

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

**POLEN İÇERİKLİ NANOYAPILI MALZEME ÜRETİMİ  
VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT TASARIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Yıldız EMRE ŞENGÜL**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Funda ATALAY**

**HAZİRAN 2021**

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

**POLEN İÇERİKLİ NANOYAPILI MALZEME ÜRETİMİ**  
**VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT TASARIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Yıldız EMRE ŞENGÜL**  
**(36183612020)**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Funda ATALAY**

**HAZİRAN 2021**

## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli bilgilerini benden esirgemeyen, çalışmalarım sırasında kullandığı her kelime ve cümlesiyle hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Funda ATALAY' a,

Çalışmamın "Adsopsiyon çalışmaları" bölümüne katkı sağlayarak ölçümlerde ve yorumlamada bana yardımcı olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU' na,

Tez çalışmam boyunca ne zaman zorlansam bana her zaman destek olan, yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Harun KAYA' ya,

Tez çalışmam süresince FYL-2019-1710 nolu proje kapsamında maddi ve manevi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi' ne,

Tezin uygulama aşamasında 218M267 nolu proje kapsamında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı TÜBİTAK Birimi' ne,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Alper BİNGÖL, Melike ŞENER, Günay GÖKTÜRK, Hatice Hande BAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Asiye CULUM' a,

Her zaman yanımda olan ve benden desteklerini esirgemeyen bir tanecik annem Zeynep EMRE, babam Haydar EMRE' ye, arkadaşlarım Olcay Emine BOYRAZ, Seyran KARADAŞ ve Feyza NALBANT' a

Sevgisi ve sabrı ile her zaman yanımda olan, benden desteklerini esirgemeyen eşim Onur ŞENGÜL' e,

teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “**POLEN İÇERİKLİ NANOYAPILI MALZEME ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT TASARIMI**” 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.

Yıldız EMRE ŞENGÜL



## İÇİNDEKİLER

|  |           |
|--|-----------|
| TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ .....  | i         |
| ONUR SÖZÜ.....   | ii        |
| İÇİNDEKİLER .....  | iii       |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | vi        |
| TABLolar DİZİNİ .....  | x         |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....  | xi        |
| ÖZET.....  | xiii      |
| ABSTRACT .....   | xv        |
| <b>1.GİRİŞ.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>                            | <b>3</b>  |
| 2.1 Süperkapasitörler (SC).....  | 3         |
| 2.2.1 Süperkapasitör çeşitleri .....   | 4         |
| 2.2.1.1 Çift katmanlı kapasitör (EDLC) .....                                   | 5         |
| 2.2.1.2 Pseudokapasitör .....  | 6         |
| 2.2.1.3 Hibrit kapasitörler .....  | 7         |
| 2.2.3 Süperkapasitörlerin parametreleri .....                                  | 8         |
| 2.2.4 Süperkapasitörlerin kullanım alanları .....                              | 10        |
| 2.2 Süperkapasitör Elektrot Yapımında Kullanılan Malzemeler .....              | 12        |
| 2.2.1 Karbon bazlı malzemeler.....   | 12        |
| 2.2.1.1 Aktif karbon (AC).....   | 13        |
| 2.2.1.2 Karbon nanotüpler (CNT).....   | 15        |
| 2.2.1.3 Karbon nanofiberler .....  | 16        |
| 2.2.1.4 Karbon arojeller .....   | 17        |
| 2.2.1.5 Karbon köpük .....   | 18        |
| 2.2.1.6 Grafen.....  | 19        |
| 2.2.2 İletken polimerler .....   | 20        |
| 2.2.3 Metal oksitler .....   | 21        |
| 2.2.4 Hidroksitler .....   | 22        |
| 2.3 Süperkapasitör Elektrot Üretiminde Biyo-Bazlı Malzemeler .....             | 22        |
| 2.3.1 Biyo-bazlı süperkapasitör elektrot üretiminde kullanılan yöntemler ..... | 23        |
| 2.3.1.1 Karbonizasyon yöntemi ile üretimi.....                                 | 23        |
| 2.3.1.2 Biyo şablon ile üretim .....   | 26        |
| 2.3.1.3 Biyo kompleks teknik ile üretimi .....                                 | 27        |
| 2.4 Kaynak Özetleri.....   | 28        |
| <b>3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....</b>  | <b>40</b> |
| 3.1 Poroz Karbon Üretimi İçin Çam Poleni Toplanması ve Kurutulması.....        | 40        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2 Poroz Karbon Üretim Aşamaları .....  | 41        |
| 3.2.1 Hidrotermal işlem (Ön karbonizasyon) .....   | 41        |
| 3.2.2 Isıl işlem (Karbonizasyon) .....   | 44        |
| 3.2.3 Poroz karbonun filtrasyon aşaması .....  | 46        |
| 3.2.4 Elektrot hazırlama aşamaları ve kullanılan malzemeler .....  | 47        |
| 3.2.5 Elektrokimyasal test teknikleri .....  | 50        |
| 3.2.5.1 Çevrimsel voltametre (CV) .....  | 50        |
| 3.2.5.2 Galvonistik dolma/boşalma testi (GCD) .....  | 52        |
| 3.2.5.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EİS) .....  | 53        |
| 3.2.6 Karakterizasyon teknikleri .....   | 54        |
| 3.2.6.1 Brunauer-emmett teller ( BET) .....  | 54        |
| 3.2.6.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....   | 55        |
| 3.2.6.3 Enerji yayımlı X-ışını spektrometresi (EDX) analiz yöntemi .....   | 58        |
| 3.2.6.4 Raman spektroskopisi (RS) .....  | 58        |
| 3.2.6.5 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) .....  | 63        |
| 3.2.6.6 Elementel analiz .....   | 65        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>  | <b>66</b> |
| 4.1 KOH Aktivasyonu İle Üretilmiş Poroz Karbon Karakterizasyonu .....  | 66        |
| 4.1.1 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analizleri .....   | 66        |
| 4.1.2 SEM görüntüleri .....  | 69        |
| 4.1.3 TGA/DTA analiz sonuçları .....   | 76        |
| 4.1.4 Raman sonuçları .....  | 77        |
| 4.1.5 Elementel analiz sonuçları .....   | 79        |
| 4.1.6 Elektrokimyasal performans sonuçları .....   | 79        |
| 4.2 CuCl <sub>2</sub> Aktivasyonu İle Üretilmiş Poroz Karbon Karakterizasyonu .....  | 85        |
| 4.2.1 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analizleri .....   | 85        |
| 4.2.2 SEM görüntüleri .....  | 88        |
| 4.2.3 Raman sonuçları .....  | 90        |
| 4.2.4 Elementel Analiz Sonuçları .....   | 92        |
| 4.2.5 Elektrokimyasal performans karakterizasyonu .....  | 93        |
| 4.3 Melamin (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> ) Katkılanmış Çam Poleninden Hazırlanan Numunenin Karakterizasyonu ..... | 96        |
| 4.3.1 SEM görüntüleri .....  | 96        |
| 4.3.2 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analizleri .....   | 98        |
| 4.3.3 Elementel analiz sonuçları .....   | 99        |
| 4.3.4 Elektrokimyasal performans karakterizasyonu .....  | 100       |
| 4.4 Adsorpsiyon Çalışmaları .....  | 104       |

|  |            |
|--|------------|
| 4.4.1 Adsorpsiyon işlemleri.....   | 104        |
| 4.4.1.1 Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile ölçüm sonuçları<br>..... | 105        |
| 4.4.1.2 Adsorpsiyon süresinin ve $Zn^{2+}$ derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....   | 107        |
| <b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>  | <b>111</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>  | <b>113</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>   | <b>123</b> |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Şekil 1.1:</b>  | Polen tanelerinin yapısının şematik gösterimi.....  | 2  |
| <b>Şekil 2.1:</b>  | Bir süperkapasitörün tipik yapısı: (1) güç kaynağı, (2) toplayıcı, (3) polarize elektrot, (4) Helmholtz çift katmanlı, (5) pozitif ve negatif iyonlara sahip elektrolit, (6) ayırıcı.....   | 4  |
| <b>Şekil 2.2:</b>  | Bazı enerji depolama araçlarının spesifik enerjileri ve güç kapasiteleri.....   | 4  |
| <b>Şekil 2.3:</b>  | Süperkapasitör çeşitleri.....   | 5  |
| <b>Şekil 2.4:</b>  | Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin temel yapı modeli gösterimi.....   | 5  |
| <b>Şekil 2.5:</b>  | Pseudokapasitör şematik gösterimi.....  | 7  |
| <b>Şekil 2.6:</b>  | Hibrit süperkapasitörün çalışma prensibini gösteren şematik diyagram.....   | 7  |
| <b>Şekil 2.7:</b>  | Hibrit elektrikli otomobilin şematik diyagramı.....   | 11 |
| <b>Şekil 2.8:</b>  | Enerji depolama aletlerinin güç ve enerji yoğunluk durumları.....   | 12 |
| <b>Şekil 2.9:</b>  | AC' nin şematik yapısı.....   | 14 |
| <b>Şekil 2.10:</b> | AC üretim süreci.....   | 15 |
| <b>Şekil 2.11:</b> | CNT çeşitleri: a)tek duvarlı nanotüp, b)çok duvarlı nanotüp.....  | 16 |
| <b>Şekil 2.12:</b> | Elektrospinning yöntem ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) altında fincan istifli karbon nanofiber yapıları.....   | 17 |
| <b>Şekil 2.13:</b> | Bir karbon aerojel yapısının şeması ve ilgili ısı transfer mekanizmaları. Isı, katı omurgayı oluşturan birincil parçacık zincirleri (kırmızı), termal radyasyon (sarı oklar) ve aerojelin gözenekli yapısında bulunan gaz molekülleri(mavi).....                    | 18 |
| <b>Şekil 2.14:</b> | Karbon köpük hazırlama basamakları.....   | 19 |
| <b>Şekil 2.15:</b> | Grafen hafifliğinin çiçek ile gösterimi.....  | 19 |
| <b>Şekil 2.16:</b> | Grafen ve türevlerinin farklı üretim yaklaşımları.....  | 20 |
| <b>Şekil 2.17:</b> | İletken polimer yapıları.....   | 21 |
| <b>Şekil 2.18:</b> | Biyo-nanoteknolojinin süperkapasitörlerde uygulanması.....  | 23 |
| <b>Şekil 2.19:</b> | İpek kozalarından gelen hiyerarşik gözenekli karbon mikrofiberleri imal etme yaklaşımının şematik gösterimi.....  | 26 |
| <b>Şekil 2.20:</b> | 140°C' de hidrotermal işlem ve 700°C' de karbonizasyon işlemi üretilen mezo gözenekli karbonların oluşumunun şematik gösterimi.....   | 26 |
| <b>Şekil 2.21:</b> | Yaprak yüzeyinde Cu yapıların büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.....  | 27 |
| <b>Şekil 2.22:</b> | RHC ve RHPC' nin spesifik kapasitansının akım yoğunluğuna bağlı grafiği.....  | 28 |
| <b>Şekil 2.23:</b> | a) Farklı polen içerikli malzemeler ve aktif karbondan üretilmiş süperkapasitörlerin spesifik kapasitanslarının karşılaştırılması b)Susuz EMIMBF <sub>4</sub> elektroliti içinde Lotus poleni içerikli süperkapasitörün farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri..... | 30 |
| <b>Şekil 2.24:</b> | 3D MnO <sub>2</sub> kompozitinin sistematik üretim şeması.....  | 30 |
| <b>Şekil 2.25:</b> | Karbonize edilmiş polenin, saf MnO <sub>2</sub> ve polen tabanlı MnO <sub>2</sub> /C elektrotlarının a)CV eğrileri ve b)dolma boşalma eğrileri.....   | 31 |
| <b>Şekil 2.26:</b> | Çam polenlerinin su arıtmada kullanılmak üzere tasarımının şematik göstergesi.....  | 31 |
| <b>Şekil 2.27:</b> | Çam poleni kullanılarak üretilen elektrotun a)farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) uzun süreli dolma boşalma verimliliği, c) Tuz giderme  | 32 |

|                    |  |           |
|--------------------|--|-----------|
|                    | etkinliği.....   |           |
| <b>Şekil 2.28:</b> | SEM görüntüleri a-b)saf A. Bengal bakterisi c-d) metal çöktürölmüş A.Bengal bakterisi.....   | <b>33</b> |
| <b>Şekil 2.29:</b> | 1 mV/s ve 0.5 A/g tarama hızında (a) CV ve (b) NPC ve PC'nin GCD eğrileri.....   | <b>34</b> |
| <b>Şekil 2.30:</b> | (a) SPC'lerin hazırlanmasının şeması. (b) Kuru patlıcanın SEM' i ve (c,d) SPC-1000'in farklı boyutlarda ki SEM görüntüleri.....                          | <b>35</b> |
| <b>Şekil 2.31:</b> | 2M KOH çözeltisinde numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu: a)CV eğrileri 10 mV s-1' de; b) farklı tarama hızlarında CH-0.015' in CV eğrileri..... | <b>36</b> |
| <b>Şekil 2.32:</b> | RPC' nin hazırlanmasının şematik gösterimi.....  | <b>37</b> |
| <b>Şekil 2.33:</b> | a) Şarj işleminden sonra seri halinde iki RPC tabanlı süperkapasitör; b) mavi bir LED' i çalıştırmanın farklı aşamaları.....                             | <b>37</b> |
| <b>Şekil 2.34:</b> | BET' e özđü yüzey alanı ile CO <sub>2</sub> adsorpsiyon alımı arasındaki korelasyon.....   | <b>38</b> |
| <b>Şekil 3.1:</b>  | Çam poleni toplama ve kurutma aşamaları.....   | <b>40</b> |
| <b>Şekil 3.2:</b>  | Poroz karbon üretim aşamalarını gösteren basit şema.....   | <b>41</b> |
| <b>Şekil 3.3:</b>  | Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ve elde edilen ürünler.....  | <b>42</b> |
| <b>Şekil 3.4:</b>  | Hidrotermal işlemin içerisinde gerçekleştirildiği çelik otoklav ve Teflon kap.....   | <b>43</b> |
| <b>Şekil 3.5:</b>  | Hidrotermal reaksiyon ve hidrotermal reaksiyonun yapıldığı etüv.....   | <b>43</b> |
| <b>Şekil 3.6:</b>  | a)Agat havan ve b)kayık Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> krozeje alınmış homojen karışım.....  | <b>44</b> |
| <b>Şekil 3.7:</b>  | Isıl işlem için kullanılan programlanabilir tüp fırın ve Mullit boru.....  | <b>45</b> |
| <b>Şekil 3.8:</b>  | Poroz karbon filtrasyon aşamaları.....   | <b>46</b> |
| <b>Şekil 3.9:</b>  | Poroz karbon üretiminde kullanılan üç elektrotlu hücre.....  | <b>48</b> |
| <b>Şekil 3.10:</b> | Süperkapasitör elektrot yapım aşamaları.....   | <b>49</b> |
| <b>Şekil 3.11:</b> | CV dalga formu.....  | <b>50</b> |
| <b>Şekil 3.12:</b> | Çevrimsel voltammogram izi.....  | <b>51</b> |
| <b>Şekil 3.13:</b> | İdeal kapasitör (dikdörtgen) ve pseudokapasitör (kavisli) arasındaki temel farklılıkları gösteren CV eğrileri.....                                       | <b>52</b> |
| <b>Şekil 3.14:</b> | Zamana karşı akım ve voltajın dolma boşalma eğrisi ve farklı akım yoğunluğunda aktif karbonun dolma/boşalma eğrileri.....                                | <b>52</b> |
| <b>Şekil 3.15:</b> | Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.....   | <b>53</b> |
| <b>Şekil 3.16:</b> | Micromeritics Gemini VII 2390 model bilgisayar donanımlı BET cihazı.....   | <b>55</b> |
| <b>Şekil 3.17:</b> | SEM' in çalışma prensibini gösteren şematik diyagram.....  | <b>56</b> |
| <b>Şekil 3.18:</b> | Leo Evo-40xVP model SEM cihazı.....  | <b>58</b> |
| <b>Şekil 3.19:</b> | IR' de iyonize ve iyonize olmayan radyasyon arasındaki görünür ışık bölümü.....  | <b>59</b> |
| <b>Şekil 3.20:</b> | Raman spektrumlarında yer alan durumları gösteren enerji seviyesi diyagramı.....   | <b>60</b> |
| <b>Şekil 3.21:</b> | Raman spektrometresinin şematik gösterimi.....   | <b>61</b> |
| <b>Şekil 3.22:</b> | Yakup otu, huş ağacı, meşe ve ıhlamurdan tek polen tanelerinden 633 nm lazer kaynağı kullanılarak Raman spektrumlarının karşılaştırılması.....           | <b>62</b> |
| <b>Şekil 3.23:</b> | Labarutavaramızda yer alan alan UniDRON markalı Raman cihazı.....  | <b>63</b> |
| <b>Şekil 3.24:</b> | Setaram labsys termogravimetri analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi (TGA/DTA) cihazı.....  | <b>64</b> |
| <b>Şekil 4.1:</b>  | Çam poleninden elde edilen poroz karbonun KOH aktivasyonu ile farklı oranlardaki a) adsorption/desorption izotermi b) gözenek boyut                      | <b>68</b> |

|                    |  |           |
|--------------------|--|-----------|
|                    | dağılımı.....  |           |
| <b>Şekil 4.2:</b>  | İşlemsiz çam polenin a) 500 b) 2000 ve c) 10000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.....   | <b>69</b> |
| <b>Şekil 4.3:</b>  | Hidrotermal işlem sonrası çam polenin a)1000 b)3500 ve c)10000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.....  | <b>71</b> |
| <b>Şekil 4.4:</b>  | Çam poleni/KOH (1:1) a) 1000 b) 10000 ve c) 50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.....   | <b>72</b> |
| <b>Şekil 4.5:</b>  | Çam poleni/KOH(1:2) a)1000 b)10000 ve c)50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.....   | <b>73</b> |
| <b>Şekil 4.6:</b>  | Çam poleni/KOH (1:3) a) 1000 b) 10000 ve c) 50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.....   | <b>75</b> |
| <b>Şekil 4.7:</b>  | 900 °C' de işlem görmüş, 1:2 (Çam/KOH) numunenin EDX analiz spektrumu.....   | <b>76</b> |
| <b>Şekil 4.8:</b>  | Çam polenin TGA/DTA analiz grafiği.....  | <b>77</b> |
| <b>Şekil 4.9:</b>  | Hidrotermal sonrası ve 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:5 oranında aktive edilmiş çam polenin raman eğrisi.....  | <b>78</b> |
| <b>Şekil 4.10:</b> | Farklı tarama hızlarında KOH ile 1:1 oranında aktive edilen poroz karbon elektrotun CV eğrileri.....   | <b>80</b> |
| <b>Şekil 4.11:</b> | İlk beş çevrimsel dolma-boşalma eğrisi. Şarj akımı 1 A/g' dir.....   | <b>80</b> |
| <b>Şekil 4.12:</b> | Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitansın değişimi.....   | <b>81</b> |
| <b>Şekil 4.13:</b> | KOH ile aktive edilen 1:1 oranındaki numunenin ilk 10 CV ve 2000 dolma-boşalma sonrası Nyquist eğrisi.....   | <b>82</b> |
| <b>Şekil 4.14:</b> | Farklı tarama hızlarında KOH ile 1:2 oranında aktive edilen poroz karbon elektrotun CV eğrileri.....   | <b>83</b> |
| <b>Şekil 4.15:</b> | İlk beş çevrimsel dolma-boşalma eğrisi. Şarj akımı 1 A/g' dir.....   | <b>83</b> |
| <b>Şekil 4.16:</b> | Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitansın değişimi..  | <b>84</b> |
| <b>Şekil 4.17:</b> | KOH ile aktive edilen 1:2 oranındaki numunenin CV ve 3500 dolma-boşalma sonrası Nyquist eğrisi.....  | <b>85</b> |
| <b>Şekil 4.18:</b> | Çam poleninden elde edilen poroz karbonun CuCl <sub>2</sub> aktivasyonu ile farklı oranlardaki a) adsorption/desorption izotermi ve b) gözenek boyut dağılımı.....                         | <b>87</b> |
| <b>Şekil 4.19:</b> | CuCl <sub>2</sub> ile aktive edilen a-c) 1:1 oranında ki poroz karbonun 1000, 50000, 100000 kat d-f) 1:3 oranında ki poroz karbonun 1000, 10000, 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri..... | <b>88</b> |
| <b>Şekil 4.20:</b> | CuCl <sub>2</sub> ile a-c) 1:5 oranında ki poroz karbonun 1000, 10000, 50000 kat d-f) 1:20 oranında ki poroz karbonun 1000, 10000, 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....               | <b>89</b> |
| <b>Şekil 4.21:</b> | 900 °C' de işlem görmüş, 1:5 (Çam/CuCl <sub>2</sub> ) numunenin EDX analiz spektrumu.....  | <b>90</b> |
| <b>Şekil 4.22:</b> | Hidrotermal sonrası ve CuCl <sub>2</sub> ile 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20 oranında aktive edilen çam polenin raman eğrisi. Lazer kaynağı: 785 nm.....   | <b>91</b> |
| <b>Şekil 4.23:</b> | Çam polenin KOH (1:2) ve CuCl <sub>2</sub> (1:5) ile karbonizasyon karşılaştırması. Lazer kaynağı: 785 nm.....   | <b>92</b> |
| <b>Şekil 4.24:</b> | CuCl <sub>2</sub> ile 1:5 oranında aktive edilen numunenin farklı tarama hızlarında CV eğrileri.....   | <b>93</b> |
| <b>Şekil 4.25:</b> | a)Farklı akım yoğunluklarında dolma-boşalma davranışları b) 2 A/g ilk on çevrimsel dolma-boşalma eğrisi.....   | <b>94</b> |
| <b>Şekil 4.26:</b> | CuCl <sub>2</sub> ile 1:5 oranında aktive edilen numunenin spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonksiyonu olan grafiği.....   | <b>95</b> |

|                    |  |            |
|--------------------|--|------------|
| <b>Şekil 4.27:</b> | CuCl <sub>2</sub> ile aktive edilen 1:5 oranındaki numunenin Nyquist grafiği.....  | <b>96</b>  |
| <b>Şekil 4.28:</b> | Melamin ile a-c) 1:2 oranında katkılanan numunenin 500, 10000 ve 40000 d-f) 1:5 oranında katkılanan numunenin 1000, 20000 ve 40000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri..... | <b>97</b>  |
| <b>Şekil 4.29:</b> | Çam poleninden elde edilen poroz karbonun melamin aktivasyonu ile farklı oranlardaki a) adsorption/desorption izotermi ve b) gözenek boyut dağılımı.....               | <b>99</b>  |
| <b>Şekil 4.30:</b> | Üç elektrotlu sistemde Melamin ile 1:5 oranında katkılanan numunenin farklı tarama hızındaki CV eğrileri.....  | <b>100</b> |
| <b>Şekil 4.31:</b> | Farklı akım yoğunluklarında dolma-boşalma eğrisi.....  | <b>101</b> |
| <b>Şekil 4.32:</b> | İlk on çevrimsel dolma-boşalma eğrisi. Şarj akımı 5 A/g' dır.....  | <b>102</b> |
| <b>Şekil 4.33:</b> | Spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonksiyonu olan grafiği.....  | <b>103</b> |
| <b>Şekil 4.34:</b> | Melamin ile katkılanan 1:5 oranındaki numunenin Nyquist grafiği.....   | <b>103</b> |
| <b>Şekil 4.35:</b> | Adsorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi.....  | <b>104</b> |
| <b>Şekil 4.36:</b> | FAAS ile Zn <sup>2+</sup> iyonlarına ait kalibrasyon grafiği.....  | <b>106</b> |
| <b>Şekil 4.37:</b> | Adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı grafiği.....   | <b>108</b> |
| <b>Şekil 4.38:</b> | Adsorbentlerin langmuir izotermi.....  | <b>110</b> |

## TABLolar DİZİNİ

|                    |   |            |
|--------------------|---|------------|
| <b>Tablo 2.1:</b>  | EDLC, pseudokapasitör ve hibrid kapasitörlerin karşılaştırılması.....   | <b>8</b>   |
| <b>Tablo 2.2:</b>  | Biyokütle esaslı malzemelerden sentezlenen karbon malzemelerin özellikleri ve süperkapasitörlerde kullanımları.....                       | <b>24</b>  |
| <b>Tablo 2.3:</b>  | Farklı polenlerden elde edilen yüzey alanları ve gözenek dağılımlarının aktif karbonla karşılaştırılması.....                             | <b>29</b>  |
| <b>Tablo 2.4:</b>  | BET yüzey alanı, aktif karbon (PC) ve NPC gözenek yapısı karakterizasyonu parametreleri yer almaktadır.....                               | <b>34</b>  |
| <b>Tablo 2.5:</b>  | CH-X' lerin BET yüzey alanları ve gözenek yapı parametreleri.....   | <b>36</b>  |
| <b>Tablo 4.1:</b>  | İşlemsiz, hidrotermal sonrası, KOH ve CuCl <sub>2</sub> ile aktive edilen polenlerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu..... | <b>66</b>  |
| <b>Tablo 4.2:</b>  | KOH ile aktive edilen numunelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.....  | <b>67</b>  |
| <b>Tablo 4.3:</b>  | KOH ile aktivasyon ile üretilmiş poroz karbonun elementel analiz yüzdeleri.....   | <b>79</b>  |
| <b>Tablo 4.4:</b>  | CuCl <sub>2</sub> ile aktive edilen numunelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.....                                      | <b>86</b>  |
| <b>Tablo 4.5:</b>  | CuCl <sub>2</sub> ile aktivasyon da elementel analiz yüzdeleri.....   | <b>92</b>  |
| <b>Tablo 4.6:</b>  | Çam poleni/Melamin ile aktive edilen numunelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.....  | <b>98</b>  |
| <b>Tablo 4.7:</b>  | Melamin ile katkılanarak üretilen poroz karbonun elementel analiz yüzdeleri.....  | <b>100</b> |
| <b>Tablo 4.8:</b>  | Zn <sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon koşulları.....   | <b>104</b> |
| <b>Tablo 4.9:</b>  | Zn <sup>2+</sup> iyonlarının Çam polen grubu adsorpsiyon oranları.....  | <b>106</b> |
| <b>Tablo 4.10:</b> | Çam polen grubunun Zn <sup>2+</sup> iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri....   | <b>107</b> |
| <b>Tablo 4.11:</b> | Zn <sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon koşulları.....   | <b>107</b> |
| <b>Tablo 4.12:</b> | Farklı adsorpsiyon süreleri için Zn <sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon oranları.   | <b>108</b> |
| <b>Tablo 4.13:</b> | Farklı adsorpsiyon sürelerinde, Zn <sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri.....  | <b>108</b> |
| <b>Tablo 4.14:</b> | Zn <sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon koşulları.....   | <b>109</b> |
| <b>Tablo 4.15:</b> | Zn <sup>2+</sup> derişiminin adsorpsiyona etkisi.....   | <b>109</b> |
| <b>Tablo 4.16:</b> | Langmiur izotermi için veriler.....   | <b>109</b> |

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>SC</b>             | : Süperkapasitör                                    |
| <b>EDLC</b>           | : Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör           |
| <b>ESR</b>            | : Eşdeğer seri direnç                               |
| <b>AC</b>             | : Aktif karbon                                      |
| <b>IUPAC</b>          | : Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği    |
| <b>CNT</b>            | : Karbon nanotüp                                    |
| <b>E<sub>d</sub></b>  | : Enerji yoğunluğu                                  |
| <b>C<sub>s</sub></b>  | : Özgül kapasitans                                  |
| <b>P<sub>d</sub></b>  | : Güç yoğunluğu                                     |
| <b>C</b>              | : Kapasitans  |
| <b>C<sub>dl</sub></b> | : Çift tabaka kapasitans                            |
| <b>η</b>              | : Kolombik verimlilik                               |
| <b>HRTEM</b>          | : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu |
| <b>RF</b>             | : Resorsinol formaldehit                            |
| <b>PF</b>             | : Fenol furfural                                    |
| <b>2D</b>             | : İki boyutlu                                       |
| <b>PA</b>             | : Poliasetilen                                      |
| <b>PPy</b>            | : Polipirol   |
| <b>PTP</b>            | : Politiyofen                                       |
| <b>PFU</b>            | : Polifuran   |
| <b>PIND</b>           | : Poliindol   |
| <b>PIN</b>            | : Poliinden   |
| <b>PVC</b>            | : Polivinol klorür                                  |
| <b>PTH</b>            | : Politiyofen                                       |
| <b>3D</b>             | : Üç boyutlu  |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <b>PTFE</b>              | : Politetrafloretilen  |
| <b>BET</b>               | : Brunauer-emmett teller                                       |
| <b>SEM</b>               | : Taramalı elektron mikroskobu                                 |
| <b>CV</b>                | : Çevrimsel voltametre   |
| <b>GCD</b>               | : Galvonistik dolma/boşalma testi                              |
| <b>EİS</b>               | : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi                      |
| <b>EDX</b>               | : Enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi                       |
| <b>LIBS</b>              | : Lazer kaynaklı bozulma                                       |
| <b>RS</b>                | : Raman spektroskopisi   |
| <b>IR</b>                | : Infrared spektroskopisi                                      |
| <b>DTA</b>               | : Diferansiyel termal analiz                                   |
| <b>TGA</b>               | : Termogravimetrik analiz                                      |
| <b>HÇAM</b>              | : Hidrotermal işlem yapılmış çam poleni                        |
| <b>HKOH</b>              | : KOH kimyasılı ile karbonize edilmiş çam poleni               |
| <b>HCuCl<sub>2</sub></b> | : CuCl <sub>2</sub> kimyasılı ile karbonize edilmiş çam poleni |

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## POLEN İÇERİKLİ NANOYAPILI MALZEME ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT TASARIMI

Yıldız EMRE ŞENGÜL

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

126+XVI sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Funda ATALAY

Karbon içeren malzemeler kataliz, sensör, enerji ve çevre gibi birçok teknolojik alanda kullanımı ile dikkat çekmektedir. Özellikle yüksek yüzey alanı, iyi iletkenliği ve gözenekli yapısı nedeniyle aktif gözenekli karbonlar çift katmanlı süperkapasitörlerin üretiminde öne çıkmaktadır.

