electrochimica Acta, 55(25), 7436-7442.
- Subramanian, V., Luo, C., Stephan, A. M., Nahm, K. S., Thomas, S., & Wei, B. (2007). Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers. The Journal of Physical Chemistry C, 111(20), 7527-7531.
- Sun, D., Ban, R., Zhang, P. H., Wu, G. H., Zhang, J. R., & Zhu, J. J. (2013). Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur-and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties. Carbon, 64, 424-434.
- Syarif, N., Tribidasari, I. A., & Wibowo, W. (2013). Binder-less activated carbon electrode from gelam wood for use in supercapacitors. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 3(2), 37-45.
- Taberna, P. L., Chevallier, G., Simon, P., Plée, D., & Aubert, T. (2006). Activatedcarbon-carbon nanotube composite porous film for supercapacitorapplications. Materials Research Bulletin, 41(3), 478-484.
- Taer, E., Taslim, R., Aini, Z., Hartati, S. D., & Mustika, W. S. (2017, January). Activated carbon electrode from banana-peel waste for supercapacitor applications. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1801, No. 1, p. 040004). AIP Publishing LLC.
- Tiwari, S. K., Kumar, V., Huczko, A., Oraon, R., Adhikari, A. D., & Nayak, G. C. (2016). Magical allotropes of carbon: prospects and applications. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 41(4), 257-317.
- **Trasatti, S. & Buzzanca, G.** (1971) Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 2, A1-A5
- Tripathy, A., Mohanty, S., Nayak, S. K., & Ramadoss, A. (2021). Renewable bananapeel-derived activated carbon as an inexpensive and efficient electrode material showing fascinating supercapacitive performance. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6), 106398.
- Uzun, I. (2008). Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi. Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İslemler ve Termodinamik Bilim Dalı.
- Vix-Guterl, C., Frackowiak, E., Jurewicz, K., Friebe, M., Parmentier, J., & Béguin, F. (2005). Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. Carbon, 43(6), 1293-1302.
- W John Thomas, F., & Crittenden, B. (1998). Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann.
- Wang, D. W., Li, F., Zhao, J., Ren, W., Chen, Z. G., Tan, J., ... & Cheng, H. M. (2009). Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode. ACS nano, 3(7), 1745-1752.

- Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., ... & Huang, W. (2017). Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. Chemical Society Reviews, 46(22), 6816-6854.
- Wang, H., Xu, Z., Kohandehghan, A., Li, Z., Cui, K., Tan, X., ... & Mitlin, D. (2013). Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy. ACS nano, 7(6), 5131-5141.
- Wang, P., & Zhu, C. (2020, February). Summary of lead-acid battery management system. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 440, No. 2, p. 022014). IOP Publishing.
- Wang, R., Wang, P., Yan, X., Lang, J., Peng, C., & Xue, Q. (2012). Promising porous carbon derived from celtuce leaves with outstanding supercapacitance and CO2 capture performance. ACS applied materials & interfaces, 4(11), 5800-5806.
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? Chemical reviews, 104(10), 4245-4270.
- Wu, D., Xie, X., Zhang, Y., Zhang, D., Du, W., Zhang, X., & Wang, B. (2020). MnO₂/carbon composites for supercapacitor: synthesis and electrochemical performance. Frontiers in Materials, 7, 2
- Wu, H. C., Lin, Y. P., Lee, E., Lin, W. T., Hu, J. K., Chen, H. C., & Wu, N. L. (2009). High-performance carbon-based supercapacitors using Al current-collector with conformal carbon coating. Materials Chemistry and Physics, 117(1), 294-300.
- Wu, K., Gao, B., Su, J., Peng, X., Zhang, X., Fu, J., ... & Chu, P. K. (2016). Large and porous carbon sheets derived from water hyacinth for high-performance supercapacitors. RSC advances, 6(36), 29996-30003.
- Wu, M. S., Huang, Y. A., Yang, C. H., & Jow, J. J. (2007). Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors. International Journal of Hydrogen Energy, 32(17), 4153-4159.
- Wu, X., Xiong, W., Chen, Y., Lan, D., Pu, X., Zeng, Y., ... & Zhu, Z. (2015). High-rate supercapacitor utilizing hydrous ruthenium dioxide nanotubes. Journal of Power Sources, 294, 88-93.
- Xia, X., Liu, H., Shi, L., & He, Y. (2012). Tobacco stem-based activated carbons for high performance supercapacitors. Journal of materials engineering and performance, 21, 1956-1961.
- Xie, Q., Bao, R., Zheng, A., Zhang, Y., Wu, S., Xie, C., & Zhao, P. (2016). Sustainable low-cost green electrodes with high volumetric capacitance for aqueous symmetric supercapacitors with high energy density. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(3), 1422-1430.
- Yang, C., Wei, H., Guan, L., Guo, J., Wang, Y., Yan, X., ... & Guo, Z. (2015). Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion. Journal of Materials Chemistry A, 3(29), 14929-14941.
- **Yang, D.** (2012). Application of nanocomposites for supercapacitors: characteristics and properties. Nanocomposites-New Trends Dev, 299-328.
- Yoo, J. J., Balakrishnan, K., Huang, J., Meunier, V., Sumpter, B. G., Srivastava, A., ...
 & Ajayan, P. M. (2011). Ultrathin planar graphene supercapacitors. Nano letters, 11(4), 1423-1427.

- Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2013). Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications (p. 383). Taylor & Francis.
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., & Wu, J. (2010). Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. Chemistry of Materials, 22(4), 1392-1401.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical society reviews, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, T., Walawender, W. P., Fan, L. T., Fan, M., Daugaard, D., & Brown, R. C. (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO2 activation. Chemical Engineering Journal, 105(1-2), 53-59.
- Zhang, X., Sun, X., Zhang, H., Zhang, D., & Ma, Y. (2013). Microwave-assisted reflux rapid synthesis of MnO2 nanostructures and their application in supercapacitors. Electrochimica Acta, 87, 637-644.
- Zhang, Y., Gao, Z., Song, N., & Li, X. (2016). High-performance supercapacitors and batteries derived from activated banana-peel with porous structures. Electrochimica Acta, 222, 1257-1266.
- Zhao, Y. Q., Lu, M., Tao, P. Y., Zhang, Y. J., Gong, X. T., Yang, Z., ... & Li, H. L. (2016). Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors. Journal of power sources, 307, 391-400.
- Zheng, J. P., Huang, J., & Jow, T. R. (1997). The limitations of energy density for electrochemical capacitors. Journal of the electrochemical Society, 144(6), 2026.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. Nanoscale, 5(1), 72-88.
- Zhou, X., Li, L., Dong, S., Chen, X., Han, P., Xu, H., ... & Cui, G. (2012). A renewable bamboo carbon/polyaniline composite for a high-performance supercapacitor electrode material. Journal of Solid State Electrochemistry, 16, 877-882.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Abdullah TAŞKIRAN

ÖĞRENİM DURUMU :

Lisans

: 1- 1997, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Elektrik Eğitimi Bölümü
2- 2020, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM :

- 1- 1998-2020 Yıllarında Milli Eğitim Bakanlığında Elektrik Öğretmeni olarak çalıştım.
- 2- 2020 yılından itibaren Milli Eğitim Bakanlığında Yenilenebilir Enerji Öğretmeni olarak çalışmaktayım.