Bu nedenle bu tez kapsamında, öncelikle ucuz ve kolay olarak temin edilebilmesi, ayrıca çevre dostu ve yeşil mutabakata uygun tekniklerle karbon kaynağına dönüştürülebilmesi açısından, çam polenleri nanoyapılı ve mezogözenekli karbon malzemeleri üretmek amacıyla kullanılmıştır. Çam ağaçlarından elde edilen polenler, ilk olarak hidrotermal yöntemle saf suda ön karbonizasyona tabii tutulmuştur. Daha sonra farklı oranlarda KOH

ve  $\text{CuCl}_2$  ile aktive edilip, ardından  $900\text{ }^\circ\text{C}$  de ısıl işlem yapılarak nano yapılı gözenekli karbonlar elde edilmiştir. Elde edilen malzemenin yüzey yapısı ve morfolojisi SEM, Raman ve BET teknikleri ile incelenmiştir. Maksimum yüzey alan KOH ile 1:2 oranda (polen: aktivasyon oranı) aktivasyonu yapılmış malzeme için,  $2030\text{m}^2/\text{g}$  olarak elde edilirken,  $\text{CuCl}_2$  ile 1:5 oranda aktivasyonu yapılmış malzemede  $737\text{ m}^2/\text{g}$  olarak elde edilmiştir. KOH ile aktivasyonu yapılmış malzeme yüzey alanı yüksek olmasına rağmen, karbonizasyon sonrası polen yapısı bozulmuştur. Fakat  $\text{CuCl}_2$  ile aktivasyonun yapılmış numunede polen çapı önemli ölçüde küçülürken, kısmen morfolojinin korunduğu belirlenmiştir.

Polen aracılığı ile üretilmiş mezo-gözenekli bu yapılar süperkapasitör elektrodu oluşturmada, elektrot aktif malzemesi olarak kullanılarak elektrokimyasal performansları test edilmiştir. 1:1 oranda KOH ile aktivasyon yapılmış poroz karbon içeren süperkapasitör elektrodun, maksimum spesifik kapasitesinin  $157\text{ F/g}$  olarak elde edilirken, 1:5 oranda  $\text{CuCl}_2$  ile aktive edilmiş poroz karbon içerikli elektrot için spesifik kapasite  $131,5\text{ F/g}$  bulunmuştur.

Ayrıca çevre uygulamalarına yönelik olarak, bu malzemelerin adsorpsiyon özellikleri belirlenerek, sulu ortamdaki metal iyonlarının gideriminde kullanımı araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** süperkapasitör, elektrot, poroz, nanoyapı, çam poleni, aktivasyon, karbonizasyon

# ABSTRACT

Master Thesis

## POLLEN-CONTAINING NANOSTRUCTURED MATERIAL PRODUCTION AND SUPERCAPACITOR ELECTRODE DESIGN

Yıldız EMRE ŞENGÜL

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Physics

126+XVI sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATALAY

Carbon-containing materials attract attention with their use in many technological fields such as catalysis, sensor, energy and environment. Activated carbons stand out in the production of double-layer supercapacitors, especially due to their high surface area, good conductivity and porous structure.

Within the scope of this thesis, pine pollen has been used to produce nanostructured and mesoporous carbon materials, since it can be obtained cheaply and easily and can be converted into a carbon source with environmentally friendly and green consensus techniques. Pine pollen was first pre-carbonized in pure water by the hydrothermal method. Afterward, nano-structured porous carbons were obtained by activating with KOH and  $\text{CuCl}_2$  in different proportions and then heat treatment at 900 °C. The surface structure,

textural properties and morphology of the obtained material were examined by SEM, Raman and BET techniques. While the maximum surface area was obtained as 2030m<sup>2</sup>/g for the material activated with KOH at a ratio of 1:2 (pollen: activation material), it was obtained as 737 m<sup>2</sup>/g for the material activated with CuCl<sub>2</sub> at a ratio of 1:5. Although the surface area of the material activated with KOH is high, the pollen structure has deteriorated after carbonization. However, while the diameter of the pollen significantly decreased in the sample activated with CuCl<sub>2</sub>, it was determined that the morphology was partially preserved.

These mesoporous structures produced by pollen were used as electrode active material to form supercapacitor electrodes and their electrochemical performance was tested. The maximum specific capacitance of the supercapacitor electrode containing porous carbon activated with KOH at a ratio of 1: 2 was obtained as 237.5 F/g, while the specific capacitance for the electrode containing porous carbon activated with CuCl<sub>2</sub> at a ratio of 1: 5 was 131.5 F/g.

In addition, for environmental applications, the adsorption properties of these materials were determined and their usage in the removal of metal ions from the aqueous environment was investigated.

**Keywords:** supercapacitor, electrode, porous, nanostructure, pine pollen, activation, carbonization

# 1.GİRİŞ

Enerji üretimi ve bunların depolanması artık önemli bir sorun haline geldiğinden bu yöndeki çalışmalar son 20 yıldır oldukça yoğunlaşmış ve birçok malzeme üretilmiştir. Mevcut enerji kaynakları ve bunları kullanımları sadece ekonomik kalkınma için hayati öneme sahip olmayıp, aynı zamanda bir ülkenin modernleşmesi ve yaşam standartlarının iyileştirilmesi için gereklidir. Küresel ısınma, kaynak kıtlığı ve ekolojik çevre sorunları, insan toplumunun gelişimi ile giderek daha ciddi hale gelmiştir. Ancak bu kaynaklardan enerji üretim ve tüketimi mevsim, hava koşulları ve coğrafi koşullara büyük ölçüde bağlı olup, ayrıca üretilen fazla enerjinin depolanması da ayrı bir sorundur. Gelişmelere ayak uydurabilmek ve bu alanda atılım yapabilmek için, üretim yöntemlerinin ucuz kolay ve çevre dostu tekniklerle yapılabilmesi bir ihtiyaç haline gelmiştir.

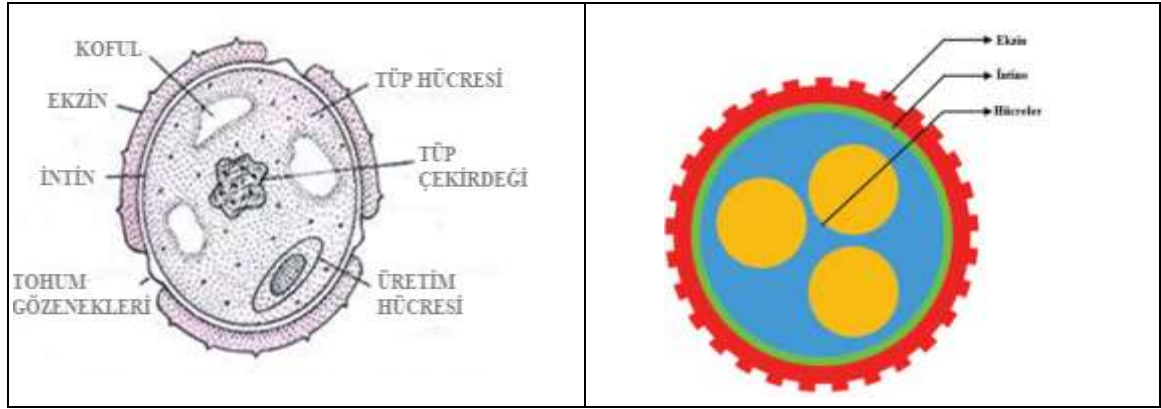
Bu tezde süperkapasitör elektrot tasarımı için çevre dostu, yenilenebilir ve ucuz bir malzeme olan polenler kullanılmıştır.

Polen taneleri daha yüksek bitkilerin erkek gametleridir ve erkek üreme organı olarak bilinmektedir. Genellikle altın sarısı olarak üretilir. Değişik renklerde ve şekillerde görülebilir ve çapları genellikle 2 ila 250 µm arasında değişir. Tek bir tipi yoktur. Bir polen tanesi bir dış tabakadan (eksine) ve bir iç tabakadan (intin) yapılıdır. Ekzin, kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı son derece dirençli olan karotenoidlerin ve karotenoid esterlerin karmaşık bir polimeri olan sporopollenin'den oluşur. Selülozdan oluşan intin, aynı zamanda üretken ve vejetatif bir çekirdek, nişasta granülleri ve polisakkarit parçacıkları gibi organelleri de içeren polen sitoplazmasını içine alır. Şekil 1.1' de polenin yapısını şematik kısmı yer almaktadır. Şekil 1.1' de görüldüğü gibi Polen taneleri üç ayrı bölümden oluşur:

Sitoplazma; bir veya daha fazla bitkisel çekirdek ve bir üreme çekirdeğinden oluşur;

İntin; duvarın iç tabakası selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur;

Ekzin; esas olarak uzun zincirli yağ asitleri, fenilpropanoidler, fenolikler, karotenoidler ve ksantofil içeren duvarın bir dış tabakası.



**Şekil 1.1:** Polen tanelerinin yapısının şematik gösterimi [1,2].

Polen yapısında farklı şekiller olsa da, genellikle küreseldir. Dış kısmında yer alan dirençli duvar ve iç kısımda yer alan hücresel içerik vardır. [1]. Yaptığımız çalışmalar da çam polenini kullandık.

Çam, *Pinaceae* familyasına ait açık tohumlu, kozalaklı bir ağaçtır. Çam ağaçları rüzgârla tozlaşır ve dağılmaları için çok sayıda hafif polen üretirler. Çam polenleri iki keselidir (bisaccate). Çam poleninin boyutu, iki boş hava kesesi (rüzgâr tozlaşması sırasında yüzdürme sağlamak için) ve genetik materyali içeren merkezi bir bölmeden (korpus) oluşan üçlü yapı ile yaklaşık 45-75 µm boyutlarındadır. Hava keseleri doğada kırılığandır. Merkezi boşluk (korpus) daha kalın duvarlıdır ve daha seçicidir. Çevresel koşullar yapılarını etkiler. Dehidrasyon sırasında hava keseleri küçülür ve merkezi boşluğa yaklaşır. Çam poleni besin açısından zengin bir kaynaktır (vitaminler, hormon güçlendirici vb.) ve anti-inflamatuar (metilsülfonilmetan içerir) ve anti-oksidan özellikler ile birlikte uzun zamandır bir süper gıda olarak kabul edilmektedir. Binlerce yıldır Asya, özellikle Çin ve Kore'de besin değeri ve en yüksek testosteron kaynağı olarak kullanılmaktadır [3].

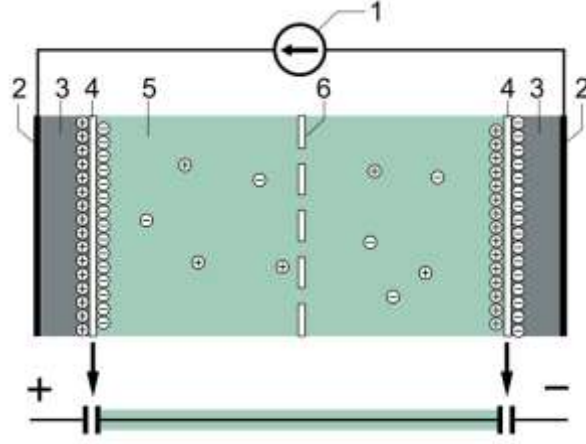
Polen tanımlaması için geleneksel yöntemler morfolojik bilgilerin analizine dayanmaktadır. Bu yöntemler arasında polenin optik veya elektron mikroskopları ile gözlenmesi ve tane büyüklükleri, şekilleri ve yüzey yapılarının referans poleninkilerle karşılaştırılması bulunmaktadır. Doğal olarak, patern tanıma yoluyla poleni tanımlayabilen hızlı, yüksek derecede otomatik spektroskopik bir yöntem, polen analizi için geri dönüş sürelerini iyileştirecektir [4].

## 2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Süperkapasitörler (SC)

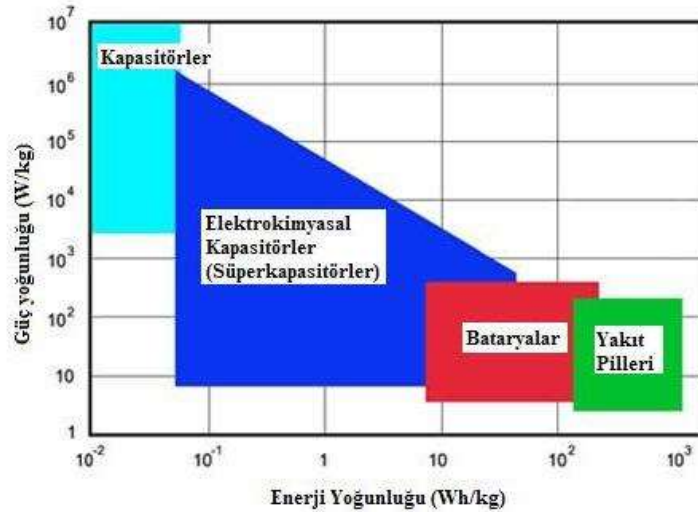
Son yıllardaki araştırmalar enerji tüketimini ve doğal kaynakları korumak üzerine yoğunlaşmıştır. Yenilenebilir enerji konusunda çok fazla araştırma yapılmaktadır ancak nüfus sürekli artmaya devam ettikçe, mevcut enerji depolaması için kullanılan yöntemleri geliştirme veya değiştirme çok önem kazanmıştır. Üretilen bu enerjiyi ihtiyaç durumunda kullanmak üzere bu enerjiyi depolayabilen sistemlere de ayrıca ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle son 30 yıldır yoğun bir şekilde çalışılan süperkapasitörler bu ihtiyacı karşılamak için umut vaat etmektedir.

Süperkapasitörler çevre dostu ve yüksek güçlü enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi, fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan mevcut enerji ve çevresel krizleri çözmek için potansiyel bir çözüm olarak görülmektedir. Süperkapasitörler kapasitörler gibi davranırlar ama güç ve enerji yoğunluğu olarak kapasitörlerden farklılık gösteren enerji depolama sistemleridir. Enerji üretimi önemli olduğu kadar, enerjinin depolanması, verimliliği ve çevresel kaygıların en aza indirilmesi de önemli zorluklardan bazılarıdır. Buna göre, süper kapasitörler, çevre dostu özellikleri, spesifik kapasitans değerleri, hızlı şarj-deşarj özellikleri ve gelecek vaat eden depolama yetenekleri nedeniyle, çoğunlukla askeri amaçlı endüstriyel alanlarda ve elektrikli araçları içeren otomotiv endüstrisinde birçok uygulamaya sahiptir. Enerji depolama cihazlarındaki yüksek talepler, düşük maliyetli imalat ve çevre dostu malzemeler gerektirir. Bir süperkapasitör cihazının gerçek performansı sistemin güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu ile ölçülür. Süperkapasitörler üzerinde yapılan ve halen devam eden araştırmaların çoğu, şarj-deşarj döngüsü, yük transfer direnci, frekans tepkisi, malzemelerin minyatürleştirilmesi vb., süperkapasitörlerin uygulamalardaki verimliliği ve performansları, voltaj penceresi, süperkapasitörlerin üstün döngü kararlılığı, minyatürleştirilmesi esnek, daha hafif ve şeffaf alt tabakalara entegrasyonunun iyileştirilmesiyle yapılabilir [5]. Bir süperkapasitör, geleneksel kapasitörler ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Kapasitans aralığı 100-10000 Farad arasındadır [6]. şekil 2.1'de görüldüğü gibi bir süperkapasitörün tipik yapısı yer almaktadır.



**Şekil 2. 1:** Bir süperkapasitörün tipik yapısı: (1) güç kaynağı, (2) toplayıcı, (3) polarize elektrot, (4) Helmholtz çift katmanlı, (5) pozitif ve negatif iyonlara sahip elektrolit, (6) ayırıcı [7].

Güç yoğunluğuna karşı enerji yoğunluğunun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen Ragone grafiği Şekil 2.2’de verilmiştir.

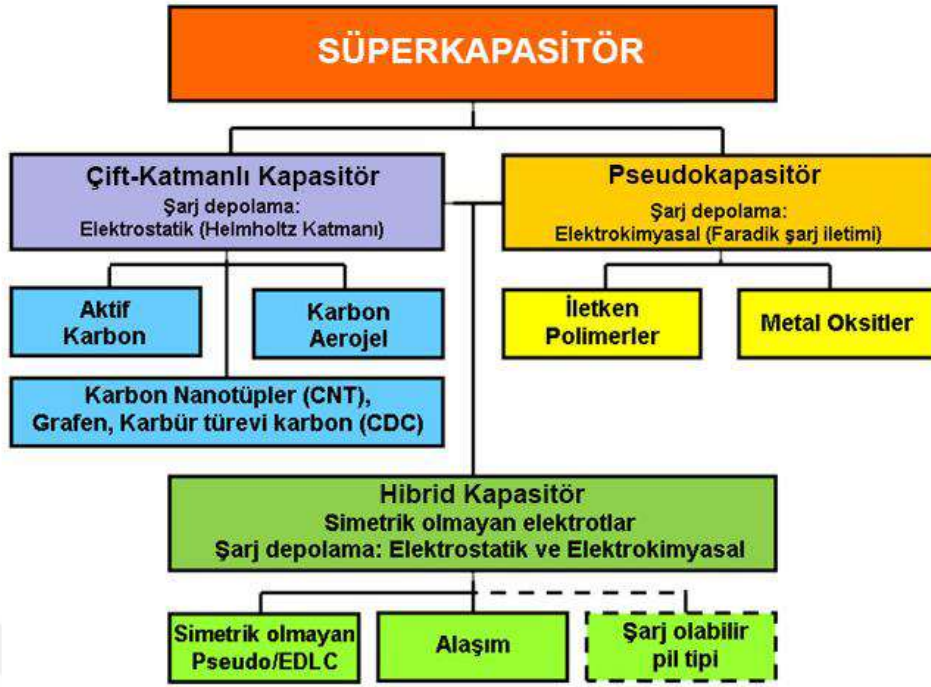


**Şekil 2. 2:** Bazı enerji depolama araçlarının spesifik enerjileri ve güç kapasiteleri [8].

Ragone grafiği enerjinin ne kadar depolanabileceğine (düşey eksen) ve enerjinin ne kadar sürede aktarılabilceğini (dikey eksen) gösterir. Ragone grafiğinde yakıt pilleri ve bataryalar; yüksek enerjiye sahipken güç yoğunluğunda düşüktür, süperkapasitörlerin ise güç yoğunluğunun yüksek, enerji yoğunluğunun düşük olduğu görülmektedir.

### 2.2.1 Süperkapasitör çeşitleri

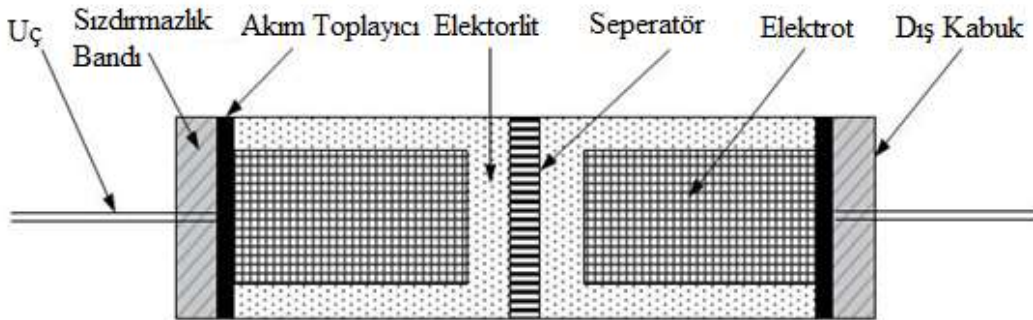
Süperkapasitörler; Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak üç grupta incelenmektedir (Şekil 2.3). Süperkapasitörler elektrot malzemelerin içerisinde ve kullanılan elektrotların cinsine göre karakterize edilirler.



Şekil 2. 3: Süperkapasitör çeşitleri [9].

#### 2.2.1.1 Çift katmanlı kapasitör (EDLC)

EDLC' ler , bugün en umut verici enerji depolama teknolojilerinden biri olarak kabul edilmektedir. EDLC, iki ideal olarak polarize edilebilir elektrottan oluşur [10]. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerde, elektrik yükü elektrot/elektrolit ara yüzünde elektrostatik olarak depolanır [11]. EDLC, birden fazla elektrot bir araya getirilerek yüksek kapasitans ve çalışma voltajına sahip olarak üzere dizayn edilebilirler [12]. EDLC' nin temel yapı modeli Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2. 4: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin temel yapı modeli gösterimi [12,13].

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler elektrik yükünü doğrudan elektrotun çift tabakasında tutar [12,14]. Ara yüz boyunca şarj aktarımı olmadığından, bu gerçek bir

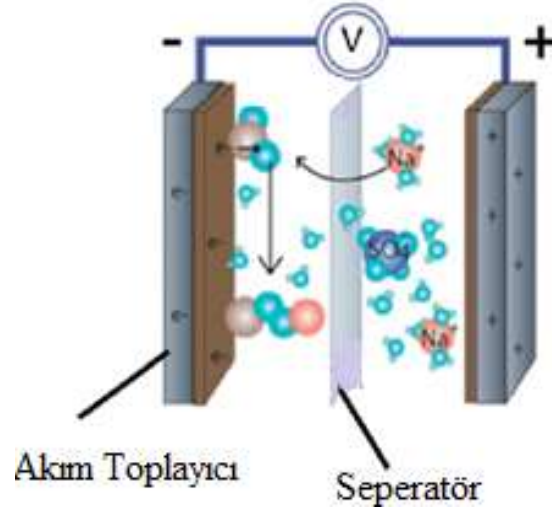
kapasitans etkisidir. Kapasitans, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki yük birikiminden kaynaklanır. Bu nedenle, spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutunun kontrol edilmesi ve elektrik iletkenliğinin artırılması, yüksek depolama kapasitesi elde etmenin en etkili yoludur [15-16]. EDLC' ler elektrot olarak poroz karbon mnumenelerde tercih edilmektedir. Elektrot yüzeyinde yer alan gözenekler aracılığıyla, diğer kapasitörlere kıyasla fazla yük yüzeyde toplayabilmektedir. Elektrot üretimin de kullanılan karbon bazlı malzemeler arasında; aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon köpük, grafen ve karbon arojeller gelmektedir.

Son zamanlarda, birçok biyokütle atığı doğada çok ve kolay bulunması nedeniyle aktif karbonların EDLC elektrotu olarak kullanımı giderek artmaktadır. Literatürde, Argan ağacı tohumu kabuğu, patlıcan atığı, palmye ağacı nişastası, muz lifleri, çam ağacı kozalakları, pirinç kabuğu, farklı polenlerden farklı yöntemlerle üretilmiş aktif karbonların EDLC elektrotu olarak kullanıldığı görülmektedir. [17].

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler de yüksek kapasite, yüksek dayanıklılık ve hızlı şarj-deşarj özelliği önemlidir, ancak düşük enerji yoğunluğu pratik kullanımı engellemektedir [18].

### **2.2.1.2 Pseudokapasitör**

Pseudokapasitörler, tasarım olarak elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere benzerler, iletken polimer veya metal-oksit olarak kullanılan elektrotlar ve bir ayrıştırıcıdan oluşurlar. Ancak ara yüzeyde tersinir faradayik reaksiyonların gerçekleşmesi çift tabaka kapasitöre ek bir katkı getirir. Bu nedenle, bu tür kapasitörlere pseudokapasitör denir. Pseudokapasitör bir elektrotun yüzeyinde meydana gelen hızlı faradayik reaksiyonlardan üretilir. Elektrotlar aynı cins ise kapasitörler simetrik, farklı cinsten ise asimetriktir. Pseudokapasitör elektrot, genel olarak iletken polimerler içerir. Bunlar polipirol, PANİ, poly(3-methylthiophene) (pMeT) gibi iletken polimerlerdir ve EDLC' leri oluşturan karbon temelli malzemelerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek kapasitans değerine sahiptir ve nano boyutta üretilenlerinden yüzey alanları oldukça geniştir [19]. Yüksek iletkenliklerinden ve kapasitif özelliklerinden dolayı metal-oksit malzemeler pseudokapasitör yapımında tercih edilen diğer bir malzemedir. Metal oksitler, yüksek spesifik kapasitansları ve düşük dirençleri nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanılırlar.

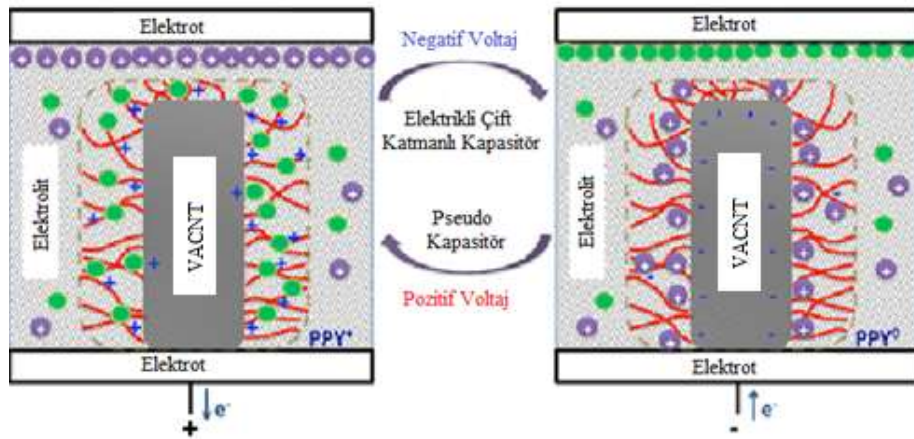


Şekil 2. 5: Pseudokapasitör Şematik Gösterimi [20].

EDLC' lere kıyasla, pseudokapasitif elektrotlar, ilgili faradayik reaksiyonlar nedeniyle çok daha yüksek depolama sağlamaktadır [21].

### 2.2.1.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler, EDLC ve psödokapasitörün aksine daha iyi performans elde edilmek üzere üretilmiştir. Hibrit kapasitörler de elektrotlar hem EDLC hem de pseudokapasitans özellik sergilemektedir. Şekil 2.6' da görüldüğü gibi pozitif voltaj uygulandığında süperkapasitör, negatif yüklü dodesil benzen sülfonat ( $C_{18}H_{29}NaO_3S$ )(yeşil) iyonlarının PPY okside edecek şekilde pozitif yüklü elektroda doğru çekildiği ve pseudo süperkapasitör etkisi gösterdiği, negatif voltaj uygulandığında ise PPY' nin indirgendiği ve pozitif yüklü  $Na^+$  (mor) iyonlarının EDLC çalışma modu sağlayan çift katmanda birikmeye başladığı görülmektedir (VACNT=Dikey olarak hizalanmış karbon nanotüp).



Şekil 2. 6: Hibrit süperkapasitörün çalışma prensibini gösteren şematik diyagram [22].

Yük depolamak için hem faradayik hem de faradayik olmayan reaksiyonların gerçekleştiği hibrit kondansatörler de döngüsel kararlılığı kaybetmeden EDLC' ler den daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları elde edilmiştir. Bu süperkapasitör sınıfı, farklı elektrot malzemelerinden oluşan çeşitli elektrot türlerini kullanır. Malzemeler metal oksit olabilir veya karbon yapı üzerinde iletken polimer olabilir. Hibrid kapasitörler, geniş anot kapasitesi, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu, yüksek güvenilirlik, -20 °C ile 70 °C arasında değişen çalışma sıcaklıkları ve düşük kendiliğinden boşalma nedeniyle yüksek hücre kapasitesine sahiptir [23-24].

**Tablo 2. 1:** EDLC, pseudokapasitör ve hibrid kapasitörlerin karşılaştırılması [25-26].

| EDLC  | Pseudokapasitör  | Hibrit kapasitör   |
|---|--|--|
| Karbon elektrot malzemesi   | Elektrot materyali olarak metal oksitler ve iletken polimerler                                       | Elektrot materyali karbon ve metal oksit/iletken polimerlerin bir kombinasyonu   |
| Şarj depolama mekanizması, elektrokimyasal çift katmanlı oluşum   | Yük-redoks reaksiyonları (Faradayik işlem) ile depolama  | Yük, heme faradayik hem de faradayik olmayan işlemlerle depolama                 |
| Düşük enerji yoğunluğu ( $E_d$ ), iyi hız özelliği, iyi döngüsel kararlılık, düşük özgül kapasitans ( $C_s$ ) | Yüksek özgül kapasitans ( $C_s$ ), yüksek enerji yoğunluğu ( $E_d$ ), yüksek güç yoğunluğu ( $P_d$ ) | Yüksek enerji yoğunluğu ( $E_d$ ), yüksek güç yoğunluğu ( $P_d$ ), iyi stabilite |

### 2.2.3 Süperkapasitörlerin parametreleri

Sentezlenen elektrot malzemelerinin performansını değerlendirmekte, kapasitans, spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu gibi parametrelere bakılır. Spesifik kapasitans üç farklı metodla belirlenebilir; Çevrimsel voltametri, galvanostatik dolma-boşalma ve elektrokimyasal empedans spektrokopi.

Bir cismin elektrik yükü depolayabilme yeteneğine kapasite denir. Kapasitansın birimi Farad' dır ve Eş. 2.1' de verildiği gibi gösterilir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Çok önemli parametrelerden olan ara yüz kapasitansı, spesifik enerji ve güç yoğunluğu gibi parametreler çok fazla incelenmemiştir. Her bir elektrodun ara yüzündeki çift tabakanın kapasitansı  $C_{dl}$  ile gösterilir ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör elektrotunun çift katmanlı kapasitansı, aşağıdaki şekildedir:

$$C_{dl} = A \frac{\epsilon A}{4\pi t} \quad (2.2)$$

$\epsilon$  elektrikli çift katmanlı bölgenin dielektrik sabiti,  $A$  elektrotun yüzey alanıdır ve  $t$  elektrikli çift katmanın kalınlığıdır.

Metal oksitlerin teorik pseudokapasiteleri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir

$$C = \frac{n \times F}{M \times V} \quad (2.3)$$

burada  $n$  redoks reaksiyonu transfer elektron ortalama sayısıdır,  $F$  Faraday' dır,  $M$  metal oksidin molar kütesidir ve  $V$  çalışma voltajı penceresidir.

Enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu, aşağıdaki bağlantılar kullanarak elde edilebilecek bir süperkapasitörün performansını değerlendirmek için iki önemli parametredir.

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2.4)$$

$$P_{max} = \frac{V^2}{4R} \quad (2.5)$$

$C$  kapasitans,  $V$  kapasitansın çalışma potansiyel aralığı ve  $R$  eşdeğer seri dirençtir (ESR).

Ortalama kapasitans ( $C$ ) çevrimli voltametri eğrisinden (CV)

$$C = \frac{I}{\frac{d\vartheta}{dt}} \quad (2.6)$$

Çevrimsel voltametri eğrilerinden spesifik kapasitans aşağıdaki bağlantı yardımıyla hesaplanır.

$$C_{cv} = \frac{1}{2mv} [Q_a + Q_c] \quad (2.7)$$

burada  $Q_a$  ve  $Q_c$ , potansiyel tarama bölgesindeki anodik yük ve katodik yük olup,  $m$  elektrotun aktif kütlesi  $v$  ise tarama hızlarıdır.

Galvanostatik dolma-boşalma eğrilerinden spesifik kapasitans, aşağıdaki ifade ile hesaplanır.

$$C = \frac{I\Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2.8)$$

Galvanostatik dolma-boşalma,  $C$  ( $Fg^{-1}$ ) spesifik kapasitans,  $I$  (A) uygulanan akım,  $V$  potansiyel (V) ve  $m$  (g) elektrot yüzeyindeki elektroaktif madde kütesidir.

Spesifik kapasitans değerleri ayrıca empedans spektroskopisi tekniği ile

$$C_m = \frac{1}{m \times j \times 2\pi f \times Z''} \quad (2.9)$$

ifadesinden hesaplanır  $C_m$  spesifik kapasitansı,  $z''$  sanal direnç  $f$  frekans ve  $m$  elektrot aktif maddenin kütlesini gösterir .

Süperkapasitörün boşalma süresinin dolma süresine oranı Kolombik verimlilik ( $\eta$ ) olarak tanımlanır ve Eş. 10 ile gösterilir .

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} \times \%100 \quad (2.10)$$

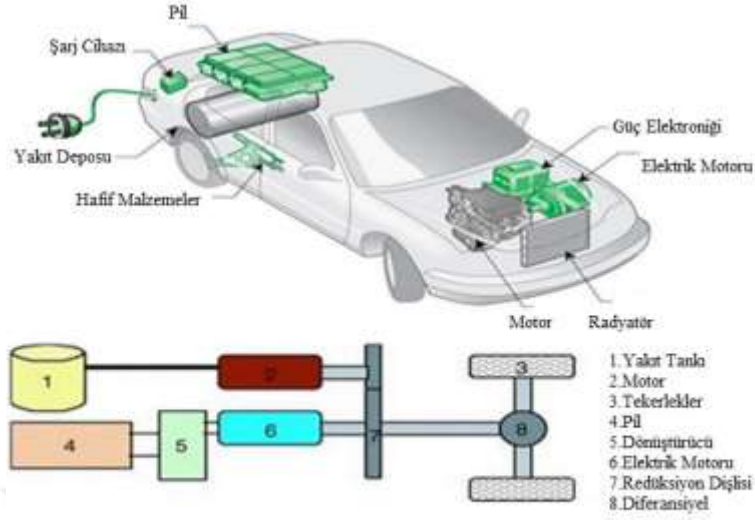
$t_D$  boşalma süresi,  $t_C$  dolma süresidir.

#### 2.2.4 Süperkapasitörlerin kullanım alanları

Gelecekte enerji sorununa çözüm getirecek teknolojilerden biri olan süperkapasitörlerin uygulama alanlarından bazıları aşağıda sıralanmıştır.

a) Bellek Yedekleme: Artık birçok cihazda dijital bileşenler belleğe sahip ve hatta güç kaynağında çok kısa bir kesinti olması saklanan bilgilerin kaybolmasına neden olabilir. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler de uzun ömürleri nedeniyle yedek güç kaynağı olarak iyi bir seçimdir.

b) Elektrikli Araçlar: Süperkapasitörler, rejeneratif fren sistemli araçlarda zaten var. Bu kimyasal reaksiyona dayalı bataryalara göre daha fazla güç yoğunluğu sayesinde, elektrikle hızlı bir şekilde depolanmalarını ve deşarj edilmelerini sağlar, frenleme sırasında üretilen enerjiyi toplamak için kullanılır, sonra da hızlanma üzerine hemen serbest bırakır. Toyota FCHV gibi tam hücre bazlı otomobiller, hidrojen yakıt hücrelerinin tek başına yapmakta zorlandıkları yardımcı hızlandırıcı gücü sağlamak için süperkapasitörleri de kullanmaktadır. Şekil 2.7’de hibrid elektrikli otomobilin şematik diyagramı yer almaktadır.

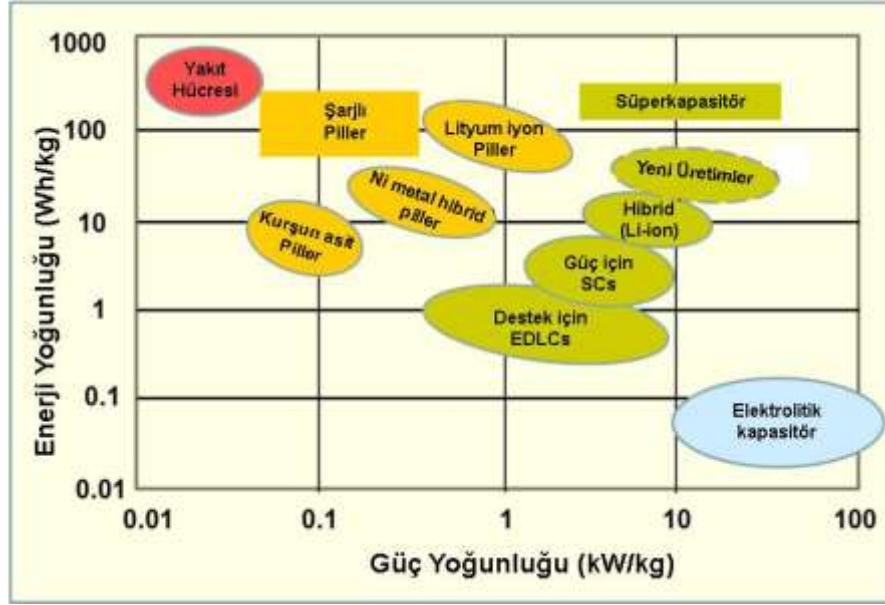


**Şekil 2. 7:** Hibrit elektrikli otomobilin şematik diyagramı [27].

c)Güç Kalitesi: Güç dağıtımının güvenilirliğini ve kalitesini artırmak için, EDLC' ler bir enerji depolama cihazı olarak iyi bir alternatif olabilir. Kısa süreli, hızlı yanıt veren uygulamalar için, piller tercih edilmez veya uygun değildir ve bu uygulamalar için pil tüketilirse, pilin ömrü azalır.

d)Taşınabilir Güç Kaynakları: Orta düzeyde enerji ihtiyacı olan taşınabilir elektronik cihazlar için süperkapasitörler, şarj edilebilir güç kaynakları olarak çalışmak için çok uygundur. Batarya güç kaynaklarını kullanan cihazların çoğu, uzun şarj sürelerine sahiptir ve gece boyunca şarj edilmesi gerekir. Bu hızlı bir şekilde şarj edilmesi ve boşaltılmasını gerektirir ve süperkapasitörler hızlı bir şekilde şarj ve deşarj edilebilir [28].

Kısacası süperkapasitörler sayesinde cep telefonunu birkaç saniyede, elektrikli arabaları 1-2 dakikada şarj edebilir. Bu bakımdan süperkapasitörler şimdinin ihtiyacı ve geleceğin gelişen teknolojisidir.



Şekil 2. 8: Enerji depolama aletlerinin güç ve enerji yoğunluk durumları [29].

Şekil 2.8’ de süperkapasitörlerle birlikte diğer enerji depolama aletlerinin güç ve enerji yoğunlu durumları gösterilmiştir. Süperkapasitörler yeterli enerji yoğunluğuna sahip olmasalar bile, yapılan araştırmalar ile gelecek de süperkapasitörlerin daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olmaları hedeflenmektedir.

## 2.2 Süperkapasitör Elektrot Yapımında Kullanılan Malzemeler

Süperkapasitör elektrot malzemeler dört kategoriye ayrılabilir. Bunlar karbon bazlı malzemeler, iletken polimerler, metal oksitler ve hidroksitler.

### 2.2.1 Karbon bazlı malzemeler

Karbon doğada bulunan en yaygın elementlerden biridir. Doğada saf haliyle, grafit ve elmas şeklinde bulunur. Karbonun yaklaşık on milyon farklı bileşik oluşturduğu bilinmektedir.

SC de kullanılan elektrot malzemelerin iyi iletkenliği, yüksek sıcaklık kararlılığı, uzun süreli kimyasal stabilite, yüksek korozyon direnci, birim hacim ve kütle başına yüksek bir yüzey alanlarının olması gerekir. Ayrıca çevre dostu ve düşük maliyetli olmalıdır karbon bazlı malzemeler bu nedenle tercih edilmektedir [30]. Aşağıda, SC üretimin de kullanılan karbon malzemeler ile ilgili bilgi verilmiştir.

### 2.2.1.1 Aktif karbon (AC)

AC, büyük kristal formu gözenek yapısı, yüksek yüzey alanına sahip (400-1600 m<sup>2</sup>/g), gözenek hacmi (>30m<sup>3</sup>/100g) ve gözenek genişliği (0,3nm-1000nm) ağırlıklı olarak amorf bir katı olan karbon maddelerin genel adına aktif karbon denilmektedir. Karbon yapıları malzemelerin farklı işlemlerden geçirilerek aktive edilmesi sonucu elde edilir. AC, üretim süreçleri genel olarak iki yöntem kullanılarak elde edilmektedir bunlar, fiziksel ve kimyasal aktivasyon veya her ikisinin birlikte kullanılmasıyla birlikte çok çeşitli hammaddelerden üretilebilir. AC' nin adsorpsiyon özellikleri, kullanılan malzemelere, aktivasyon yöntemi ve üretim süreçlerine göre değişir. AC, yeniden oluşturulabilen geri dönüştürülebilir bir malzemedir bundan dolayı ucuz ve yenilenebilir bir hammadde seçilerek ve uygun bir üretim şekli gerçekleştirilerek üretim maliyeti en aza indirilebilir. AC, düşük maliyetler, erişilebilirlik ve öncü materyalin çokluğu nedeniyle şu anda en yaygın olarak kullanılan karbon materyali olmaya devam etmektedir [31]. Biyokütle atıkları aktif karbon üretimi için uygun hammaddeler olarak kullanılabilir. AC' nin özellikler arasında; yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı yer almaktadır. Karbon olarak kullanılacak malzemeler daha çok bitkisel (polen, şeker kamışı küspesi, kayısı kabuğu, kauçuk odun talaşı, fıstık kabuğu v.b) dir. AC' lerin özellikleri, kullanılan malzemeye, kimyasal ve fiziksel yapım süreçlerine göre değişiklik göstermektedir [32].

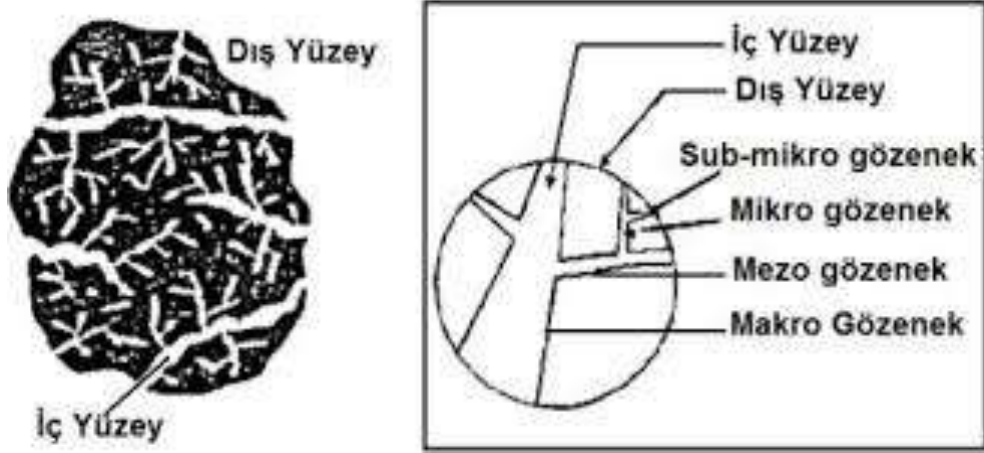
AC sonucu oluşan gözenekler, genişliklerine göre aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır.

IUPAC' ın göre;

Mikrogözenekler: 2 nm' den küçüktür

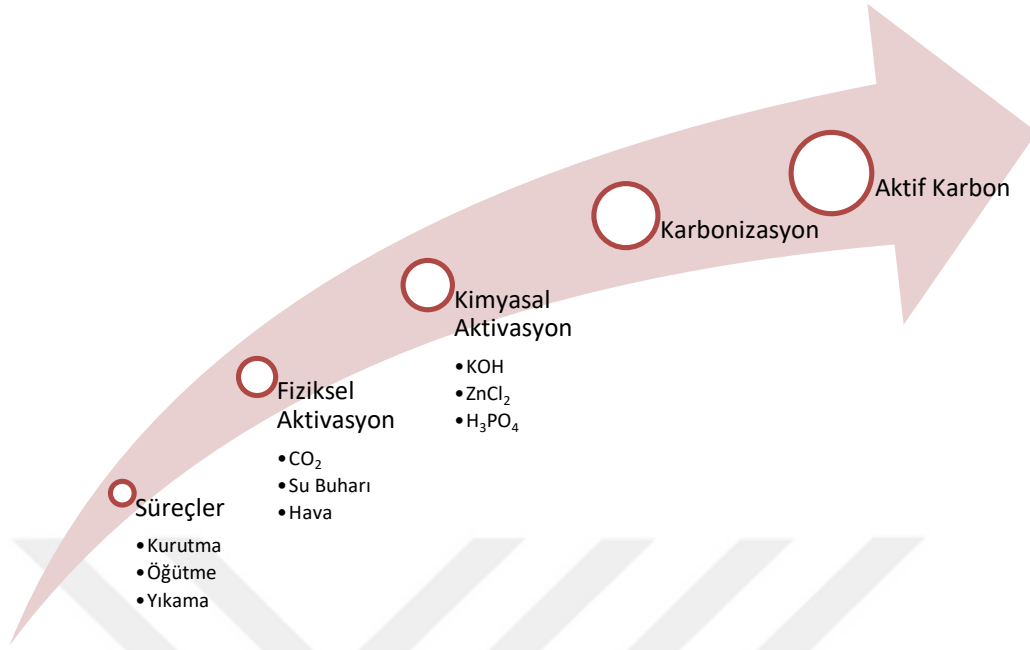
Mezogözenekler: 2 ile 50 nm arasında yer almaktadır

Makrogözenekler: 50 nm' den büyüktür.



Şekil 2. 9: AC' nin şematik yapısı [33].

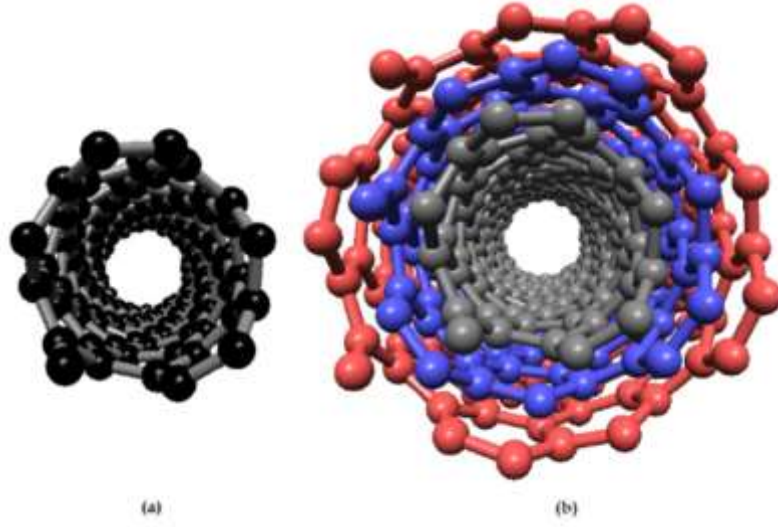
AC, kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri uygulanarak üretilmektedir. Fiziksel aktivasyon, malzemelerin inert ortamda oksitleyici gazla ( $250^{\circ}\text{C}$ - $1200^{\circ}\text{C}$ ) aktivasyonu sağlar. Fiziksel aktivasyonun yapıldığı ısı işlem en önemli adımlardandır. Kimyasal aktivasyon işlemi, malzemenin farklı oranlarda kimyasallar ile karıştırılıp, elde edilen malzemenin inert ortamda karbonize edilmesidir. Kimyasal aktivasyonda  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{ZnCl}_2$  genellikle kullanılan kimyasallar arasındadır [17].  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  ve  $\text{ZnCl}_2$  aktivasyon mekanizmaları gereği yüksek mikro gözenekli yapı oluşumunu desteklerken,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  daha heterojen gözenek boyut dağılımına sebep olmaktadır. Hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon sırasında deney süresince oluşan tepkimeler ile yeni gözenekler oluştuğundan yüzey alanı da buna paralel olarak artmaktadır. AC elde etmek için Şekil 2.10' da yer alan süreçler izlenmektedir.



Şekil 2. 10: AC üretim süreci

### 2.2.1.2 Karbon nanotüpler (CNT)

CNT, SC' ler de elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir. CNT' ler bir tüpe sarılmış grafit tabakalarıdır, birbiriyle bağlantılı ve açık mezo gözenekler içerir. CNT' ler, belirli atomik yapıları nedeniyle, grafit ve elmasa göre ilginç kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir [34]. CNT' lerin 2800°C gibi yüksek sıcaklıklara rağmen kararlı yapısını korumaya devam ettiği görülmüştür. Nanotüp bir tane silindir şeklinde grafen içeriyorsa tek duvarlı, iki veya ikiden fazla grafen içeriyorsa çok duvarlı CNT olarak isimlendirilir (Şekil 2.11).

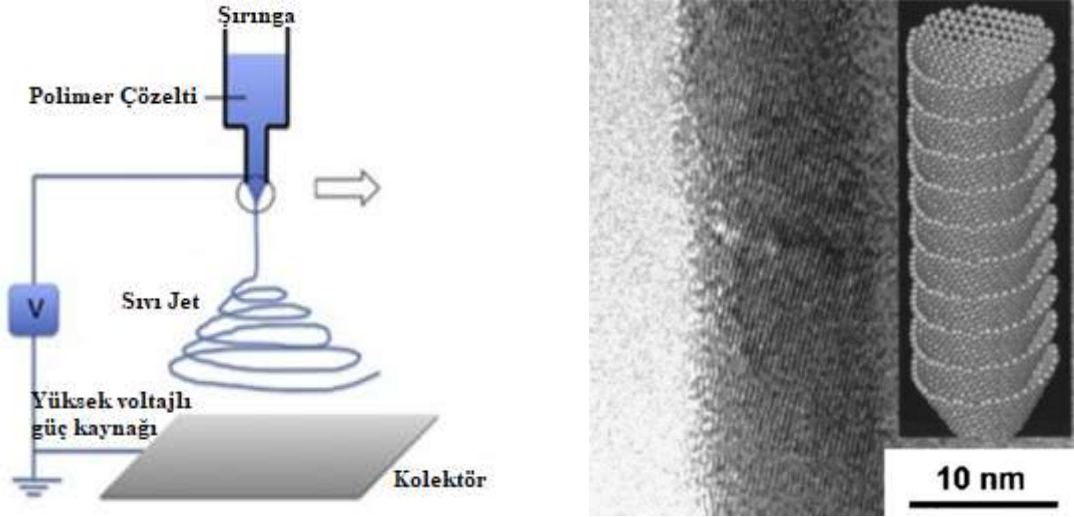


**Şekil 2. 11:** CNT çeşitleri: a) tek duvarlı nanotüp, b) çok duvarlı nanotüp [35].

Üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasından dolayı SC' ler de elektrot malzemezi olarak kullanılmamaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, CNT' lerin, elektrotlarda iletkenlik artırıcı tercih edilmesinin birçok yönden faydalı olduğu gözlemlenmiştir [36].

### **2.2.1.3 Karbon nanofiberler**

Karbon nanofiberler iletkenliklerinin yüksek olmasından dolayı SC üretimin de tercih edilmektedir. Karbon nanofiber, birçok katman halinde istiflenen "koniler" veya "kaplar" şeklinde grafen tabakalardan yapılır. Karbon nanofiberlerin üretim maliyetleri göreceli olarak karbon nanotüplerden düşüktür. Karbon nanotüpün aksine Güçlü Van der Waals çekiciliği nedeniyle kolayca topaklanabilen karbon nanofiber, çözelti içinde kolayca dağılıbilir ve mekanik mukavemeti artırabilir [37]. Nanofiberler üstün özellikleri nedeniyle tıbbi ve endüstriyel amaçlı kullanılmaktadır. Karbon nanofiber'i biokütleden sentezlemek için kullanılan çeşitli teknikler vardır; Bunlar, elektrospinning, piroliz, hidrotermal işlem ve ultrasonikasyondur. Bu teknikler arasında elektrospinning, düşük çapta (<100 nm) karbon nanofiber üretmek için etkili bir tekniktir.

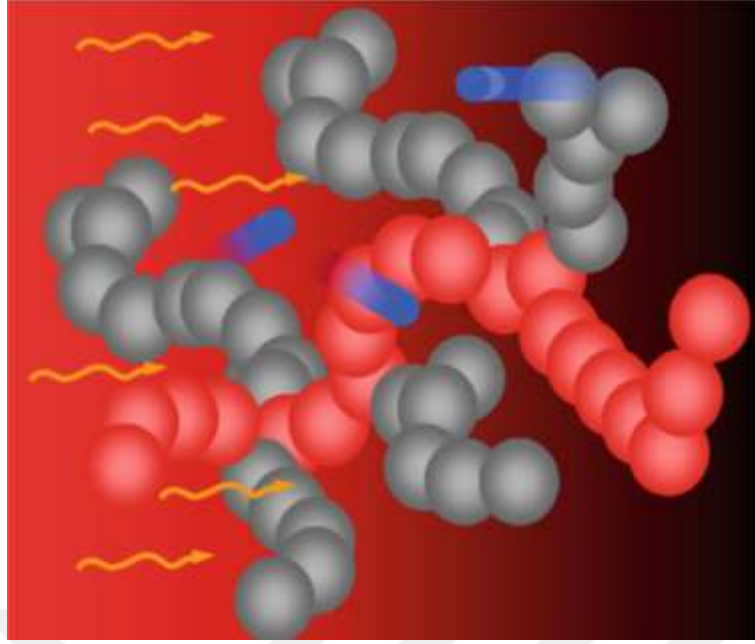


**Şekil 2. 12:** Elektrospinning yöntem ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) altında fincan istifli karbon nanofiber yapıları [37].

Karbon nanofiberler, iletkenliklerinin düşük olması ve üretim maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı tercih edilmemektedir.

#### 2.2.1.4 Karbon arojeller

Karbon arojeller, iletken karbon nano parçacıklardan oluşan üç boyutlu, mezo gözenekli, sürekli yapılardır [17]. Karbon arojeller, ultra düşük yoğunlukları, zengin gözeneklilikleri ve çok işlevli olmalarından dolayı geniş uygulama alanları vardır. Basınç elastisitetleri farklı karbonlarla sağlanmıştır [38]. Karbon arojeller, nano boyutlu gözenekleri ve parçacık yapıları nedeniyle çok düşük termal iletkenliğe sahiptir; bu nedenle, yüksek sıcaklık yalıtım uygulamalarında başvuru sahibi olarak umut vaat ediyorlar. Karbon arojel, kontrollü gözeneklilik, yüksek yüzey alanı ve düşük yoğunluk gibi birçok benzersiz özelliğe sahiptir. Bu mükemmel özellikler, karbon arojelinin katalizör destekleri, süper kapasitörler için elektrotlar, adsorbanlar ve termal izolatörler gibi birçok uygulama olasılığına sahip olmasını sağlar. Spesifik olarak, karbon arojel genellikle en yüksek termal kararlılığa sahiptir ve mezogözenekli yapısını 2800 °C' ye kadar ısıl işleminden sonra bile koruyabilir [39]. Bildirilen ilk arojel, 1932'de Kistler tarafından sol-jel ve süper kritik kurutma ile hazırlanan SiO<sub>2</sub> arojelidir. Bundan sonra, birçok türde arojel hazırlanmış ve rapor edilmiştir.



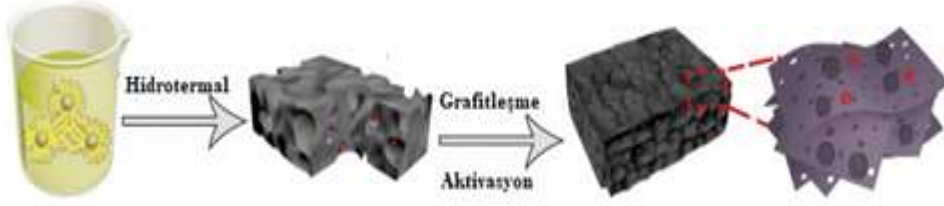
**Şekil 2. 13:** Bir karbon aerogel yapısının şeması ve ilgili ısı transfer mekanizmaları. Isı, katı omurgayı oluşturan birincil parçacık zincirleri (kırmızı), termal radyasyon (sarı oklar) ve aerogelin gözenekli yapısında bulunan gaz molekülleri(mavi) [39].

#### 2.2.1.5 Karbon köpük

Karbon köpük, mükemmel özellikleri olan malzemeler arasında yer almaktadır. Karbon köpüğü birçok malzemeden ayırt eden dikkat çeken özellikleri arasında içten bağlantılı bir ağ yapısı meydana getirmesidir. Karbon köpükler hafif ve yüksek termal stabilite, yüksek sıcaklık termal izolatörler ve yapısal destek malzemeleri gibi birçok endüstriyel ve havacılık uygulamaları için çok önemli gerekliliklerdir.

Genel olarak karbon köpük  $1200^{\circ}\text{C}$ ' in altında üretilirse düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip, termal olarak yalıtkan bir malzeme elde edilirken,  $2000^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde üretilirse, yüksek ısı iletkenlik katsayısına sahip termal olarak iletken bir malzeme elde edilir. Bunun nedeni, dağınık bir şekilde sıralanan aromatik halkaların sıcaklık arttıkça grafit benzer özellik gösteren düzenli bir kristal yapıya geçmesidir.

Karbon köpükler genel olarak aktif karbonlar tarafından temsil edilen gözenekli karbonlar sınıflandırmasında sözde-gözenekli karbonlar olarak adlandırılmaktadır. Ancak bu malzemelerin belirgin bir şekilde ayrımının yapılması gerekir. AC mikro ve mezo gözenek gibi nanometre büyüklüğündeki gözeneklerle karakterize edilirken, karbon köpük mikrometre boyutlarında büyük gözeneklerle karakterize edilmektedir [40].



**Şekil 2. 14:** Karbon köpük hazırlama basamakları [41].

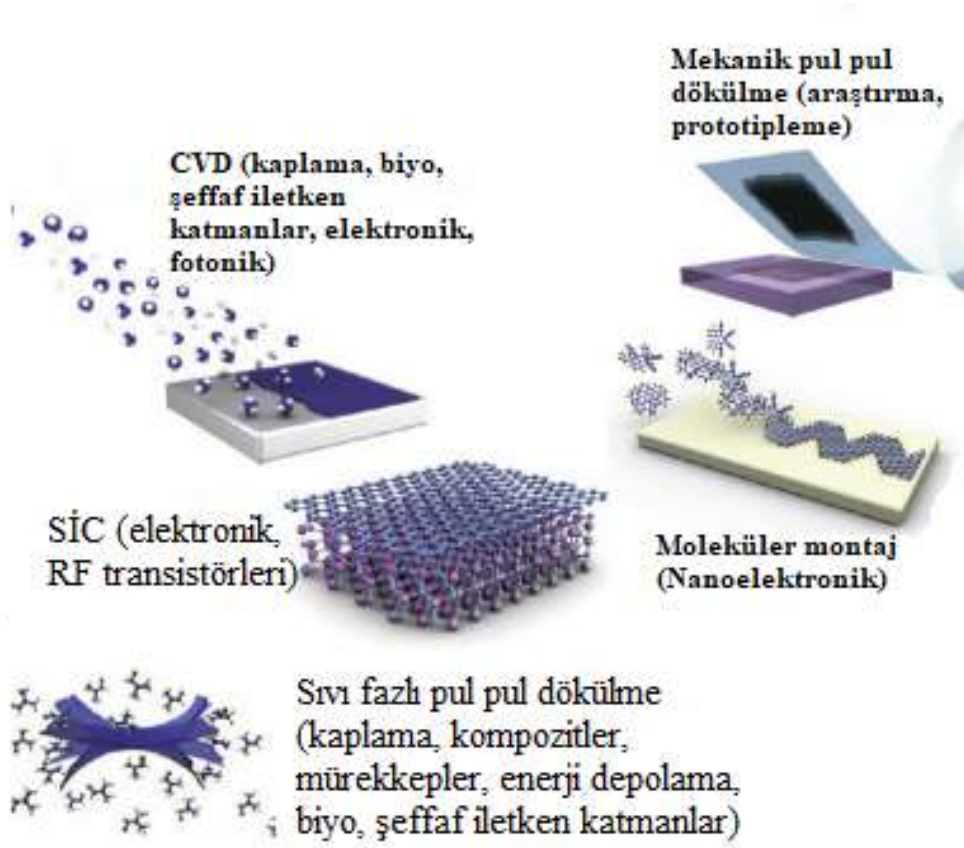
### 2.2.1.6 Grafen

Grafen, Geim vd. tarafından 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde yapılan çalışmalarda bulunmuştur. Grafen, iki boyutlu (2D) bir yapıya sahiptir. Grafen, iletkenliği ve yüzey alanın yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. Dünyanın en hafif maddesi olan grafenin hafifliği Şekil 2.15' de fotoğraflanmıştır.



**Şekil 2. 15:** Grafen hafifliğinin çiçek ile gösterimi [42].

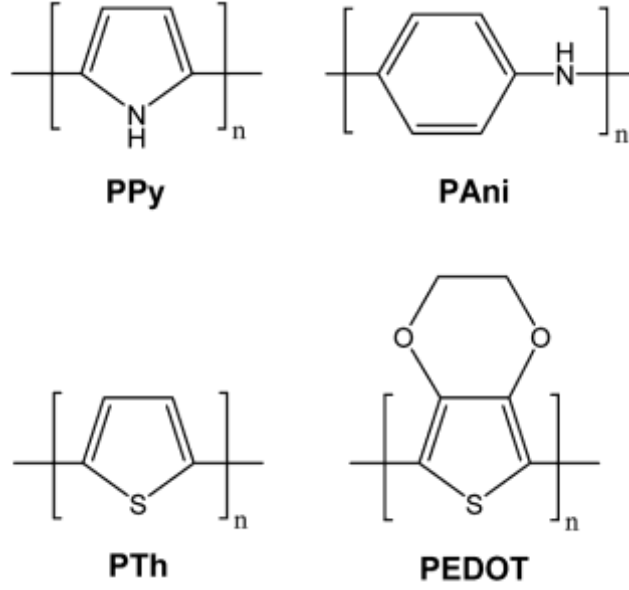
Grafen bazlı malzemeler ve bunların kompozitleri, elektronik, biyomedikal yardımcılar, membranlar, esnek giyilebilir sensörler ve aktüatörler gibi çok çeşitli alanlarda umut verici uygulamalara sahiptir. Grafen üretim teknikleri arasında Şekil 2.16' da yer alan yöntemler kullanılmıştır [43].



**Şekil 2. 16:** Grafen ve türevlerinin farklı üretim yaklaşımları [43].

### 2.2.2 İletken polimerler

İletken polimerler, yüksek oranda tersine çevrilebilir redoks davranışı metal ve plastik özelliklerinin birleşimini sergileyen yeni bir malzeme sınıfıdır.  $1 \Omega \text{ cm}$  kadar düşük dirençli polipirol türevleri ilk olarak 1963 yılında Avustralyalı bilim adamları Bolto ve Weiss ve iş arkadaşları tarafından rapor edildi. 1970'lerde Shirakawa ve çalışma arkadaşları tarafından poliasetilenin ve katkılama üzerine yüksek iletkenliğinin keşfi, iletken polimerler alanının ilerlemesine katkı sağladı. İletken polimer çeşitleri arasında; poliasetilen (PA), PANI, polipirol (PPy), politiyofen (PTP), polifuran (PFU), polifenilen (PP), poli(para-fenilen) (PPP), polivinil klorür (PVC), poliinden (PIN) ve poliindol (PIND) yer almaktadır. PPy, PANI, politiyofen (PTh) ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), biyomedikal uygulamalarda kullanım için en umut verici iletken polimerlerdir.



**Şekil 2. 17:** İletken polimer yapıları [44].

Metallere ve yarı iletkenlere benzer elektriksel ve optik özellikler sergiler ve sentez kolaylığı gibi geleneksel polimerlerin avantajlarını sağlarlar. İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Kimyasal sentez, çeşitli iletken polimerleri sentezlemek için birçok farklı olası yol sağlarken aynı zamanda bu materyallerin ölçeğinin büyütülmesine izin verir, elektrokimyasal sentez nispeten basittir ve bu nedenle en yaygın olarak kullanılır. Elektrokimyasal sentezin avantajları arasında sentez kolaylığı, aynı anda katkılama ve sentez sırasında moleküllerin yakalanması yer alır, ancak filmlerin elektrotlardan çıkarılması zordur ve sentez sonrası iletken polimerlerin kovalent modifikasyonu zordur. Elektrokimyasal ve kimyasal iletken polimer sentez yöntemleri arasındaki bir diğer önemli fark, elektrokimyasal yöntemin çok ince iletken polimer filmleri (20 nm düzeyinde) üretebilmesidir, oysa tozlar veya çok kalın filmler genellikle kimyasal polimerizasyonla üretilir [44].

### 2.2.3 Metal oksitler

Metal oksidin fonksiyonel özellikleri, oksidin optik, elektriksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini yöneten kristal yapısına, bileşimine, doğal kusurlarına, katkısına vb. bağlıdır. İşleme yöntemleri metal oksitlerin morfo-yapısal özelliklerini ve dolayısıyla fiziko-kimyasal özelliklerini güçlü bir şekilde belirler. Bant boşluğu ve oksitlerin elektronik yapısı, boyut ve boyuta göre kontrol edilebilir ve uyarlanabilir, bu da çok çeşitli potansiyel uygulamalarla sonuçlanır. Metal oksitlerin kullanım alanları arasında güneş pilleri, elektronik cihazlar, şeffaf iletken oksitler, fotonik entegre devreler, kimyasal

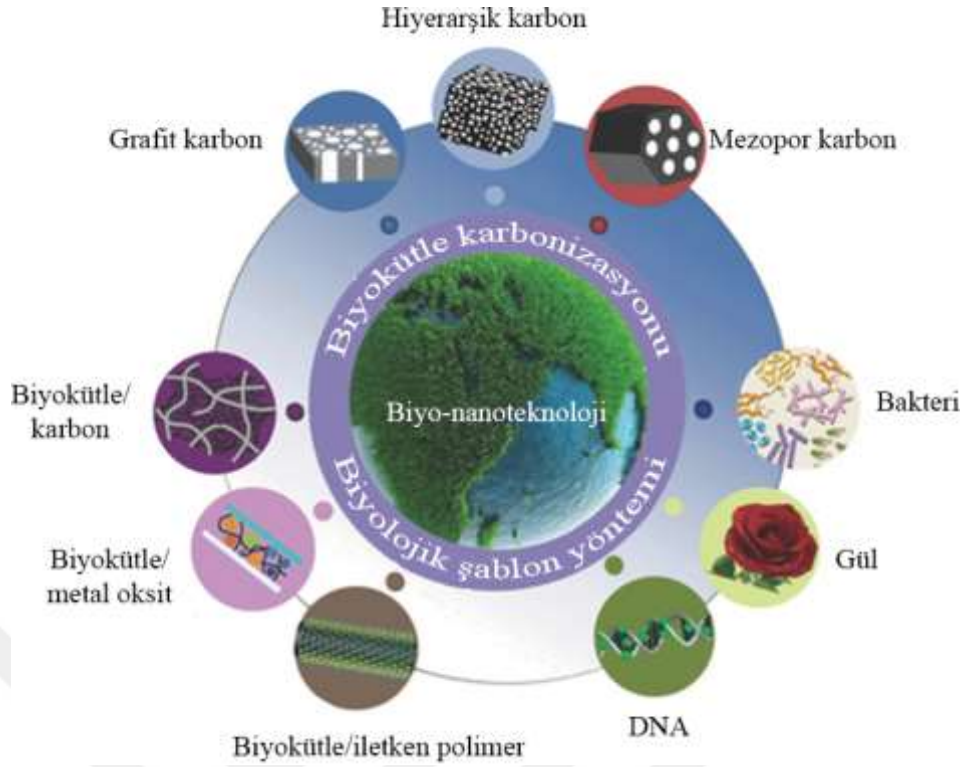
sensörler, kataliz, korozyon koruması, termal koruma, enerji dönüşümü ve depolama yer almaktadır [45].

#### **2.2.4 Hidroksitler**

Metal ile birlikte hidrojenin oksijen ile bileşiklerine hidroksit denilmektedir. Genellikle bazların parçalanması sonucu ortaya çıkar. En basit diatomik iyonlardan biridir. Hidroksitlerle kimyasal aktivasyon, oldukça gelişmiş bir gözenekliliğe sahip aktif karbonların hazırlanmasını sağladığı için son zamanlarda bunlarla ilgili çalışmalar yapılmıştır [46].

#### **2.3 Süperkapasitör Elektrot Üretiminde Biyo-Bazlı Malzemeler**

Biyo-nanoteknoloji, hassas kontrollü morfolojileri ve mikro yapıları olan çeşitli fonksiyonel nanomalzemelerin imalatı için kullanılması, sürdürülebilirliği ve yenilenebilirliği nedeniyle büyük dikkat çekmektedir. Biyo-teknoloji ve süperkapasitör kombinasyonu, yüksek performanslı fonksiyonel enerji depolama cihazlarının büyük ölçekli üretimi için yeni bir yol açacaktır. Yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik nedeniyle, enerji depolama performansını artırmak için süperkapasitör elektrotlarının tasarımında ve üretiminde biyolojik malzemeler kullanılmıştır (Şekil 2.18). Depolanmış enerji olarak adlandırılan biyokütle, enerji kaynağı olarak işlev görebilen bitkiler ve hayvanlardan elde edilen yenilenebilir organik maddelerdir. Biyokütle karbondihidradan oluşur, güneş ve rüzgâr gibi diğer yenilenebilir kaynaklarla karşılaştırıldığında daha az enerji depolama sorununa sahiptir [47]. Gelişmiş mekanik stabilite, daha hızlı iyon/elektron transfer kinetiği ve daha yüksek yüzey alanı yoğunluğu gibi özellikleri ile emsallerine kıyasla önemli avantaj sağlarlar [48-49].



**Şekil 2. 18:** Biyo-nanoteknolojinin süperkapasitörlerde uygulanması [50].

### 2.3.1 Biyo-bazlı süperkapasitör elektrot üretiminde kullanılan yöntemler

#### 2.3.1.1 Karbonizasyon yöntemi ile üretimi

İletkenlik, fizikokimyasal stabilite, üretim maliyeti vb. avantajlarından dolayı karbon malzemelerin önemli süperkapasitör malzemeleri olduğundan daha önceki kısımlarda bahsedilmiştir. Biyokütle bazlı materyaller karbonizasyon teknolojileri yüksek performanslı süperkapasitörlerin ucuz, büyük ölçekli imalatlarında üretimi yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Biyokütle karbonizasyon yöntemi, karbon kütlelerinin tutulduğu ve diğer bileşenlerin çıkarıldığı, yüksek sıcaklıklarda inert ortamda biyokütle bazlı malzemelerin termokimyasal dönüşümünü ifade eder [48,50]. Genel olarak, suyun buharlaşması esasen, termal olarak kararsız maddelerin artan sıcaklıkta bozunmasının ardından birinci aşamada (<100°C) meydana gelir. Biyokütle bazlı malzemelerin karbon dönüşümü öncelikle 450°C den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Biyokütle malzemelerinin karbonizasyonu için göz önünde bulundurulması gereken önemli bir sorun karbonizasyon işleminden sonra biyomalzemelerin mikro/nano yapısını korumaktır. Hazırlanan karbon elektrot malzemelerinin gözenekliliği kontrolü, süperkapasitör için yüksek performansın elde edilmesinde hayati öneme sahiptir. Tablo 2.2' de farklı kimyasal maddeler ile aktive edilen biyolojik malzemelerin yüzey alanları ve kapasitans değerleri yer almaktadır.

**Tablo 2. 2:** Biyokütle esaslı malzemelerden sentezlenen karbon malzemelerin özellikleri ve süperkapasitörlerde kullanımları [46].

| Malzemeler              | Aktive edici kimyasal                 | $S_{BET}$ [ $m^2g^{-1}$ ] | Maksimum $C_{sp}$ [ $Fg^{-1}$ ] | Ölçüm koşulları  | Elektrolit                            |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------------|
| Pirinç kabuğu           | NaOH                                  | 1886                      | 210                             | $0.2 mA g^{-1}$  | 3 m KCl                               |
| Yakacak odun            | H <sub>2</sub> O                      | 1131                      | 140                             | $25 mV s^{-1}$   | 0.5 m, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Fıstık kabuğu           | KOH                                   | 1096                      | 120                             | $10 mV s^{-1}$   | 0.5 m, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Muz lifleri             | ZnCl <sub>2</sub>                     | 1097                      | 74                              | $500 mA g^{-1}$  | 1 m, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| Mısır taneleri          | KOH                                   | 3199                      | 257                             | $1 mA g^{-1}$    | 6 m KOH                               |
| Atık gazete             | KOH                                   | 416                       | 180                             | $1 mA cm^{-2}$   | 6 m KOH                               |
| Deniz yosunu            | Aktivasyon yok                        | 746                       | 264                             | $200 mA g^{-1}$  | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Şeker kamışı küveti     | ZnCl <sub>2</sub>                     | 1788                      | 300                             | $250 mA g^{-1}$  | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Manyok kabuğu atık      | KOH                                   | 1352                      | 264                             | -                | 0.5 m, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Ayçekirdeği kabuğu      | KOH                                   | 2509                      | 311                             | $250 mA g^{-1}$  | Ağırlıkça% 30 KOH                     |
| Argan tohum kabuğu      | KOH / melamin                         | 2062                      | 355                             | $125 mA g^{-1}$  | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Ölü neem yaprağı        | Aktivasyon yok                        | 1230                      | 400                             | $500 mA g^{-1}$  | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Atık kahve çekirdekli   | ZnCl <sub>2</sub>                     | 1019                      | 368                             | $50 mA g^{-1}$   | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Mısır sapı              | K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | 788                       | 213                             | $1 A g^{-1}$     | 6 m KOH                               |
| Çay yaprakları          | KOH                                   | 2841                      | 330                             | $1 A g^{-1}$     | 2 m KOH                               |
| Kauçuk ahşap talaş      | CO <sub>2</sub>                       | 912                       | 138                             | $0.01 A cm^{-2}$ | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Jelatin                 | NaOH                                  | 3012                      | 385                             | $0.05 A g^{-1}$  | 6 m KOH                               |
| Hindistan cevizi kabuğu | ZnCl <sub>2</sub> / FeCb <sub>3</sub> | 1874                      | 268                             | $1 A g^{-1}$     | 6 m KOH                               |
| Karajenan               | KOH                                   | 2502                      | 261                             | $0.5 A g^{-1}$   | 6 m KOH                               |
| Pirinç samanı           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>        | 396                       | 112                             | -                | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| Hasır otu               | KOH                                   | 1951                      | 336                             | $2 mV s^{-1}$    | 6 m KOH                               |

**Tablo 2.2 (devam):** Biyokütle esaslı malzemelerden sentezlenen karbon malzemelerin özellikleri ve süperkapasitörlerde kullanımları [46].

|                                       |                         |          |        |                       |                                    |
|---------------------------------------|-------------------------|----------|--------|-----------------------|------------------------------------|
| Karpuz kabuğu                         | -                       | 158      | 281    | 5 mV s <sup>-1</sup>  | 6 m KOH                            |
| Kenaf sapı                            | NiCl <sub>2</sub>       | 1480     | 327    | 2 mV s <sup>-1</sup>  | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Küspe                                 | CaCl <sub>2</sub> / üre | 806      | 323    | 1 A g <sup>-1</sup>   | 6 m KOH                            |
| Sunta                                 | KOH                     | 1407     | 227    | 50 mA g <sup>-1</sup> | 7 m KOH                            |
| Patlamış mısır                        | KOH                     | 1489     | 245    | 0.5 A g <sup>-1</sup> | 6 m KOH                            |
| Fıstık kabuğu                         | KOH                     | 1277     | 228,4  | 1.2 A g <sup>-1</sup> | 6 m KOH                            |
| Lahana Yaprakları                     | KOH                     | 3102     | 336    | 1 A g <sup>-1</sup>   | 2 m KOH                            |
| <i>Saman Basili</i>                   | KOH                     | 1133     | 310    | 0.2 A g <sup>-1</sup> | 6 m KOH                            |
| <i>auricularia</i>                    | KOH                     | 1103     | 374    | 0.5 A g <sup>-1</sup> | 6 m KOH                            |
| <i>Sterculia<br/>lychnop<br/>hora</i> | KOH                     | 2589     | 345,3  | 1 A g <sup>-1</sup>   | 2 m KOH                            |
| Su bambu                              | KOH                     | 2352     | 268    | 1 A g <sup>-1</sup>   | 6 m KOH                            |
| Mantis karides<br>kabuğu              | KOH                     | 1222,961 | 312,62 | 0,3 A g <sup>-1</sup> | 6 m KOH                            |
| Tütün çubukları                       | KOH                     | 2097     | 286.6  | 0.5 A g <sup>-1</sup> | 6 m KOH                            |
| Mısır kabuğu                          | KOH                     | 928      | 356    | 1 A g <sup>-1</sup>   | 6 m KOH                            |
| <i>Agaricus</i>                       | KOH                     | 2264     | 158    | 0,1 A g <sup>-1</sup> | 1 m TEABF <sub>4</sub>             |
| Hayvan kemiği                         | KOH                     | 2157     | 130    | 100 A g <sup>-1</sup> | 7 m KOH                            |
| Pamuk                                 | Na metal                | 1716     | 175    | 1 A g <sup>-1</sup>   | 1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |

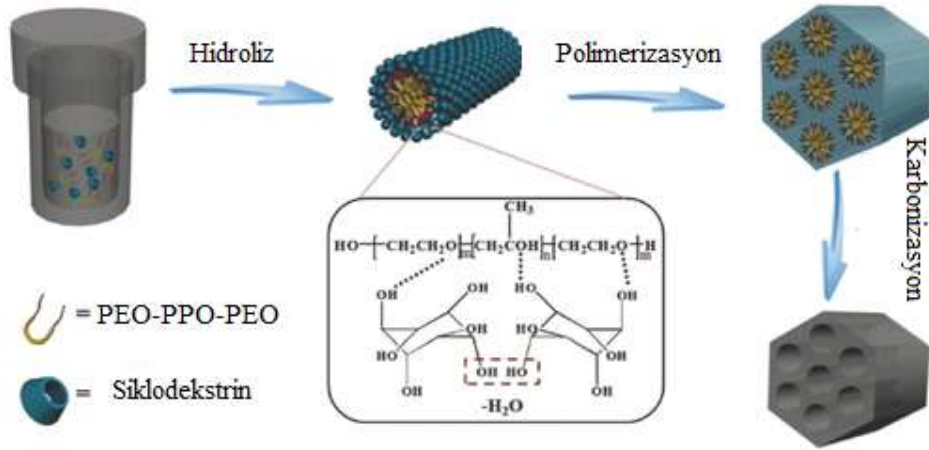
Fiziksel ve kimyasal aktivasyonu içeren karbon malzemelerinin aktivasyonu ortamın sıcaklığı, reaksiyon sürelerini vs. değiştirerek iç gözenek boyutları ve yüzey fonksiyonel gruplarının dağılımını kontrol etmemizi sağlayabilir. Yüksek sıcaklıkta karbonizasyon 600°C-1000°C' de karbon malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırır. Kimyasal aktivasyon, hammaddelerin, özellikle kimyasal maddelerin (asit, alkali ve tuz gibi) 450°C-900°C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonu ifade eder [49,50]. Şekil 2.19' da ipek kozalarından gerekli karbon eldesi için kullanılan yöntem şeması verilmiştir.



**Şekil 2.19:** İpek kozalarından gelen hiyerarşik gözenekli karbon mikrofiberleri imal etme yaklaşımının şematik gösterimi [50].

Hidrotermal karbonizasyon çelik kapalı bir kap içerisinde malzemenin sıcaklık ve basınç uygulanarak elde edilmesidir. Hidrotermal karbonlaşması gözenekli karbon üretimi için ucuz bir tekniktir [50,51];

Hidrotermal işlemin doğru tespiti, kontrolü zordur ve reaksiyon mekanizmasının herhangi bir detaylandırma için daha fazla çalışmaya ihtiyacı vardır [50,52]. Şekil 2.20’ de hidrotermal işlem ile üretilen gözenekli yapıların oluşumunun şematik gösterimi yer almaktadır.



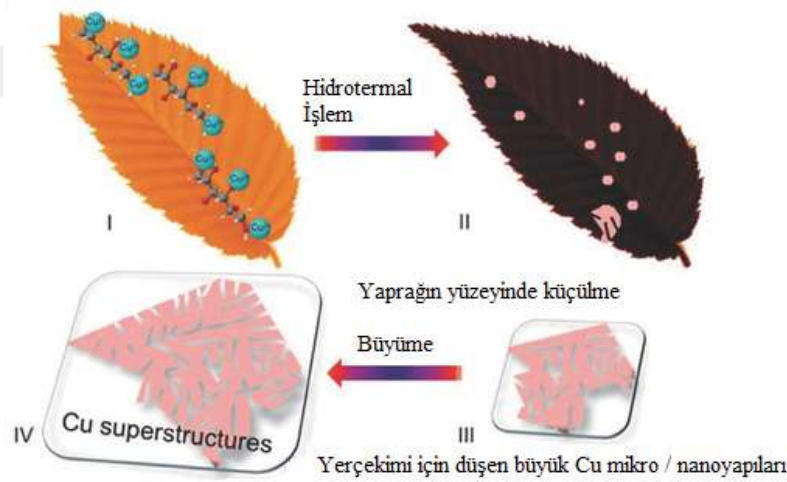
**Şekil 2.20:** 140°C’ de hidrotermal işlem ve 700°C’ de karbonizasyon işlemi üretilen mezo gözenekli karbonların oluşumunun şematik gösterimi [50].

### 2.3.1.2 Biyo şablon ile üretim

Biyolojik şablon yöntemi, kontrollü ve iyi tanımlanmış geometrilere sahip elektrot malzemelerinin üretilmesi için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Ayrılmış nano

yapılar üretmek için, malzemeler şablon boyunca biriktirilip ardından biyo-şablonlar çıkarılır. Yapay şablonlar ve ticari grafit malzemelerle karşılaştırıldığında, biyo şablonlar çevre dostu ve yüksek üretim verimliliği ile ucuzdur. Bu hiyerarşik yapılardaki nanopartiküller, kendiliğinden kontrollü çekirdeklenme ve mineralizasyon yoluyla birleştirilir. Farklı morfolojiler içeren biyo-şablonlar, yüksek yüzey alanı değerleri, düzgün geometriler ve yüksek metal iyon bağlama kapasitelerine sahiptir. Son zamanlarda, çeşitli doğal biyomalzemeler (mikroorganizmalar, diyatomit, yengeç kabuğu, bitki organları, DNA, nişasta, vb.) süperkapasitör elektrot malzemelerinin sentezlenmesinde şablon, yapı yönlendirme maddeleri ve karbon kaynakları olarak kullanılmıştır [50,53].

Yapraklar, çiçekler, kapok lifleri, pamuk lifleri, polen veya şeker kamışı torbası gibi bitki organları, çok ölçekli yüzey yapıları (rastgele dağıtılmış sütunlar, papillalar veya dal benzeri yapılar) ve 3D yapıları içeren en yaygın yenilenebilir biyomalzemeler arasındadır [54-55]. Y.Zhang vd. yaptıkları çalışmada  $Cu^{+2}$  iyonlar yaprak yüzeylerine adsorbisyonunu ve ardından hidrotermal işlem uygulayarak Cu mikro/nanoyapılar elde etmiştir (Şekil 2.21).



**Şekil 2. 21:** Yaprak yüzeyinde Cu yapıların büyüme mekanizmasının şematik gösterimi [50].

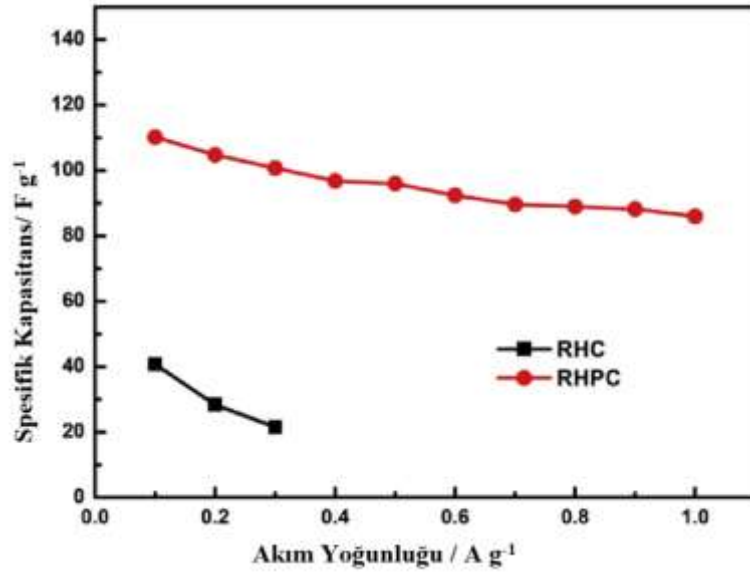
### 2.3.1.3 Biyo kompleks teknik ile üretimi

Kompozit malzemeler tek bileşenli malzemelere göre fiziksel veya kimyasal olarak malzemelerin özelliklerini iyileştirerek malzemenin yapısal ve performans özelliklerini inceler [56-58]. Burada, esas olarak kompozitin üretilmesi için yapı yönlendirici madde veya karbon kaynağı olarak biyomalzemelerin kullanımına bakılmaktadır. Elektrot malzemeleri, emprenye, sinterleme yöntemleriyle, sıvı-kristal faz-kalıp yöntemi,

hidrotermal yöntem, kalıp yöntemi, dondurarak kurutma, elektrospınleme, elektrokimyasal, yerinde polimerizasyon, fiziksel karıştırma, vb. yöntemler kullanılarak üretilmektedir [59-60].

#### 2.4 Kaynak Özetleri

W.Zhang vd. pirinç kabuğu türevli karbonu (RHC) herhangi bir N<sub>2</sub> girişi olmadan bir tüp fırında karbonizasyon yoluyla hazırlamışlardır. RHC karbonizasyon işleminden sonra poroz hale gelmiştir (RHPC). Poroz karbon, aktif karbonu ifade eder genellikle karbonizasyon aktivasyon metodu ile hazırlanır. Isıl işlem sırasında inert ortamı korumak için N<sub>2</sub> kullanılmıştır bununla birlikte, bu çalışma da N<sub>2</sub> karbonizasyon işleminden önce kapatılmıştır. N<sub>2</sub> kapatılması ile birlikte daha önce yapılan çalışmalara oranla yüzey alanında ve spesifik kapasitans da artış gözlemlenmiştir. Yaptıkları çalışmaları sonucunda RHC' nin BET spesifik yüzey alanı 337.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve RHPC nin 527 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> yüzey alanına sahip olduğunu gözlemlenmişlerdir. 0.1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda, RHC' nin spesifik kapasitansı 40.8 F g<sup>-1</sup> iken, RHPC' nin spesifik kapasitansı 110.2 F g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Şekil 2.22' de akım yoğunluğunun artması ile birlikte spesifik kapasitans da bir miktar azalma gözlenmiştir [61].



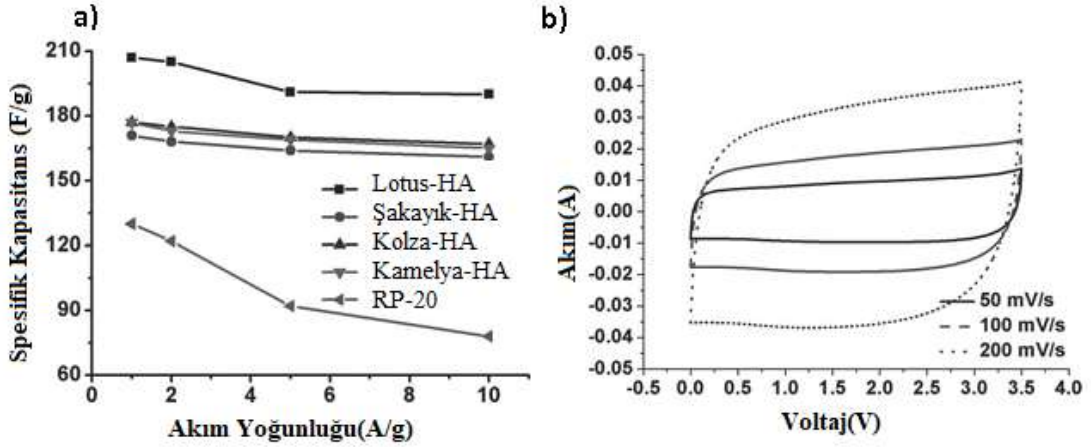
Şekil 2. 22: RHC ve RHPC'nin spesifik kapasitansının akım yoğunluğuna bağlı grafiği [61].

L.Zhang vd., Lotus (nilüfer), peony (şakayık), kamelya gibi bitki polenlerinin kütleli atıklarının kullanarak, büyük ölçekte ucuz ve çevre dostu bir metoduyla süperkapasitör elektrot malzemeleri ürettiklerini rapor etmişlerdir. Özellikle lotus polenin karbonize

olması sonucu, 3037 m<sup>2</sup>/g' lık çok yüksek yüzey alanına ve 2.27 cm<sup>3</sup>/g' lık büyük gözenek yoğunluğuna sahip olduğu belirtilmiştir (Tablo 2.3). Lotus polenlerinin karbonize olması sonucu oluşan aktif karbonun kullanılması ile elde edilen simetrik süperkapasitör, EMIMBF<sub>4</sub> elektroliti içinde, 1 A/g sabit akımda 207 F/g' lık kapasitans göstermiştir (Şekil 2.23). Geleneksel aktif karbon ve grafen içerikli süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında, çevre dostu ve ucuz yöntemlerle kolay bir şekilde karbon kaynaklarının üretilmesinde kullanılabilirlikleri ve sahip oldukları bol mezo gözeneklilik sayesinde yüksek elektrokimyasal performansa sahip olma avantajlarından ötürü yüksek performanslı süper kapasitörlerin gelişmesine yol açacağı vurgulanmıştır. Tablo 2.3 incelendiğinde en yüksek BET değerinin Lotus poleninden elde edildiği görülmüştür ve bunu Şekil 2.23 de yer alan kapasitans değerleri desteklemektedir [62].

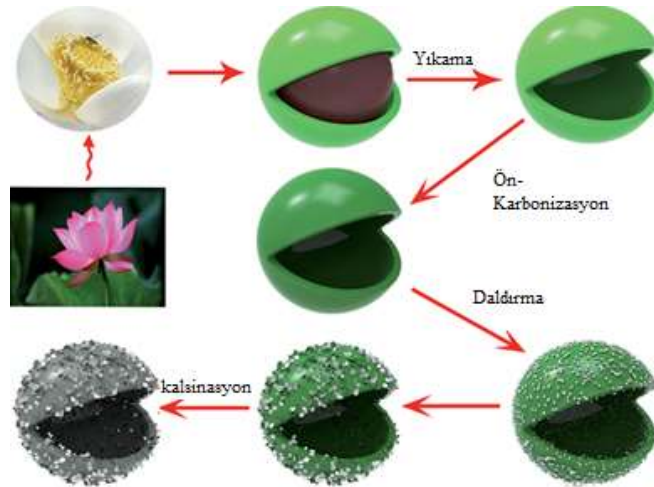
**Tablo 2. 3:** Farklı polenlerden elde edilen yüzey alanları ve gözenek dağılımlarının aktif karbonla karşılaştırılması [62].

| Ürün         | Bet yüzey alanı(m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Hacmi(mikrogözenek) (cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Hacmi(mezogözenek) (cm <sup>3</sup> /g) |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| Lotus        | 3037                               | 2,27                               | 0,41   | 1,86  |
| Şakayık      | 2673                               | 1.50                               | 0.48   | 1.02  |
| Kolza        | 2765                               | 2.20                               | 0.41   | 1.79  |
| Kamelya      | 2819                               | 2.06                               | 0.45   | 1.62  |
| Aktif Karbon | 1677                               | 0.64                               | 0.60   | 0.04  |

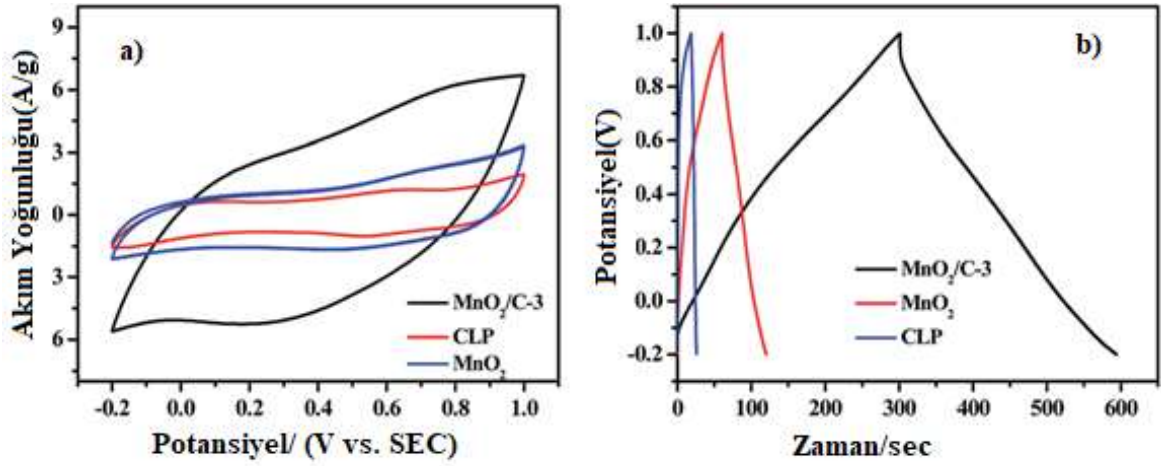


**Şekil 2. 23:** a) Farklı polen içerikli malzemeler ve aktif karbondan üretilmiş süperkapasitörlerin spesifik kapasitanslarının karşılaştırılması b) Susuz EMIMBF<sub>4</sub> elektroliti içinde Lotus poleni içerikli süperkapasitörün farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri [62].

H. Li vd. yaptığı çalışmalarda lotus poleninin kullanıldığı üç boyutlu (3D) içi boş MnO<sub>2</sub>/C malzemenin daldırma yöntemi ile üreterek, bunları yüksek performanslı süperkapasitör uygulamalarında elektrot olarak kullanmak üzere geliştirilmişlerdir (Şekil 2.24). Lotus poleni uygun maliyetli, yaygın ve doğal gözenekli olması açısından hem iskelet hem de karbon kaynağı olarak dikkat çekmektedir. MnO<sub>2</sub> düşük maliyeti, yüksek kapasitif özelliği ve çevre dostu olması nedeniyle süper kapasitörler için en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, tek sorun güç performansını ve enerji yoğunluğunu ve dolayısı ile de enerji depolama alanındaki geniş uygulamalarını sınırlayan MnO<sub>2</sub>'nin zayıf iletkenliğidir [63].



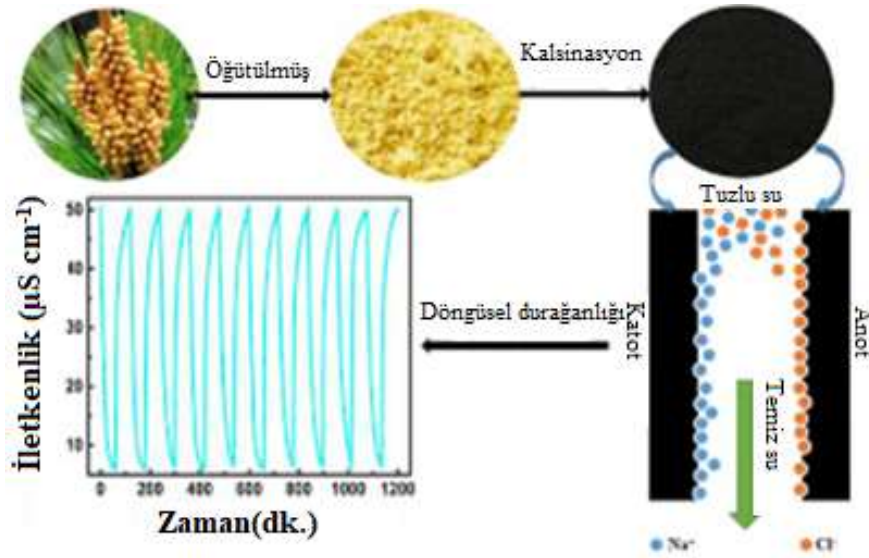
**Şekil 2. 24:** 3D MnO<sub>2</sub> kompozitinin sistematik üretim şeması [63].



**Şekil 2. 25:** Karbonize edilmiş polenin, saf MnO<sub>2</sub> ve polen tabanlı MnO<sub>2</sub>/C elektrotlarının a)CV eğrileri ve b)dolma boşalma eğrileri [63].

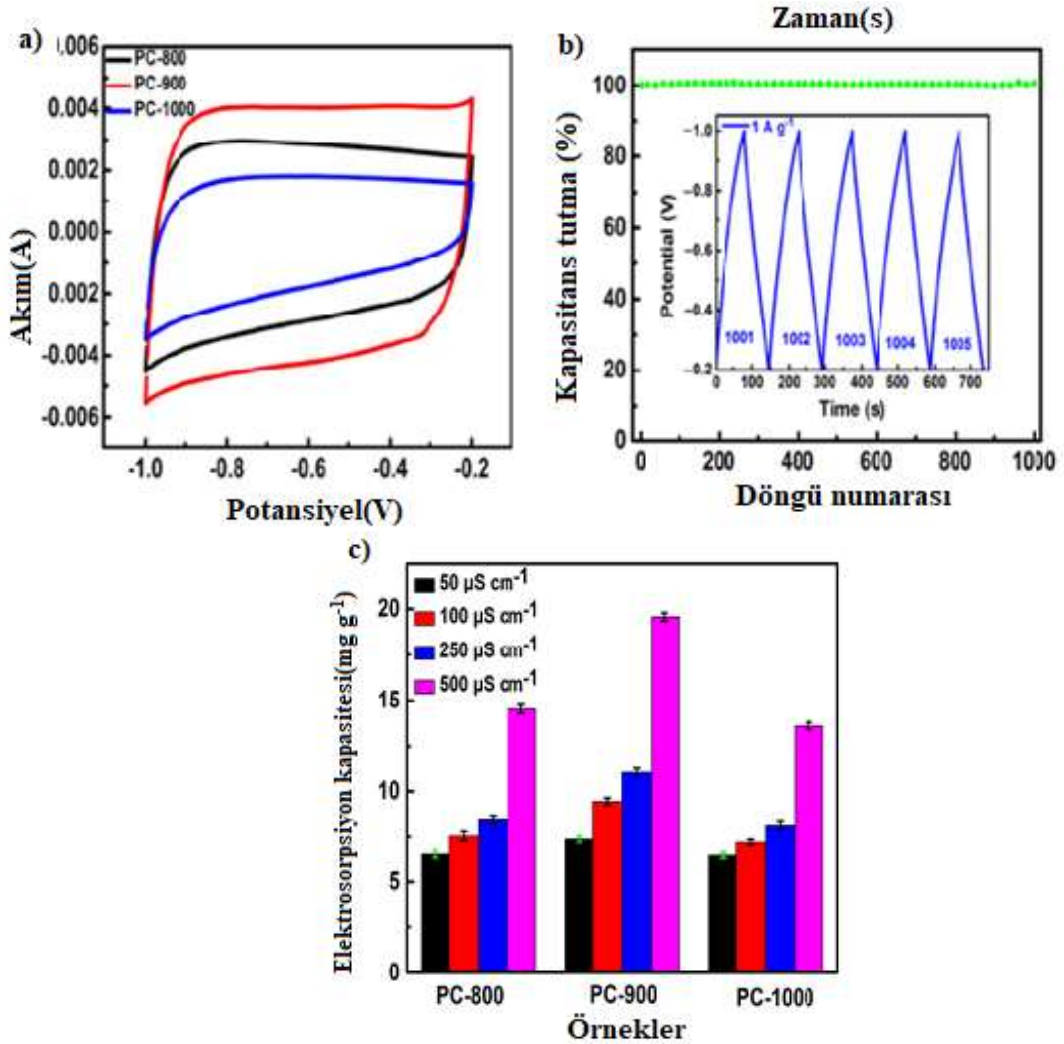
MnO<sub>2</sub>/C elektrotun 0.5 A/g' da 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde yapılan elektrokimyasal testleri karbonize edilmiş polenden ve saf MnO<sub>2</sub>'den oluşturulmuş elektrotlara göre performansının daha iyi olduğu Şekil 2.25' den görülmektedir. 2000 dolma-boşalma çevrimi için spesifik kapasitesinin 257 F/g olduğu belirlenmiştir [63].

Q.Liu vd., tatlı su kaynaklarındaki tükenme problemine çözüm bulmak amacıyla çam polenlerinin su arıtma teknolojisinde kullanılabileceğini bildirdiler (Şekil 2.26) [64].



**Şekil 2. 26:** Çam polenlerinin su arıtmada kullanılmak üzere tasarımının şematik göstergesi [64].

Farklı ısıl işlem şartlarında çam polenlerinin karbonize edilmesiyle üretilmiş gözenekli karbon malzemeler yüksek yüzey alanına ( $\sim 1016 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) ve dolayısı ile de iyi elektrokimyasal performansa sahip olacaktır (Şekil 2.27 a,b). Üretilen malzemenin gözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanının, tuz iyonlarının birikmesi için çok fazla aktif yer sağlayacağını ve uygun gözenek çaplarının elektrolit içindeki iyonların hızlı absorpsiyon ve desorpsiyonunu sağlayan iyon kanalları olarak görev yapacağını vurgulamışlardır. Ayrıca daha az oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olacağından, malzemenin direncinin düşeceğini dolayısı ile de yüklenme verimliliğinin artırılacağı vurgulanmıştır. Tuz giderme kapasitesi farklı iletkenlikteki NaCl çözeltisi için araştırılmış ve  $500 \text{ mS cm}^{-1}$  için  $19.43 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Şekil 2.27c).

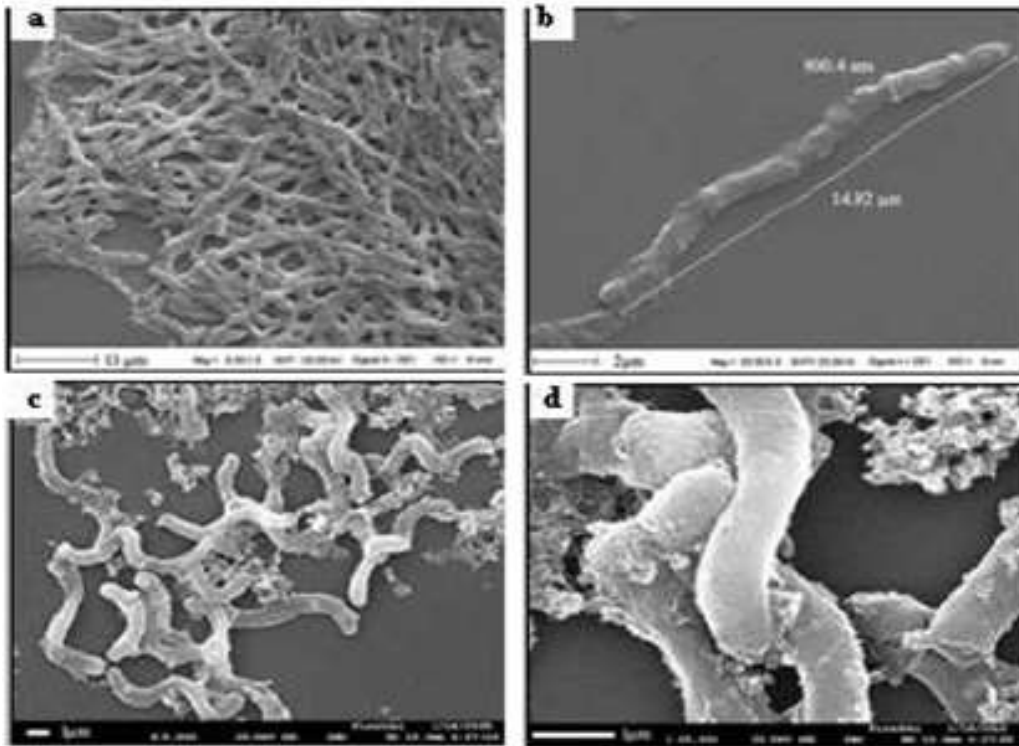


**Şekil 2. 27:** Çam poleni kullanılarak üretilen elektrotun a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) uzun süreli dolma boşalma verimliliği, c) Tuz giderme etkinliği [64].

S.Wang vd., NiO içi boş eliptik mikroyapıları, kimyasal çöktürme yöntemi ile olgun polen taneciklerini kullanarak elde etmişlerdir.  $1 \text{ A g}^{-1}$  da  $207 \text{ F g}^{-1}$  kapasitans ve  $88 \text{ W kg}^{-1}$  lık

enerji yoğunluklu süperkapasitör elektrodu ürettiler. Ayrıca üretilen asimetrik süperkapasitörlerin mükemmel döngü stabilitesi (10.000 döngüden sonra %103.3 tutma) yüksek enerji/güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gibi üstün özellikler gösterdiği de bildirilmiştir [65].

F.Atalay vd., *Aquaspirillum Bengal* bakterilerini kullanarak kimyasal çöktürme yöntemini ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoyapılı gözenekli mikro tüpler elde etmişlerdir. Sentezlenen malzemenin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2.28). Mikroorganizmalar, özellikle bakteriler, kısa üretim süreleri, kolay büyüme koşulları, farklı şekilleri ve büyüklükleri nedeniyle nanoyapılı malzemeleri elde etmek için en avantajlı organizmalardır. Yüksek yüzey alanı ve gözenekli bir yapı içermesinden dolayı elde edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ün, süperkapasitör elektrot yapımında enerji depolamak için uygun olduğu elektrokimyasal testler yapılarak ispatlanmıştır [56].



**Şekil 2. 28:** SEM görüntüleri a-b)saf *A. Bengal* bakterisi c-d) metal çöktürülmüş *A. Bengal* bakterisi [56].

X.Han vd., *Pueraria* bitkisinden N katkılı gözenekli aktif karbon ile süperkapasitör elde etmişlerdir. *Pueraria*, Doğu Asya'da yetişen, yüksek nişasta ve selüloz içeriği olan kudzu'nun köküdür. *Pueraria* üretimi yaygın ve büyük ölçekli olduğu için, pueraria bazlı aktif karbonun büyük ölçekli üretimi için hammadde desteği mevcuttur. Ayrıca, basit hazırlık, benzersiz mikro yapı ve üstün performans nedeniyle, elektrokimyasal enerji

depolama, katalizör, güneş enerjisi ve ilaç alanlarında geniş bir endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Azot katkılı gözenekli aktif karbon (NPC) iki aşamalı bir yaklaşımla hazırlanmıştır [57].

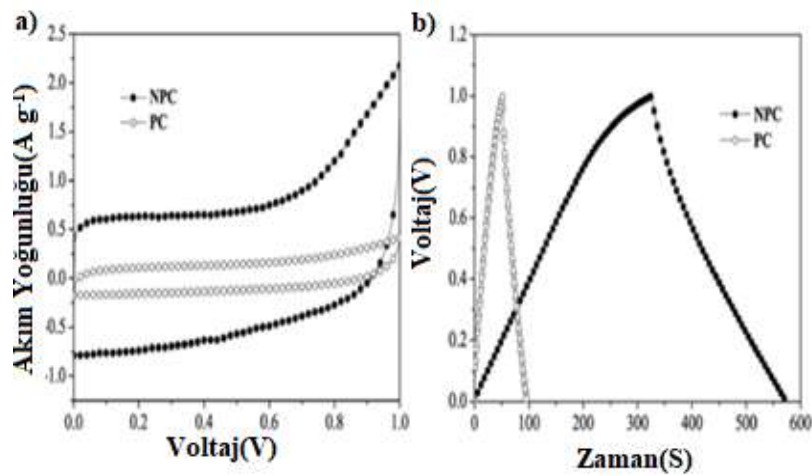
1.aşama: *Pueraria* tozu ve melamin tamamen karıştırıldı ve hidrotermal işlemi uygulanır.

2.aşama: Oluşturulmuş malzeme doğrudan ısı işleme tabi tutulur.

Azot kaynağı olarak Melamin kullanılarak *pueraria* bazlı gözenekli karbon eldesinde aktive edici olarak  $K_2CO_3$  kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen elektrotun yüksek nitrojen ve oksijen içeriği sayesinde, yüksek kapasitansa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yüksek BET spesifik alanı ve yüksek azot ve oksijen içeriği sayesinde % 92.4 kapasite tutma özelliğine sahip olduğuda bulunmuştur. NPC süperkapasitör  $123 \text{ Wkg}^{-1}$  güç ve  $8.46 \text{ Whkg}^{-1}$  enerji yoğunluğu sağladığı gözlemlenmiştir. Tablo 2.4' de elde edilen malzemelerin yüzey alanları yer almaktadır.

**Tablo 2. 4:** BET yüzey alanı, aktif karbon (PC) ve NPC gözenek yapısı karakterizasyonu parametreleri yer almaktadır [57]

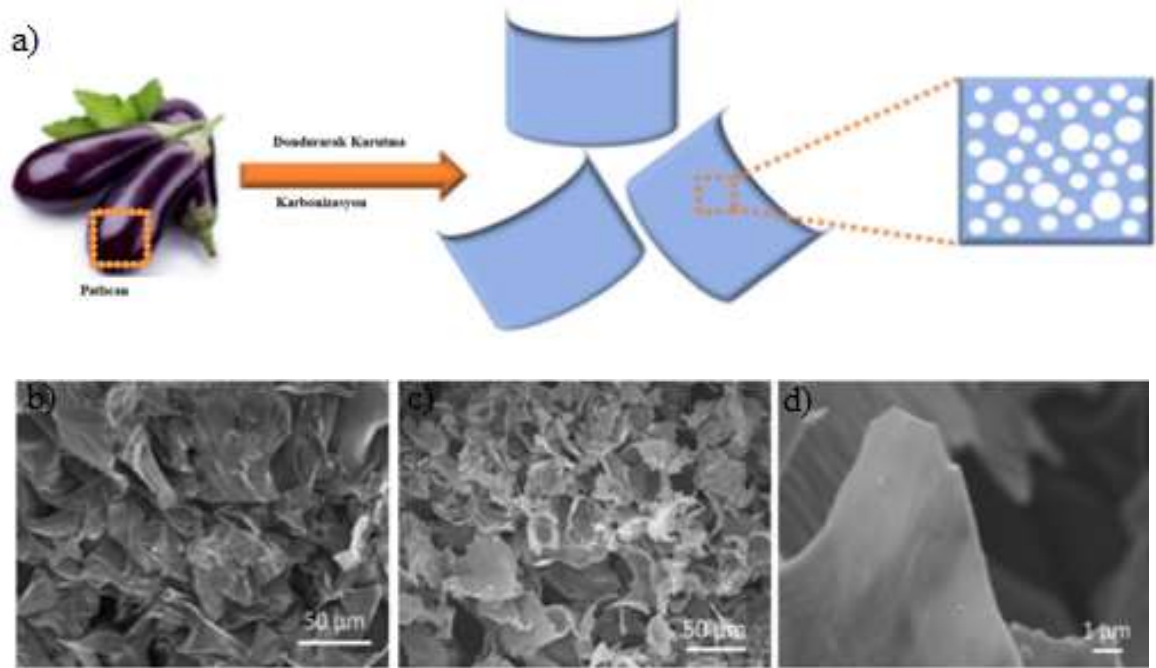
| Örnekler | $S_{BET}(m^2g^{-1})$ | $S_{mic}(m^2g^{-1})$ | $S_{mes}(m^2g^{-1})$ | $V_{toplam}(cm^3g^{-1})$ | $V_{mic}(cm^3g^{-1})$ | D(nm) |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|-------|
| PC       | 987                  | 870                  | 117                  | 0.51                     | 0.331                 | 6.08  |
| NPC      | 2321                 | 21                   | 2300                 | 1.26                     | 0.005                 | 2.58  |



**Şekil 2. 29:** 1 mV/s ve 0.5 A/g tarama hızında (a) CV ve (b) NPC ve PC' nin GCD eğrileri [57].

Şekil 2.29' da gösterildiği gibi, her iki elektrotun, iyon adsorpsiyon ve desorpsiyona dayanan ideal bir çift-katmanlı kapasitans davranışı gösteren, yarı-dikdörtgenel bir CV eğrisi gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, her iki elektrotun CV eğrileri, voltaj 1 V' a yaklaştığında hafif bir bozulma gösterir, bu da elektrotun polarizasyona uğramaya başladığını gösterir [57].

Z.Li vd. yaptığı çalışmalarda patlıcanı karbon öncüsü olarak kullanmışlardır. Patlıcan mikroyapısından dolayı seçilmiştir. Patlıcan ilk önce soyulmuş ardından dondurularak yapılan kurutmanın ardından farklı sıcaklıklarda 3 saat boyunca karbonize edilmiştir ve gözenekli bir karbon (SPC olarak adlandırılmıştır) elde etmişlerdir. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarda (X) üretilen numuneler SPC-X olarak adlandırılmıştır. Yüzey alanı  $\sim 950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  değerine ulaştığı ve yüksek mezoporlara sahip olduğunu belirtilmiştir. En iyi sonuçlar SPC-1000 numunesinde elde edilmiştir. SPC-1000,  $10 \text{ Ag}^{-1}$  akım yoğunluğu altında 10.000 döngüden sonra başlangıç kapasitesinin yaklaşık % 93'ünü koruyan mükemmel bir özellik göstermiştir [58].



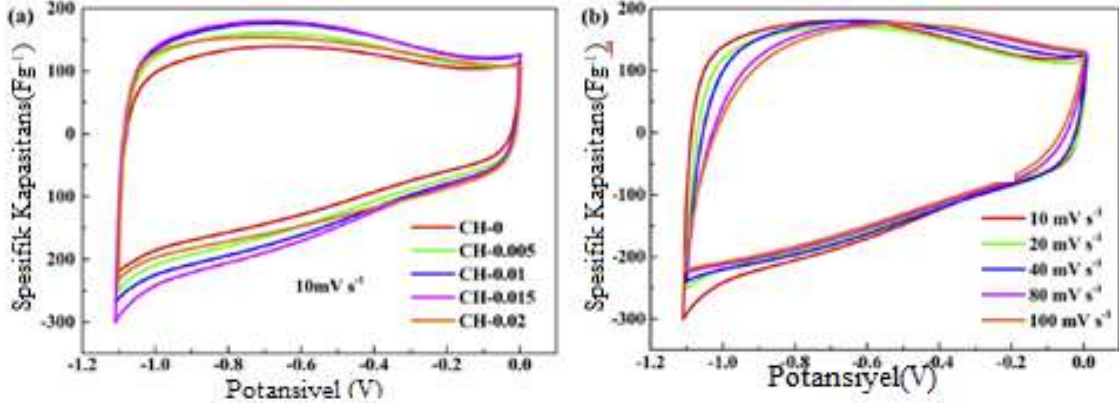
**Şekil 2. 30:** (a) SPC'lerin hazırlanmasının şeması. (b) Kuru patlıcanın SEM'i ve (c,d) SPC-1000'in farklı boyutlarda ki SEM görüntüleri [58].

C.Lu vd., fizyolojik kontrollü amonyum fluoborat ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) prosesi ve ardından karbonizasyon uygulayarak polen içerikli süperkapasitör elektrotu hazırlamışlardır. Bu çalışmada  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , malzeme üzerine morfolojisi, mikro yapısı, kimyasal durumu, doku yapısı ve elektrokimyasal performansına etkilerini incelemişlerdir. Hidrotermal sürecin

ardından,  $0,015 \text{ gmol}^{-1} \text{ NH}_4\text{BF}_4$  ile muamele edilen numune  $526 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  yüzey alanına sahiptir.  $0,5 \text{ Ag}^{-1}$  akım değerine,  $2\text{M KOH}$  çözeltisinde alınan GCD ölçümlerinden  $205 \text{ F g}^{-1}$  spesifik kapasitansa sahip olduğu bulunmuştur. GCD, CH-0,015 numunesi için 10000 döngü sonunda, başlangıç kapasitansının % 96,2' sini koruduğu gözlemlenmiştir [66].

**Tablo 2. 5:** CH-X' lerin BET yüzey alanları ve gözenek yapı parametreleri [66].

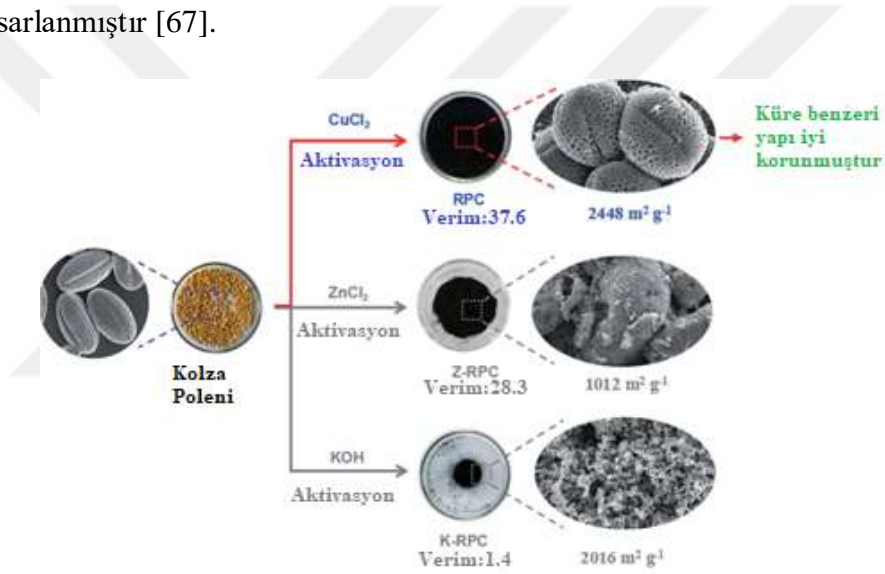
| CH-X'İN DOKU ÖZELLİKLERİ(X=0, 0.005, 0.01, 0.015, ve 0.02) |                                      |               |      |  |               |      |                  |
|--|--------------------------------------|---------------|------|--|---------------|------|------------------|
| Örnekler   | BET SSA( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) |               |      | Gözenek Boyutu( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) |               |      | $D_a(\text{nm})$ |
|  | Toplam                               | Mikro gözenek | Oran | Toplam                                       | Mikro gözenek | Oran |                  |
| CH-0   | 401                                  | 362           | 0.90 | 0.20   | 0.19          | 0.93 | 2.0              |
| CH-0.005   | 441                                  | 400           | 0.91 | 0.23   | 0.21          | 0.92 | 2.1              |
| CH-0.01  | 491                                  | 437           | 0.89 | 0.26   | 0.23          | 0.87 | 3.3              |
| CH-0.015   | 526                                  | 471           | 0.90 | 0.28   | 0.24          | 0.86 | 4.0              |
| CH-0.02  | 431                                  | 413           | 0.96 | 0.23   | 0.21          | 0.93 | 5.9              |



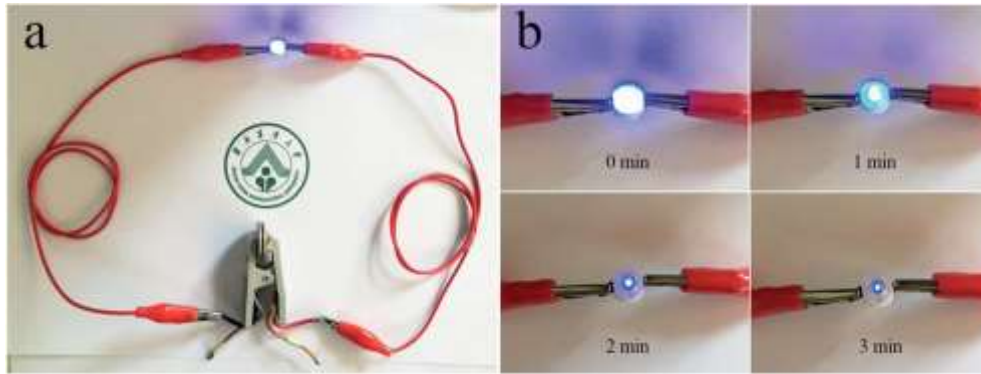
**Şekil 2. 31:** 2M KOH çözeltisinde numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu: a) CV eğrileri  $10 \text{ mV s}^{-1}$  de; b) farklı tarama hızlarında CH-0.015' in CV eğrileri [66].

S. Liu vd., yüksek performanslı süperkapasitörler için kolza polenin CuCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile gözenekli karbonun sentezini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda sürdürülebilir sentez yöntemleri karbon malzemelerin yüzey alanını artırmak için en uygun yöntem olduğu gözlemlenmiştir. Mevcut aktivasyon yöntemleri genellikle düşük verim ve düşük spesifik yüzey alanlı malzemeler elde edilmektedir. Bu nedenle, hem yüksek verimde, hem de geniş yüzey alanına sahip gözenekli karbon hazırlayabilen yeni bir aktivasyon arayışı sürmektedir. CuCl<sub>2</sub> kullanmanın avantajları aşağıda sıralanmıştır:(i) biyokütle içinde mikro gözenekler oluşturma yeteneği; (ii) yüksek bir gözenekli karbon

verimi; (iii) öncülün doğal yapısının en aza indirilmesi; (iv) heteroatomların yüksek tutulması. Hazırlanan kolza polen karbonun (RPC), geniş bir spesifik yüzey alanına 2488  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  sahip olduğu, küre benzeri bir yapıya ve yüksek heteroatom içeriğine sahip gözenekli bir yapı sergilediğini gözlenmiştir. Yapılan çalışma da elde edilen en önemli sonuç ise, ham kolza polenin ağırlıkça % 37,6' ya varan yüksek bir gözenekli karbon verimi sergilediğini gözlenmiştir. Ayrıca, RPC elektrotu, 6 M KOH sulu elektrolitinde 0.5  $\text{Ag}^{-1}$ ' de kapasitansı 390  $\text{Fg}^{-1}$  ölçüldüğü ve uzun çevrim stabilitesinin 10.000 döngüden sonra 20  $\text{Ag}^{-1}$ ' de % 92.9' dur. Ayrıca 1.0 M  $\text{Na}_2\text{S}_4$  sulu elektrolit içinde 181.4  $\text{W kg}^{-1}$ 'lik bir güç yoğunluğunda 26.8  $\text{Wh kg}^{-1}$  yüksek bir enerji yoğunluğu gözlenmiştir. Şekil 2.32' de RPC' nin farklı aktivasyon yöntemleri ile hazırlanmasının şematik gösterimi yer almaktadır. Elde edilen malzemeler Şekil 2.33' de görüldüğü gibi süperkapasitör malzeme olarak tasarlanmıştır [67].



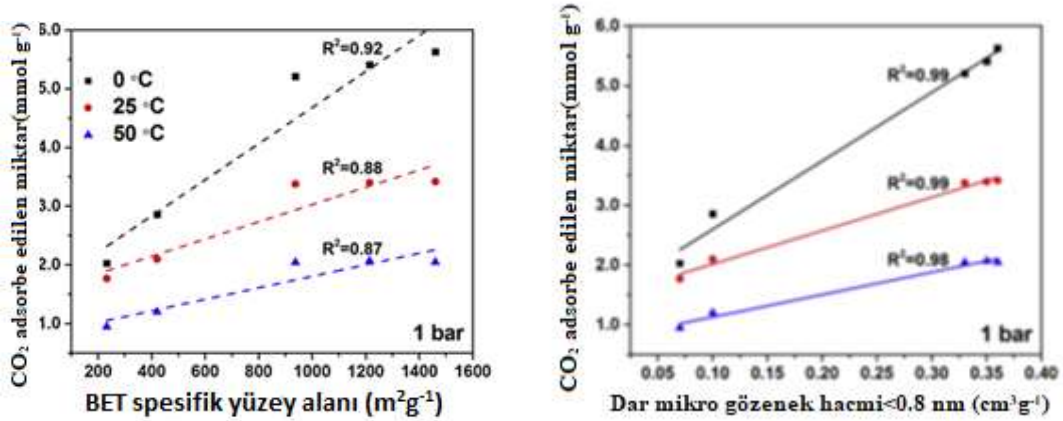
Şekil 2. 32: RPC' nin hazırlanmasının şematik gösterimi [67].



Şekil 2. 33: a) Şarj işleminden sonra seri halinde iki RPC tabanlı süperkapasitör; b) mavi bir LED' i çalıştırmannın farklı aşamaları [67].

C.Long vd., kolza polen tanelerinden elde edilen hibrit Ni-Co oksit ve 3D karbon iskeletini birleştiren yeni bir kompozit sentezlemiştir. Hibrit Ni-Co oksit ve 3D karbon iskeleti arasındaki etki sayesinde, elde edilen kompozit, malzeme de yüksek spesifik kapasitans, mükemmel döngüsel stabilite, iyon nakli için iyi elektriksel iletken ve kararlı bir mikro yapı sergilediğini gözlemlemiştir. Çalışma sonucunda elde edilen bulgularda 1 Ag<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda hazırlanan bileşik 1625 Fg<sup>-1</sup> ve 25 Ag<sup>-1</sup>, 1160 Fg<sup>-1</sup> spesifik kapasitansa sahip olduğu bulunmuştur. Kapasitans tutma kapasitesinin 20 Ag<sup>-1</sup>'de 5000 devirden sonra % 90 olarak hesaplanmıştır [68].

S.W.Choia vd., KOH aktivasyonu ile polen içerikli gözenekli karbonun elektrokimyasal yapısının CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemiştir. Arı polenlerinden toplanan malzemelerden karbonizasyon ve KOH aktivasyonu yoluyla yeni mikro gözenekli karbonlar hazırlamışlardır. Aktivasyonda, 1:3'ten 3:1'e kadar çeşitli KOH/karbonize polen kütle oranları test edilmiş ve elektrokimyasal özellikler ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri analiz etmişlerdir. Elde edilen bulgular neticesinde KOH miktarı arttıkça, mikroporların gelişmesi nedeniyle spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi arttığını gözlemlenmiştir. Geliştirilmiş gözenekli karbonlar arasında, (3:1) KOH/karbonize polenle aktive edilen numune, 1 bar'da en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon alımını göstermiştir (Şekil 2.34) [69].



**Şekil 2. 34:** BET' e özgü yüzey alanı ile CO<sub>2</sub> adsorpsiyon alımı arasındaki korelasyon [69].

S.Wang vd., yenilenebilir, ucuz ve yaygın kolza polenleri kalıp olarak kullanarak nanotabakalardan oluşturulan aşamalı gözenekli ve delikli NiO eliptik mikroyapılar sentezlemiştir. Özgün morfolojisinden yararlanılan polen kalıplı NiO, süperkapasitör elektrotu olarak, yüksek spesifik kapasitansı (1 Ag<sup>-1</sup>'de 198.7 mAhg<sup>-1</sup>), mükemmel kapasitesi (30 Ag<sup>-1</sup>'de 89.2 mAhg<sup>-1</sup>) ve uzun döngü ömrü gibi önemli elektrokimyasal

performanslar göstermiştir. Bunun yanında mükemmel döngü stabilitesi (10.000 döngüden sonra %103.3 tutma) ve yüksek enerji/güç yoğunluğu (66.4 yüksek enerji yoğunluğu ve 22.2 kWkg<sup>-1</sup> güç yoğunluğu) olan polen kalıplı NiO ve aktif karbon kullanarak asimetrik süperkapasitör cihazı oluşturmuşlardır. Dahası, ucuz polen kalıbı bazlı stratejinin, diğer geçiş-metal oksit poroz ve delikli eliptik mikroyapıları hazırlamada çok yönlü bir yöntem olduğunu bulunmuştur [70].

J.Li vd. yaptıkları çalışmalarda dört farklı bitki kullanarak poroz karbon elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışma da malzeme ilk önce toz haline getirilmiş ve 105 °C’ de kurutulmuştur. Tüp fırına yerleştirilen toz malzeme 600 °C’ de 2 saat süreyle (5 °C dk<sup>-1</sup>) ısı işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen malzeme HCl ve saf su ile pH=7 olana kadar yıkanmıştır. Daha sonra 1:4’lük kütle oranına sahip KOH ile karıştırılıp ve karışım 2 saat boyunca 800 °C’ de azot ortamında aktivasyon işlemi yapıldı. Üretilen malzemeler den yüksek yüzey alanı (2342 m<sup>2</sup>gr<sup>-1</sup>) yüksek mikro-gözeneklilik elde etmişlerdir. Üretilen tüm malzemeler elektriksel çift katmanlı kapasitans özelliği göstermiştir ve soğan bazlı poroz karbon 0.1 Ag<sup>-1</sup>, 568 Fg<sup>-1</sup> gibi yüksek spesifik kapasitans göstermiştir [71].

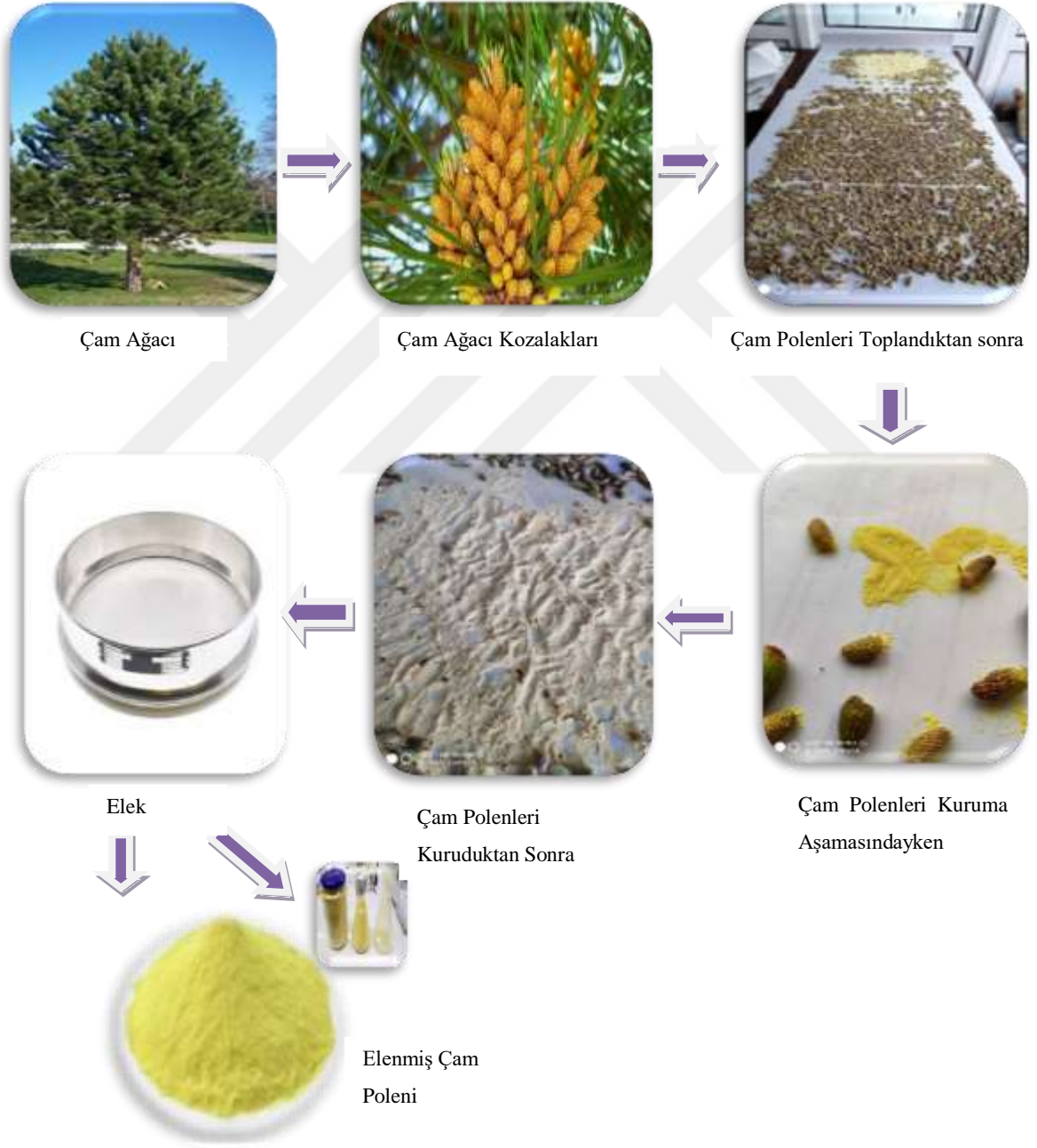
W.H.Qu vd. mısır koçanı tortusunu ön karbonizasyon yapmadan, süperkapasitör elektrot tasarlamak için karbon malzemesi olarak kullanmışlardır. Poroz karbon elde etmek için mısır koçanları tortusu 1 saat kül fırında farklı sıcaklıklarda karbonize etmişlerdir, karbon içeriğinin aktivasyon sıcaklığının artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Elde edilen poroz karbon yüksek yüzey alanı en iyi değeri 850 °C’ de (1210 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) sergilemiştir. poroz karbon 6 M KOH çözeltisinde 314 F g<sup>-1</sup> kapasitans sergilemiştir [72].

G.Ma vd. patates bitkisini kullanarak poroz karbon elde etmişlerdir. Poroz karbonu için öncelikle patatesler 100 °C’de bir fırında kurutulmuştur ve kuruduktan sonra toz haline getirilmiştir. Karbonizasyon işlemi için 1 gr kurutulmuş patates, 2 gr ZnCl<sub>2</sub>, 1 gr Melamin karıştırılmıştır. Karışımdan sonra N<sub>2</sub> atmosferinde 2 saat 600 °C-900 °C sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. En iyi sonuçlar 700 °C’ de bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar ışığında yüzey alanı 1052 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve kapasitansı 255 F g<sup>-1</sup> bulunmuştur [73].

### 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1 Poroz Karbon Üretimi İçin Çam Polenini Toplanması ve Kurutulması

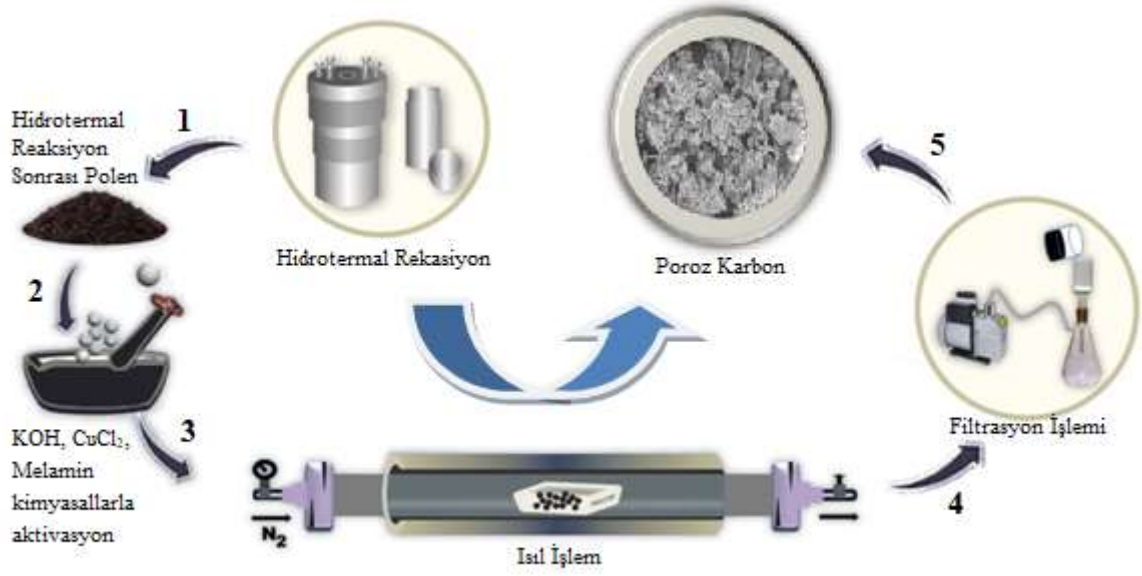
Çam Polenleri İnönü Üniversitesinde yer alan çam ağaçlarından, Nisan ve Mayıs aylarında el ile toplandı. Elde edilen çam polenlerini kurutma kağıdına serilip beş gün boyunca kurutuldu. Polenin içinde yer alan yabancı maddelerden kurtulmak için ilk aşamada genişliği 0.212 mm ve ağ boyutu 70 (Retsch) olan elekten elendi, ikinci aşamada saf polen elde etmek için çam poleni boyutuna uygun elekten geçirildi (45 µm Retsch).



Şekil 3. 1: Çam poleni toplama ve kurutma aşamaları

### 3.2 Poroz Karbon Üretim Aşamaları

Poroz karbon elde etmek için, aşağıda yer alan basamaklar izlenmiştir. Poroz karbon üretiminde Şekil 3.2' de verilen aşamalar izlenerek farklı kimyasallarla ile aktivasyon yapılmıştır.



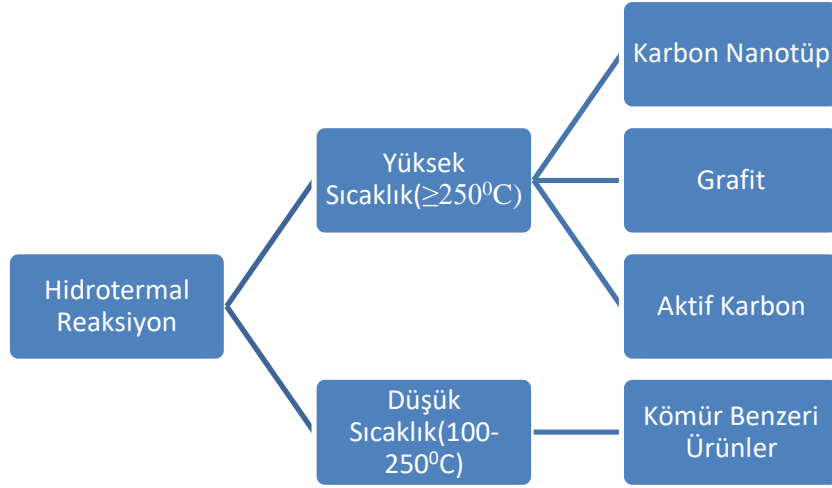
Şekil 3. 2: Poroz karbon üretim aşamalarını gösteren basit şema

#### 3.2.1 Hidrotermal işlem (Ön karbonizasyon)

Hidrotermal işlem, kapalı bir sistemde nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek, kristallendirmek için yüksek sıcaklık ( $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ) ve yüksek basınçta sulu çözeltiler varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon işlemidir.

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, biyokütleden karbon malzemelerin üretilmesi önemli teknikler arasında görülmektedir. Hidrotermal işlemde iki yöntem mevcuttur. Birincisi yüksek sıcaklıkta ( $\geq 250^{\circ}\text{C}$ ) yapılan hidrotermal işlem. İkinci olarak düşük sıcaklıkta ( $100^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ ) yapılan hidrotermal işlem.

Hidrotermal karbonizasyon, toksik kimyasallar ve yüksek sıcaklığa gerek kalmadan düşük maliyetli, çevre dostu yeni karbon malzemelerin üretimini sağlar [74].



**Şekil 3. 3:** Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ve elde edilen ürünler

Hidrotermal işlemde en çok girdi olarak biyokütle malzemeler kullanılmaktadır. Biyokütle malzeme kullanılmasının en büyük avantajları arasında çevre dostu olması, her yerde yetiştirilebilmesi, ucuz olması ve atık halinin dahi değerlendirilebilir olması sebebiyle kullanılmaktadır. Karbonizasyon işleminin ilk basamağı olan hidrotermal de daha az kararlı olan bağların kırılması, malzemenin kalıcı gazlar ve katranlardan oluşan uçucu fraksiyonunu serbest bırakır ve ilkel gözenekli yapı oluşur. Bu ilk gözeneklilik, düşük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir, çünkü ayrışma sırasında açığa çıkan ürünlerin bir kısmı, çoğunlukla katran, yeniden polimerize olur ve parçacık yüzeyinde yoğunlaşır, gözenekleri doldurur veya tıkar. Bu nedenle, bu katran birikintilerinin ortadan kaldırılacağı, böylece mevcut gözenekliliğin genişletileceği ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılacağı müteakip bir aktivasyon aşaması gereklidir [75].

Çalışmamız da çam poleni 2 saf su ve 2 ethanol ile 15 dk santrifüjleme işlemi yapılarak temizlendi. Hidrotermal işlem için 80 ml saf su içerisine yaklaşık 15 gr temiz çam poleni eklendi. Hidrotermal reaksiyonda reaktör olarak dışı paslanmaz çelikten oluşan bir kap kullanılmıştır. Kap içerisine sığacak şekilde, teflondan yapılmış 120 ml hacimli kapaklı sızdırmaz bir hücre kullanılmıştır (Şekil 3.4) .



**Şekil 3. 4:** Hidrotermal işlemin içerisinde gerçekleştirildiği çelik otoklav ve Teflon kap

Hidrotermal reaksiyon, hidrotermal kabın Memmert markalı vakum etüvüne konulması ile gerçekleştirildi (Şekil 3.5). Bu cihaz, oda sıcaklığı ile 220 °C arasında çalışmaktadır, dijital göstergeli ve sıcaklık mekanik kontrollüdür. Çam poleni 200 °C' de 12 saat boyunca hidrotermal reaksiyona sokuldu.



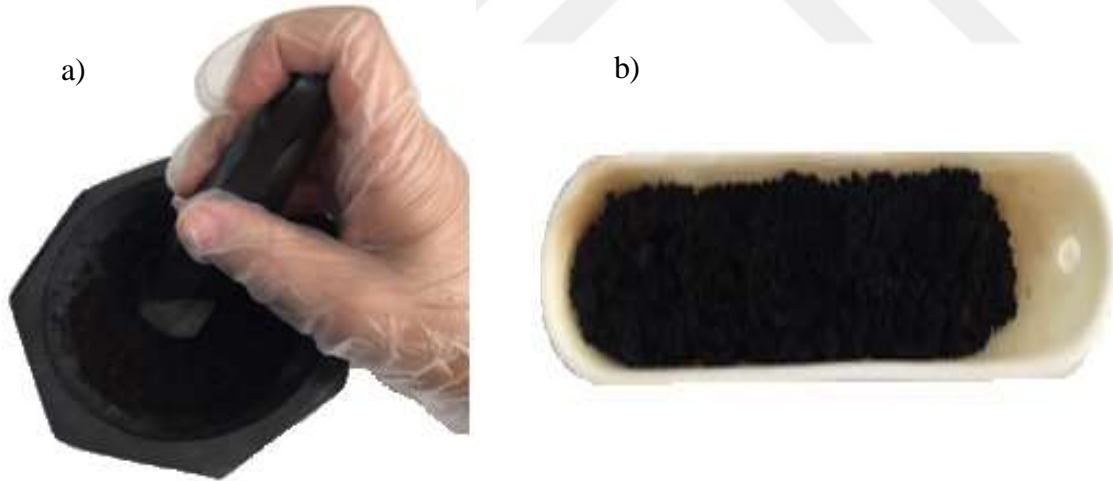
**Şekil 3. 5:** Hidrotermal reaksiyon ve hidrotermal reaksiyonun yapıldığı etüv

### 3.2.2 Isıl işlem (Karbonizasyon)

Isıl işlem, poroz aktif karbon elde etmek için basit ve düşük maliyetli olması nedeniyle genellikle tercih edilen bir yöntemdir. Karbonizasyon aşamasının ikinci adımı olan ısıl işlem de, yüksek sıcaklıkta aktive edici kimyasallar kullanılır. Bu aşama da malzemenin yüzey alanı artar, mezo ve makro gözenekler gelişir ve sonuçta poroz karbon eldesi sağlanır.

Poroz karbon, süperkapasitör için gerekli elektrot aktif malzemesidir ve AC anlamına gelir. Genellikle karbonizasyon-aktivasyon yöntemi ile hazırlanır. Karbonizasyon işlemi kolay yöntemler arasında sayılır. Aktivasyon işlemiyle, AC 1000-3000 m<sup>2</sup>/g kadar yüksek bir yüzey alanı elde edilebilmektedir [76].

Poroz karbon elde etmek için hidrotermal sonucunda elde edilen ürün alınarak, farklı kimyasallar ile (KOH, CuCl<sub>2</sub>) ve kütlece farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20) agat havan içerisinde (Şekil 3.6a) da 2-3 saat arasında öğütülerek macun kıvamına getirilmiştir. Elde edilen homojen karışım kayak krozeeye (Şekil 3.6b) alınarak tüp fırın için hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 3. 6:** a)Agat havan ve b)kayık Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krozeeye alınmış homojen karışım

Karbonizasyon işleminde Protherm markalı (Şekil 3.7), 1200 °C sıcaklığa kadar çıkabilen tüp fırın ve yüksek sıcaklığa dayanabilen, kimyasal ortamlardan etkilenmeyen, termal ısı iletkenliği minimum düzeyde olan Artherm markalı 120 cm boyunda seramik mullit boru kullanılmıştır.

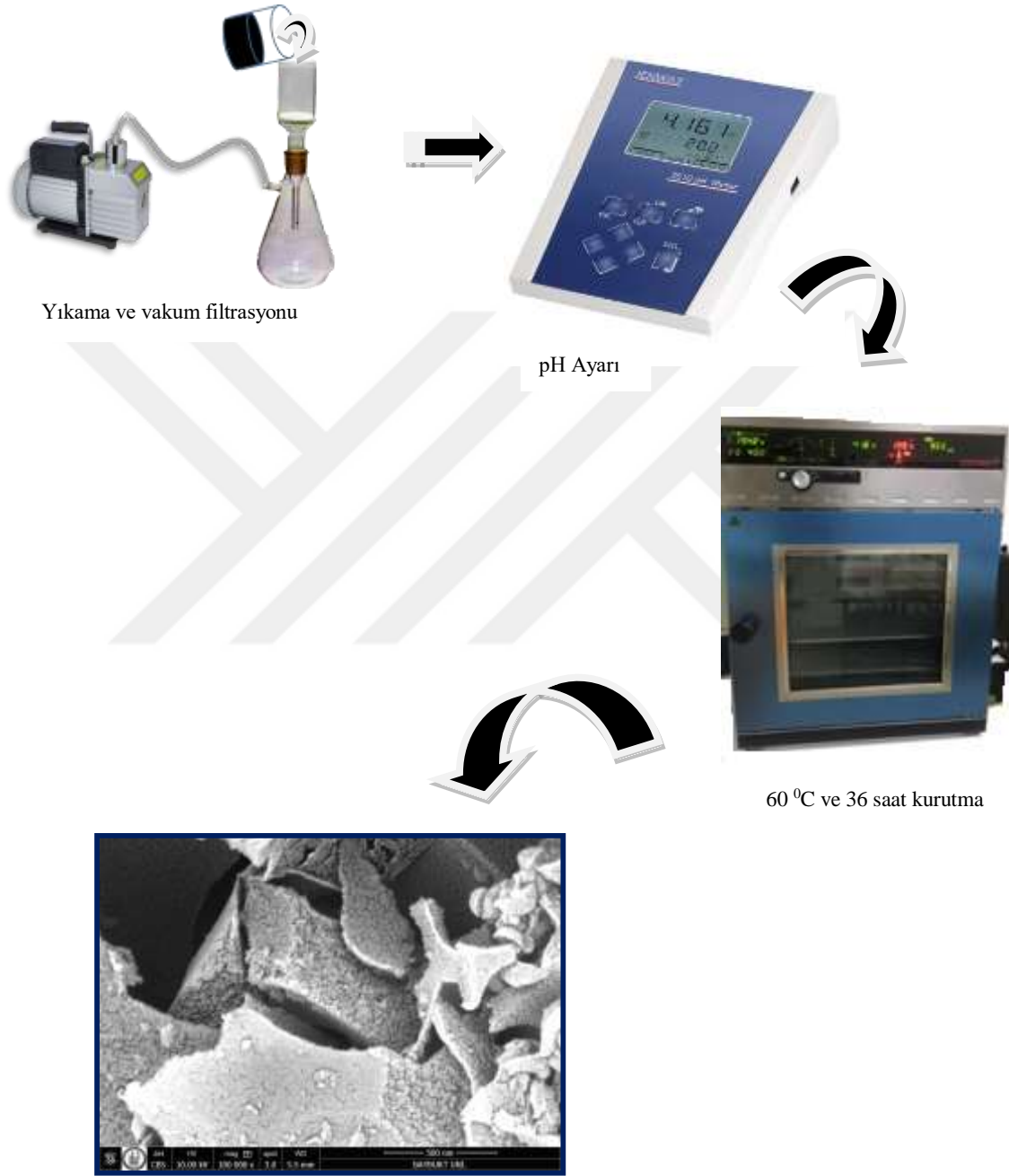


**Şekil 3. 7:** Isıl işlem için kullanılan programlanabilir tüp fırın ve Mullit boru

Hazırlanan farklı oranlarda ki numuneler kayık krozeeye alındıktan sonra  $N_2$  ortamında  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtma hızı dakika da  $2\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$  olacak şekilde 2 saat boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

### 3.2.3 Poroz karbonun filtrasyon aşaması

Isıl işlem den sonra elde edilen poroz malzemede aktivasyon malzemelerinin artıkları 0.5 M HCl ile yıkanarak giderildi. Malzeme pH 6-7 arasında nötr duruma yakın olana kadar saf su ile yıkandı ve 36 saat vakum etüvün de 60 °C' de kurutuldu.

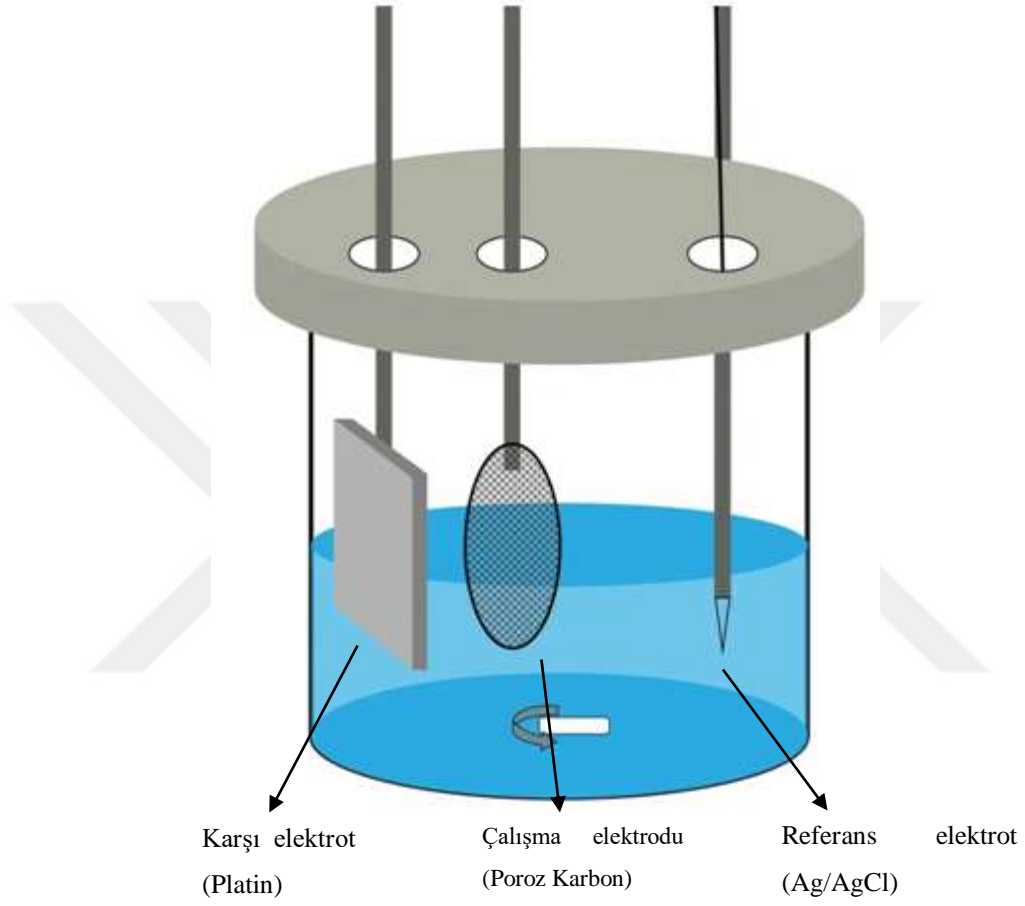


Poroz Karbon

**Şekil 3. 8:** Poroz karbon filtrasyon aşamaları.

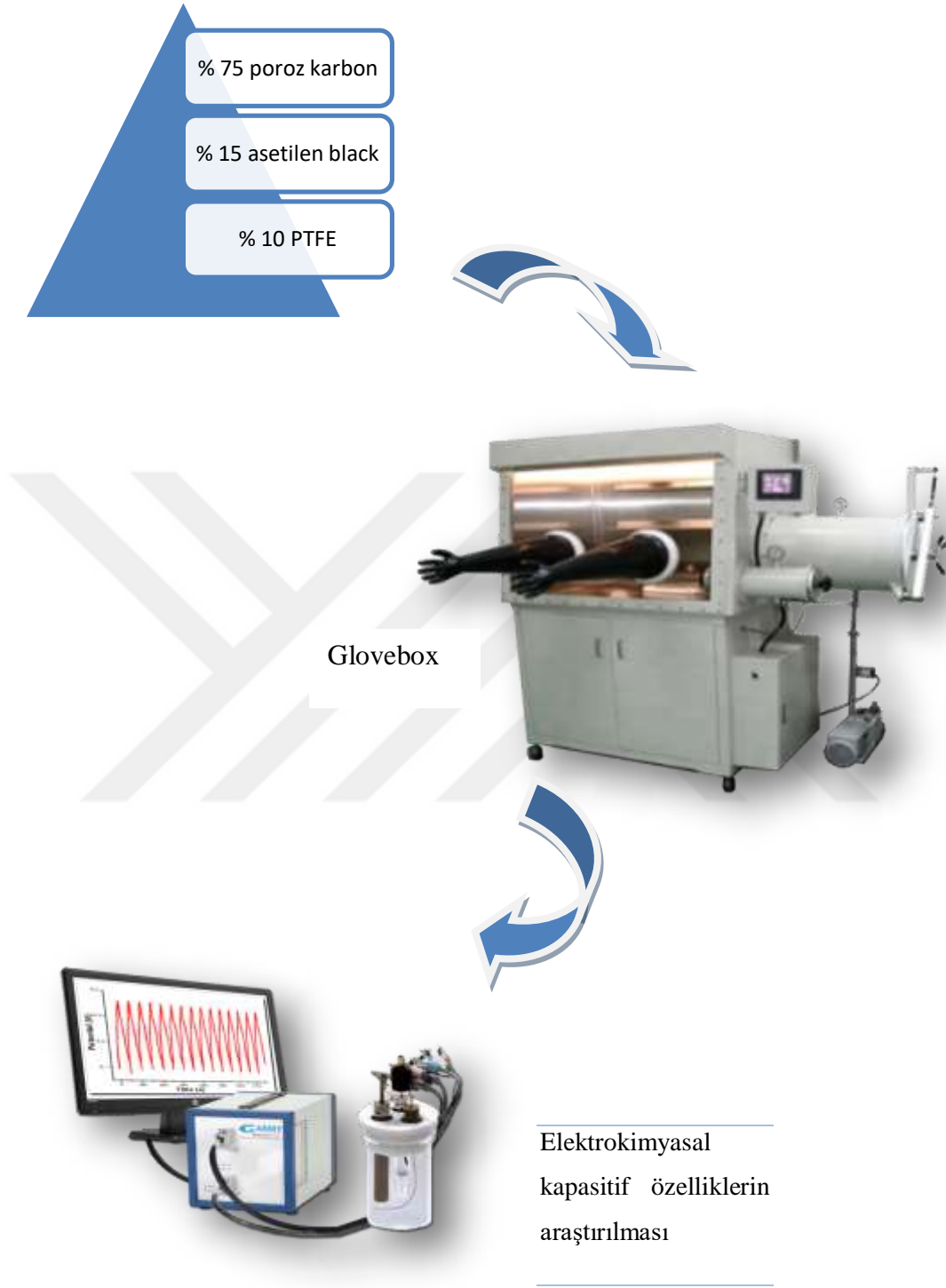
### 3.2.4 Elektrot hazırlama aşamaları ve kullanılan malzemeler

Süperkapasitör elektrot yapımında aktif malzeme olarak poroz karbon (%75), iletkenlik artırıcı olarak asetilen black (%15) ve bağlayıcı olarak PTFE (%10) kullanılmıştır. İlk aşamada glovebox içerisinde  $Zr_2O_3$  havanda poroz karbon ve asetilen black 45 dk boyunca karıştırıldı, daha sonra karışıma PTFE eklenip toplamda 30 dk boyunca havanda homojen olarak karıştırıldı. İkinci aşamada ise bu homojen karışıma ~0,5 ml NMP eklenerek çamur oluşturulmuştur. Kollektör olarak kullanılan Ni Foam ise asit, aseton ve saf su ile temizlenmiştir. Çamur haline gelen malzemedan 5 gr alınarak, temizlenmiş Ni Foam' lar üzerine mikropipet ile sırayla damlatılmıştır. Sonuç ürün vakum etüvünde  $60^{\circ}C$ ' de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Kurutulan Ni Foam' lar glovebox içerisinde ilk önce 5 MPa basınç altında 5 dk, daha sonra 10 MPa basınç altında 10 dk boyunca bekletilip pelet haline getirildi. Bu elektrokimyasal hücre çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrottan oluşur. Oluşturulan malzeme üç elektrotlu elektrokimyasal hücre de poroz karbon çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. %99,99 saflıkta 2.5x2.5 cm alana sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanıldı. Karşı elektrot devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır ve çalışma elektrotundaki Faradayik işlevi dengelemek için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Ag/AgCl elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrot değerinin bilindiği, sabit bir potansiyele sahip elektrotlardır ve çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede kullanılır. Referans elektrot 3 M NaCl çözeltisi içinde muhafaza edilmiştir. Elektrokimyasal hücre içerisine koyulan 6 M KOH elektrolit, elektrik akımını iletme özelliğine sahip olan çözeltidir. Deneylerde tercih edilen hücre 8.5 cm boyunda, 4.5 cm iç çap ve 5.5 cm dış çapa sahip pyreks camdan yapılmıştır ve iç çap boyutlarıyla aynı özelliklere sahip teflon kapak kullanılmıştır. Bu hücrenin şematik gösterimi Şekil 3.9' da ki gibidir.



**Şekil 3. 9:** Poroz karbon üretiminde kullanılan üç elektrotlu hücre

Karbonize edilmiş polen kapasitif özelliklerin incelenmesi için Şekil 3.10' da yer alan işlem basamakları kullanılarak elektrot haline getirilmiştir.



Şekil 3. 10: Süperkapasitör elektrot yapım aşamaları.

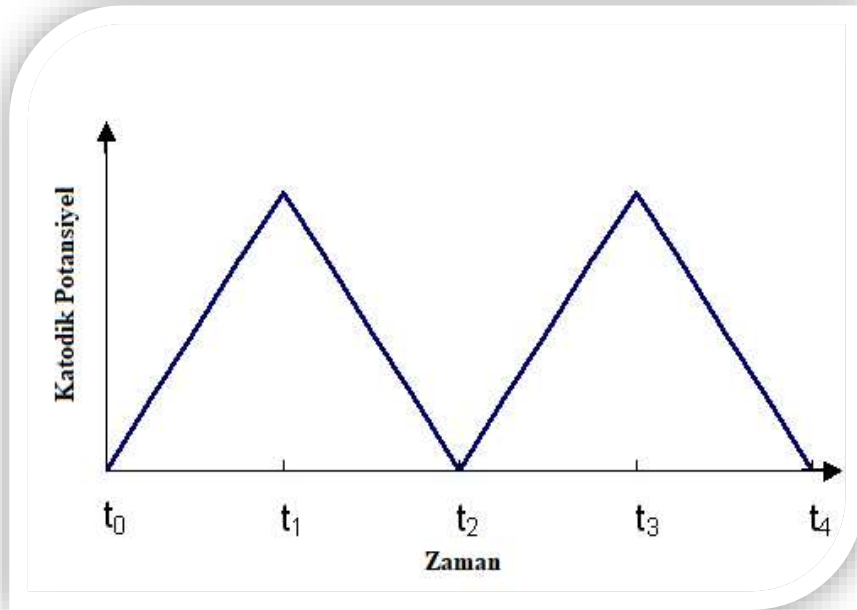
### 3.2.5 Elektrokimyasal test teknikleri

Süperkapasitörlerin performansları incelerken Çevrimsel voltametri (CV), Galvonistik Dolma/Boşalma (GCD), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EİS) teknikleri kullanılmıştır. Aşağıda bahsedilen analiz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

#### 3.2.5.1 Çevrimsel voltametre (CV)

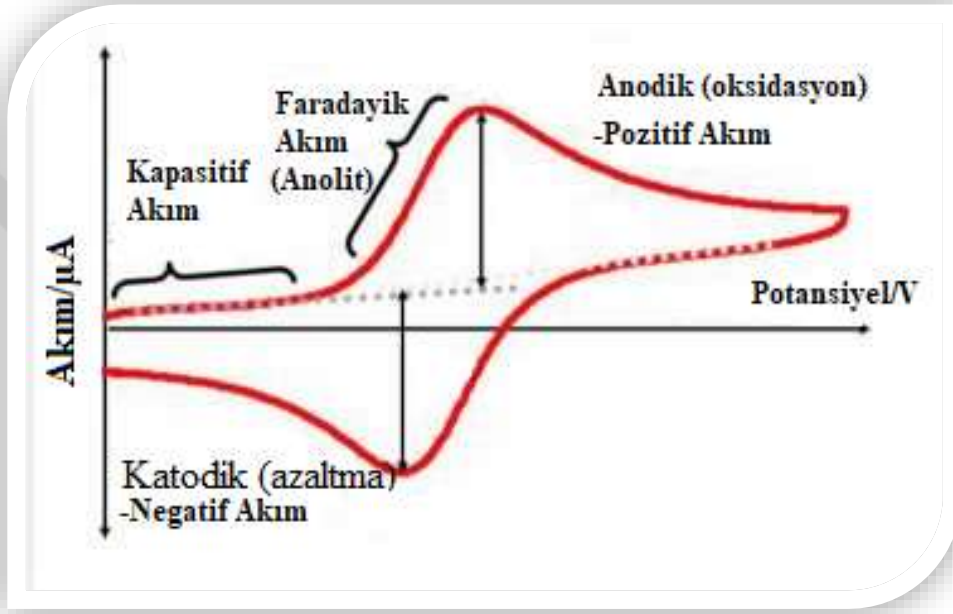
CV en yoğun kullanılan elektrokimyasal yöntemlerdendir. CV, kontrol altında ki gerilimin bir değerden diğerine doğrusal olarak devam ettiği ve geri döndüğü, gerilim ve tarama hızının bir fonksiyonu olarak bir akıma neden olan yani gerilim de değişim oluşurken bir akım oluşturma şeklidir.

CV' de, elektrot potansiyeli döngüsel fazlarda zamana karşı doğrusal olarak yükselir (Şekil 3.11). Bu aşamaların her biri boyunca gerilimin zaman ile değişmesi tarama hızı (V/s) olarak bilinir. Gerilim, referans elektrot ve çalışma elektrotu arasında ölçülürken, akım ise karşı elektrot ve çalışma elektrotu arasında ölçülür. Elektroda gerilim uygulandığı zaman madde indirgenmeye başlar. Gerilim azaldıkça elektrot yüzeyinde ki maddenin indirgenme hızı ve bağlantılı olarak akım da artar [77].



Şekil 3. 11: CV dalga formu [77].

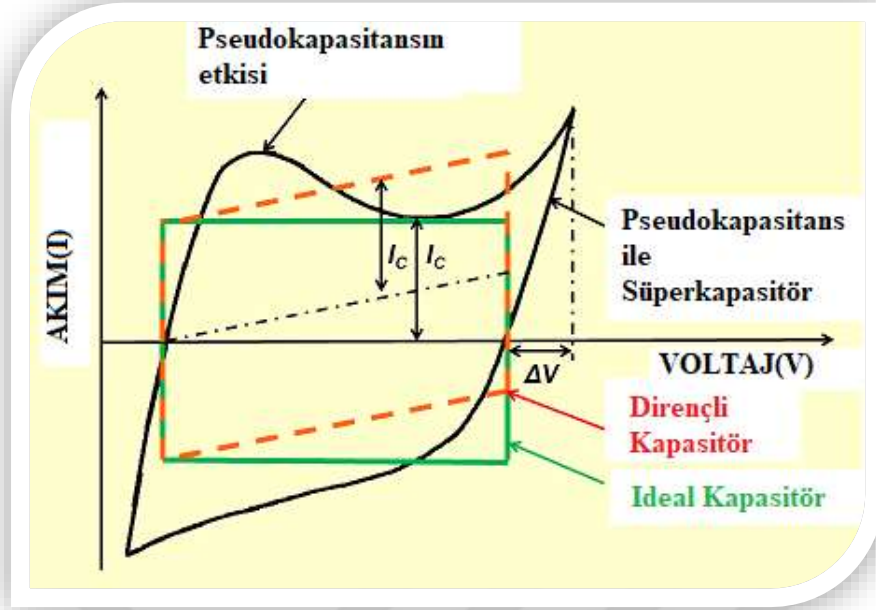
CV, bir tür elektrokimyasal ölçümdür. Çevrimsel bir voltametrede, çalışma elektrot potansiyeli zamana karşı doğrusal olarak yükselir. Doğrusal tarama voltametresinden farklı olarak, bir CV deneyinde ayarlanan potansiyele ulaşıldıktan sonra, çalışma elektrotunun potansiyeli, başlangıç potansiyeline dönmek için ters yönde yükselir. Potansiyel olarak bu yükselen döngüler yeteri kadar tekrar edilebilir. Çalışma elektrotunda ki akım, döngüsel voltammogram izini vermek için uygulanan gerilime (yani, çalışma elektrodunun potansiyeli) karşı çizilir (Şekil 3.12) [77].



Şekil 3. 12: Çevrimsel voltammogram izi [78].

İdeal bir süperkapasitörün CV eğrisi Şekil 3.13' de gösterildiği gibi dikdörtgen şeklindedir. Pseudokapasitans etkili süperkapasitörün eğrisi ise dikdörtgen şeklinde olmayan kavisli bir yapı sergilemektedir.

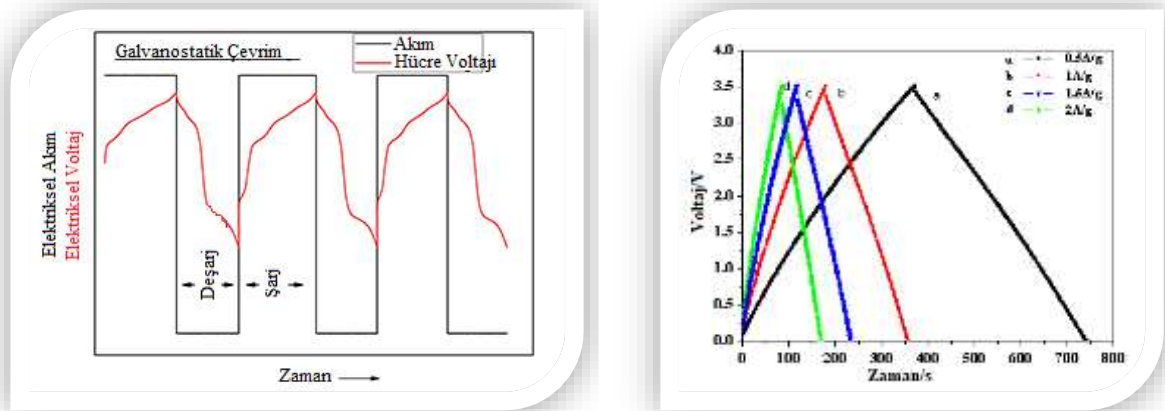
CV yöntemi elektrokimyasal kapasitans hakkında detaylı bilgi vermektedir.



Şekil 3. 13: İdeal kapasitör (dikdörtgen) ve pseudokapasitör (kavisli) arasındaki temel farklılıkları gösteren CV eğrileri [79].

### 3.2.5.2 Galvanistik dolma/boşalma testi (GCD)

GCD testinde, incelenecek süperkapasitör ya da potansiyel elektrotuna sabit bir akım uygulanır ve potansiyeldeki değişim gözlenir. Bir galvanostat, yükde ki değişiklikleri göz ardı ederek, bir hücre boyunca akımı sabit tutabilen bir kontrol ve ölçüm cihazıdır. Ana özelliği neredeyse sonsuz iç direncidir. Şekil 3.14' de zamana karşı akım ve voltajın dolma boşalma eğrisi ve farklı akım yoğunluğunda aktif karbonun dolma/boşalma eğrileri yer almaktadır.



Şekil 3. 14: Zamana karşı akım ve voltajın dolma boşalma eğrisi ve farklı akım yoğunluğunda aktif karbonun dolma/boşalma eğrileri [80].

Elektrokimyasal ölçümler laboratuvarımızda yer alan Şekil 3.15’ de ki Gamry cihazını kullanarak yapılmıştır.



**Şekil 3. 15:** Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.

Gamry cihazı yakıt hücreleri, piller ve süperkapasitörler için yüksek akım, yüksek performanslı bir potansiyattır. Yüksek akım ve yüksek voltaj gerektiren deneyler için kullanılmaktadır.

### 3.2.5.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EİS)

Bir AC devrede ki toplam dirence empedans denir. Bir sistemin empedansı  $Z$ , genellikle küçük bir genliğe sahip voltaj uygulanarak ve mevcut yanıtın saptanmasıyla belirlenir.

$$Z = \frac{v(t)}{I(t)} = \frac{v_0 \sin(2\pi ft)}{I_0 \sin(2\pi ft + \theta)} \quad (3.1)$$

oranı ile verilir. Burada  $v_0$  ve  $I_0$  maksimum voltaj ve akım sinyalleridir,  $f$  frekans,  $t$  zaman,  $\theta$  voltaj-zaman ve akım-zaman fonksiyonları arasındaki faz kaymasıdır. Empedans karmaşık bir sayıdır, çünkü akım sadece genlik açısından farklılık göstermez, aynı zamanda voltaj-zaman fonksiyonuna kıyasla bir faz kayması da gösterebilir [81].

EİS analizi, piller, süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemelerinin elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulanarak ve hücre içindeki akımın ölçülmesi ile elde edilir [82]. Alternatif akım empedans yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin şekli, elektro kataliz de önemli olan yüzeyin gözenek yapısı hakkında bilgiler vermektedir.

EIS analizi yaparken 100 kHz-5mHz frekans aralığında ve 5mA sabit akımda ölçümler yapılmaktadır. Ölçüm sırasında, kapasitörden küçük bir AC akımı akar ve AC voltaj ölçülür [83].

Elektrokimyasal hücrelerin kapasitif davranışının araştırılması için güçlü bir teknik olan EIS, karbon malzemelerin elektrik enerjisi depolayabilme yeteneğini kontrol etmek için de kullanılmıştır [77].

### **3.2.6 Karakterizasyon teknikleri**

Elde edilen polen içerikli poroz yapılı karbon malzemelerin özellikleri farklı teknikler kullanılarak analiz edilmiştir. Yüzey alanlarını belirlemek için Brunauer-Emmett Teller (BET) cihazı, yüzey görüntülerini elde etmek için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), numunenin yapısı ve özellikleriyle ilgili bilgi almak için Raman Spektroskopisi kullanılmıştır.

#### **3.2.6.1 Brunauer-emmett teller ( BET)**

Bir malzemenin yüzey alanın ve gözenekliliğinin doğru şekilde belirlenmesi malzemenin yapısının tespitinin de önemlidir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlamaktadır.

BET malzemelerin spesifik yüzey alanın ölçümü için önemli analiz yöntemlerindedir. 1938'de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller, BET teorisi hakkındaki ilk makaleyi Amerikan Kimya Derneği Dergisi'nde yayınladılar. BET teorisi çok katmanlı adsorpsiyon sistemleri için geçerlidir ve belli noktalarda ki yüzey alanlarını incelemek için reaksiyona girmeyen gazlar kullanılır. N<sub>2</sub>, BET yöntemleri ile yüzey araştırmasında kullanılan en yaygın gaz adsorbattır. Bu nedenle, standart bir BET analizi genellikle N<sub>2</sub> kaynama sıcaklığında (77 K) gerçekleştirilir. BET teorisi yaklaşık 3000 m<sup>2</sup>/gr, geniş bir spesifik yüzey alanına gösteren deneysel verilerden aktif karbon spesifik yüzey alanını hesaplamak için kullanılabilir. Bununla birlikte, bu yüzey alanı mikroporlarda adsorpsiyonun artması nedeniyle büyük ölçüde tahmin edilmektedir [84].



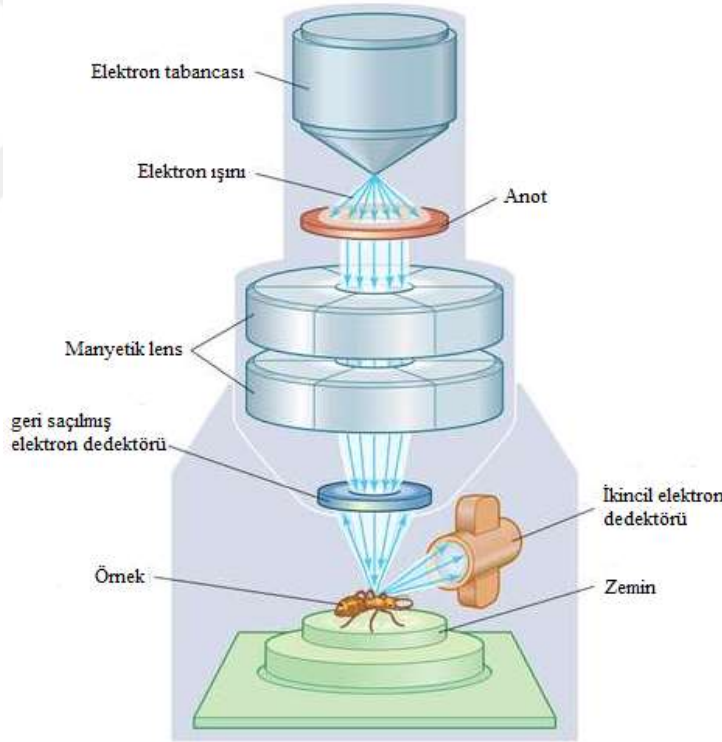
**Şekil 3. 16:** Micromeritics Gemini VII 2390 model bilgisayar donanımlı BET cihazı.

Laboratuvarımız da Micromeritics Gemini VII 2390 model (Şekil 3.16), bilgisayar donanımlı bu cihaz ile  $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki sıvı azot ortamında Azot( $\text{N}_2$ ) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların  $\text{m}^2/\text{g}$  olarak yüzey alanları ölçülmektedir. Özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve aynı maddenin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmesi veya asit vb. kimyasallarla muamelesi sonucunda mikro yapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesini sağlamaktadır. Numunelerin BET ölçümleri yapılırken degas işlemlerinin iyi bir şekilde yapılması ölçüm sonuçlarının doğruluğunu önemli bir şekilde etkiler. Degas numune de yer alan nem ve kirliliklerin gaz akışı altında belirli bir sıcaklık ve sürede uzaklaştırılmasıdır. Degas işlemi yapılırken hızlı ve yüksek sıcaklıkların uygulanması numunelerin gözenek yapısına zarar vereceğinden dolayı degas şartları doğru bir şekilde belirlenmelidir.

### **3.2.6.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

SEM, nesnelerin şekillerinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini oluşturmak ve kimyasal bileşimlerde uzamsal varyasyonlar göstermek için kullanılır. SEM' de numune üzerinde ayrıntılı inceleme yapmak için detaylı hazırlama tekniklerine gerek yoktur büyük ve hacimli örnekler yerleştirilerek inceleme yapılabilir. Numune hazırlama, numunelerin niteliğine ve gerekli verilere bağlı olarak SEM analizi için minimal veya ayrıntılı

olabilir. Örneğin numuneler üzerinde inceleme yapmak için elektriksel olarak iletken hale getirilmesi arzu edilir; aksi halde keskin bir görüntü elde edilemez. İletkenlik genellikle vakum altında numuneye 50-100 Å kalınlığında altın gibi bir metal filminin buharlaştırılmasıyla elde edilir. Bununla birlikte, SEM 1-3 KV enerjide çalıştırılabilirse, iletken olmayan örnekler bile metalik bir kaplamaya ihtiyaç duyulmadan incelenebilir. Temel olarak Taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) gun' dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM' ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV' dan 100 keV' a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik sapıtıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Şekil 3.17' de SEM cihazının çalışma prensibini gösteren şematik diyagram yer almaktadır.



**Şekil 3. 17:** SEM' in çalışma prensibini gösteren şematik diyagram [85].

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki

atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm' lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşmede ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm' ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjide ki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto detektörlerle yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür detektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun i yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir st yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm<sup>2</sup> apındaki bir Si (Li) detektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM' de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur [86].



**Şekil 3. 18:** Leo Evo-40xVP model SEM Cihazı.

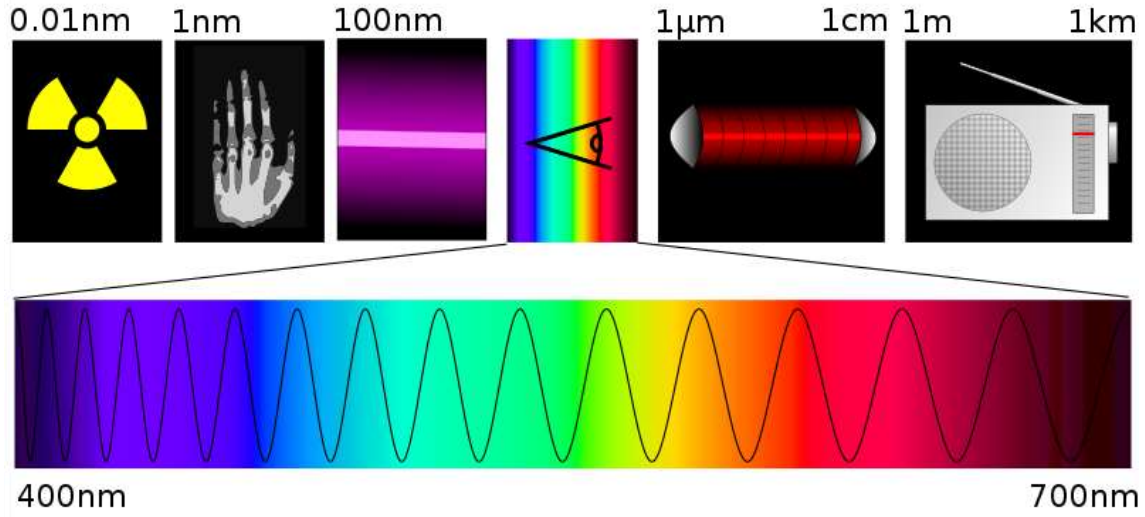
### **3.2.6.3 Enerji yayımlı X-ışını spektrometresi (EDX) analiz yöntemi**

EDX analiz yöntemi Leo Evo-40xVP sistemi ile birlikte çalışan Rontech Xflash Dedektör ile yapılmış, numuneler de atomların yüzde oranlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

EDX sistemi, elektron mikroskobundan numune yüzeyine gönderilen elektronların numunenin atomlarıyla etkileşmesi sonucu farklı dalga boylarında X-ışını saçılması prensibine göre çalışmaktadır ve maddenin bileşimi hakkında bilgi verir [87].

### **3.2.6.4 Raman spektroskopisi (RS)**

1928'de Hintli fizikçi C.V. Raman, belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür alandaki dalga boyunun, gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu buldu. Ayrıca dalga boylarındaki kaymaların, saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu da keşfetti. Bu buluşundan ve olguyu sistematik incelemesinden dolayı 1931 Nobel Fizik Ödülü'nü aldı.

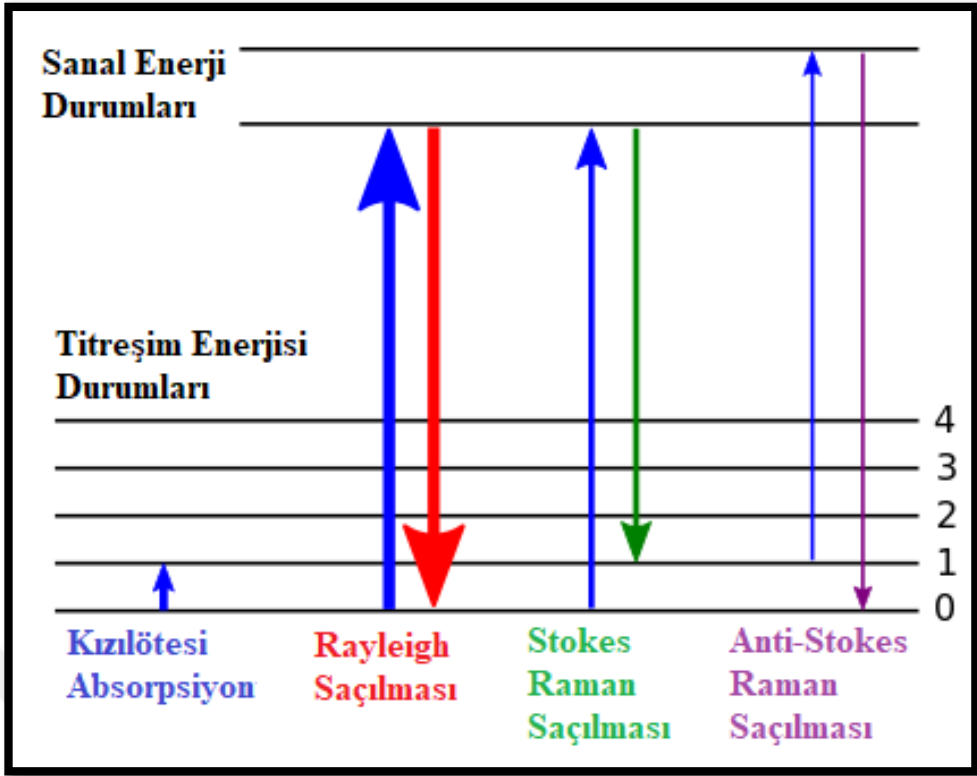


**Şekil 3. 19:** IR' de iyonize ve iyonize olmayan radyasyon arasındaki görünür ışık bölümü [88].

RS IR spektrumuna benzer. RS' de su IR spektroskopisinde olduğu gibi bir girişim yapmaz. Bu sebeple sulu çözeltilerin Raman spektrumu alınabilir. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin % 0,001' i kadardır. Raman spektroskopisi, Raman saçılımı olarak bilinen fotonların elastik olmayan saçılımına dayanır.

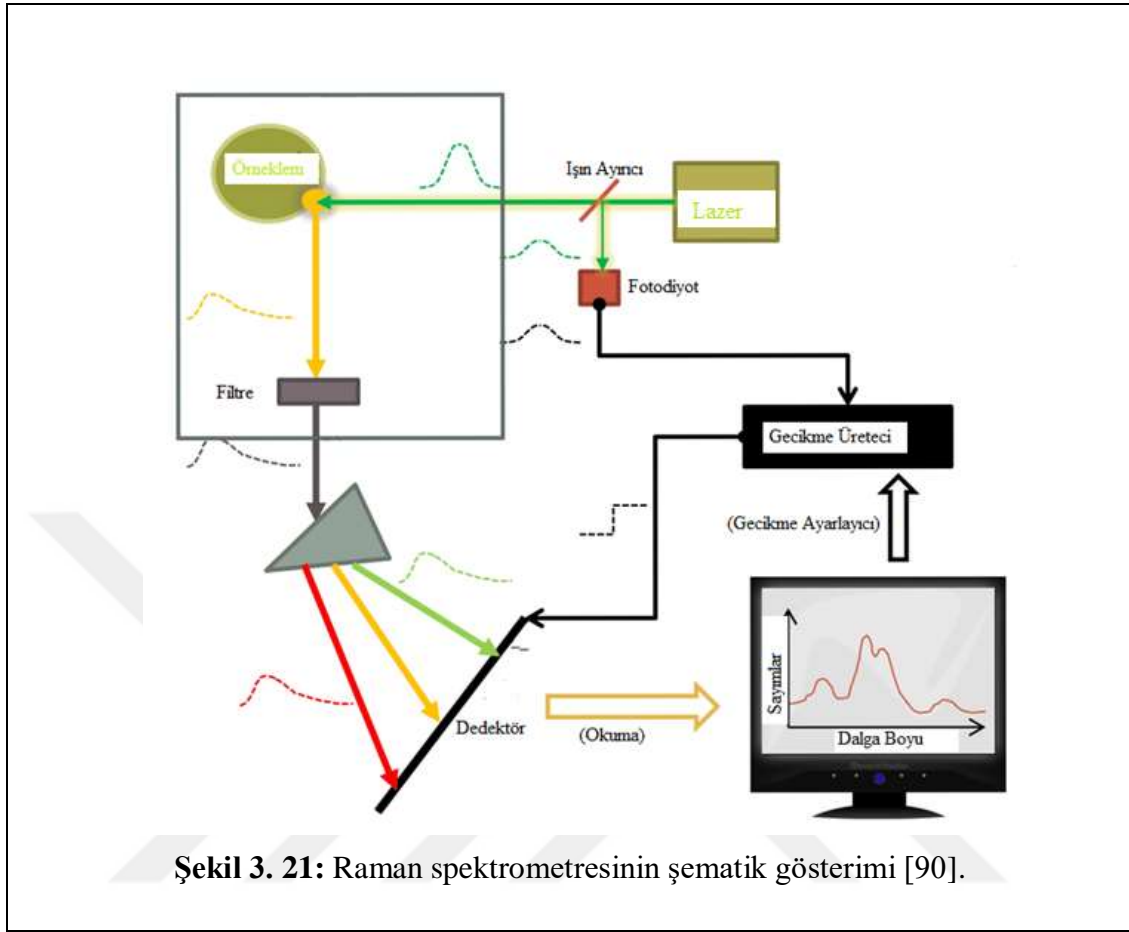
- Rayleigh saçılımı, esnek çarpışma (saçılan ışının enerjisi = gelen ışının enerjisi)
- Stokes saçılımı, esnek olmayan çarpışma (saçılan ışının enerjisi = Rayleigh -  $\Delta E$ )
- Anti-stokes saçılımı, esnek olmayan çarpışma (saçılan ışının enerjisi = Rayleigh +  $\Delta E$ )

Şekil 3.20' de RS' de yer alan durumları gösteren enerji seviyesi diyagramları yer almaktadır.

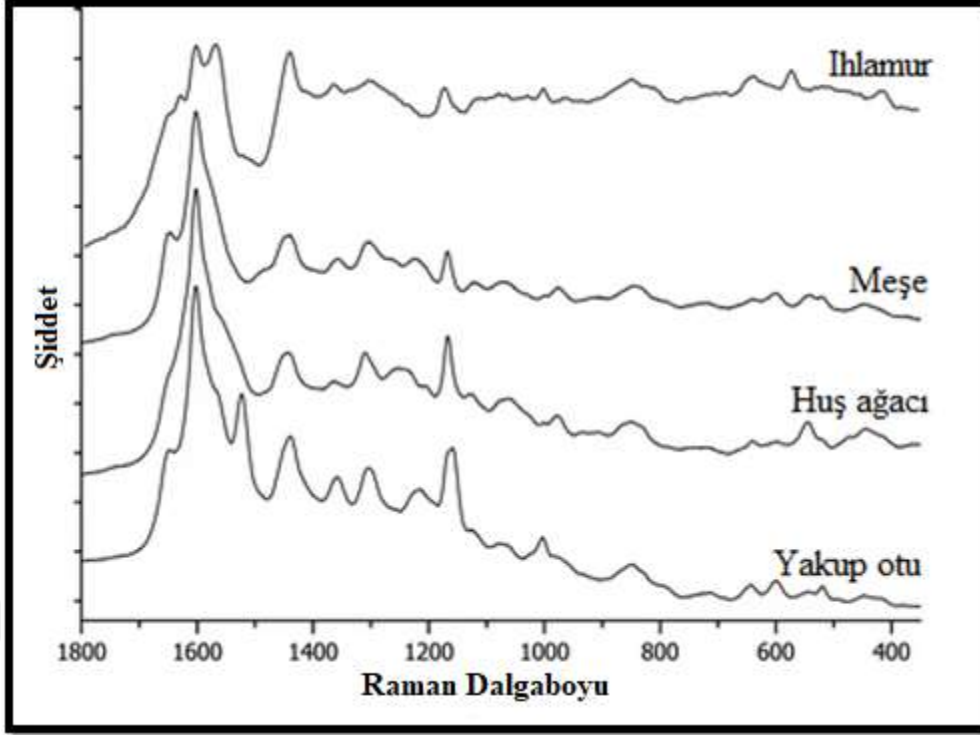


**Şekil 3. 20:** Raman spektrumlarında yer alan durumları gösteren enerji seviyesi diyagramı [89].

RS' de ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır. Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. Şekil 3.21' de Raman spektrometresinin şematik gösterimi yer almaktadır.



RS, grafit ve farklı karbonlu malzemelerin yapısının karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [91]. Geçmişte, polenin kimyasal karakterizasyonu farklı spektrokimyasal yaklaşımlar kullanılarak araştırılmıştır. Polen ile ilgili floresans ve lazer kaynaklı bozulma (LIBS) spektroskopisi tek polen spektrumları vermesine rağmen her iki yöntem de farklı numunelerin tanımlanması için yetersiz bilgi sağlamıştır. Bununla birlikte, IR ve Raman spektroskopisi, polenin farklı kimyasal bileşenlerinden gelen titreşim bilgileri nedeniyle polen türleri arasında ayırım yapılmasını sağlar. Örneğin, çeşitli bitki türlerinin polen örneklerini IR spektroskopisi ile incelemişlerdir. Gözlemlenen bantlar nispeten geniş ve dolayısıyla üst üste binerek ayırım için kullanımlarını sınırlandırıyor. RS IR spektrumlarına kıyasla çok daha keskin ve ayırt edilebilir bantlı polen parmak izi spektrumları sağlamaktadır [92].



**Şekil 3. 22:** Yakup otu, huş ağacı, meşe ve ıhlamurdan tek polen tanelerinden 633 nm lazer kaynağı kullanılarak Raman spektrumlarının karşılaştırılması [92].

Biz ölçümlerimizi yaparken laboratuvarımızda yer alan UniDRON Mikro Raman sistemini kullandık (Şekil 3.23). Poroz karbon malzemelerin spektrumları uyarma kaynağı olarak  $\lambda=532$  nm' de çalışan 50 mW çıkış gücüne sahip diyot lazerin kullanılmasıyla alınmıştır. Lazer ışını 50x ve 100x objektif lensli mikroskop kullanılarak numuneye odaklanmıştır. Karbonizasyon öncesi malzeme, biyolojik materyal içerdiğinden bu lazerle odaklandırıldığında malzemenin yandığı görülmüştür. Bu durumdan kurtulmak için  $\lambda=785$  nm' lik 100 mW çıkış gücüne sahip kızıl ötesi lazer kullanılmıştır.



**Şekil 3. 23:** Labarutavaramızda yer alan alan UniDRON markalı Raman cihazı.

### **3.2.6.5 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA)**

DTA/TGA eşzamanlı bir tekniktir. Numunenin ağırlık değişimi ve referans ile arasındaki sıcaklık farkı kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak ölçülür. Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılır. DTA termoanalitik bir yöntemdir ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri DTA cihazı ile tespit edilir. DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin eder. Ayrıca kristalleşme ve faz değişimleri hakkında da bilgi vermektedir. DTA sistemine ölçümü yapılacak olan örnek malzeme ile birlikte inert bir referans (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) malzeme de yerleştirilir. Ölçüm sırasında sistemin sıcaklığı belirlenen aralıklarda sabit bir hızla değiştirilirken numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkları kaydedilir. Bu sıcaklık farklarının zamana karşı grafiği çizilerek numunedeki sıcaklık değişiminin ekzotermik ya da endotermik olduğu belirlenir. Cihazda bulunan fırın içerisinde numune ve referansı koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termokapıl yerleştirilir. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder.

Termal yöntemlerden biri olan TGA malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişiminin artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak ölçülmesidir. TGA buharlaşma, süblimleşme, emilim, adsorbsiyon, desorbsiyon ve ikinci dereceden faz geçişleri gibi fiziksel olaylar hakkında bilgi verebilmektedir. Aynı şekilde, TGA chemisorpsiyon, dehidrasyon, ayrışma ve katı-gaz reaksiyonları (oksidasyon veya indirgenme) gibi kimyasal olaylarla ilgili bilgi verebilmektedir. TGA’ da kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. TGA eğrilerinde adımları oluşturan kütle kaybına sebep olan birçok farklı neden olabilir. Örneğin, uçucu bileşenlerin buharlaşması, kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması, hava yada oksijen ortamında metalin oksitlenmesi inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma, organik bileşikler vb [93].



**Şekil 3. 24:** Setaram labsys termogravimetri analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi (TGA/DTA) cihazı [93].

### **3.2.6.6 Elementel analiz**

Elementel Analiz poroz karbondaki karbon, hidrojen, azot ve kükürt oranını saptamak için yapılan analiz yöntemlerinden biridir.

Numunelerin elementel analizleri ve yüzde değerleri İnönü Üniversitesin' de yer alan Perkin Elmer Series II 2400 elementel analiz cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez kapsamında doğada çok yaygın olarak bulunan, çam polenleri poroz karbon üretmek için karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Çam poleni dışında Ceviz, Antep Fıstığı ve Çınar polenlerine de aktivasyon işlemi yapılmıştır. KOH ve  $\text{CuCl}_2$  kimyasalların aktivasyon aracı olarak kullanılması ile polenlerden poroz karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon yapılarak üretilen poroz karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri tezin bu bölümünde incelenmiştir.

### 4.1 KOH Aktivasyonu İle Üretilmiş Poroz Karbon Karakterizasyonu

Yüksek yüzey alanı ve dolayısı ile de yüksek poroziteli poroz karbon üretiminde, KOH ile aktivasyonun başarısı literatür de ki çalışmalarda görülmektedir. Bu nedenle KOH ile çam polenleri ilk olarak aktive edilmiştir.

#### 4.1.1 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analizleri

Çam poleni dışında Ceviz, Antep Fıstığı ve Çınar polenlerine de aktivasyon işlemi yapılmıştır fakat çam poleninde en yüksek yüzey alanlarının elde edildiği aktivasyon oranları kullanılmıştır. Yüzey parametrelerindeki değişim Tablo 4.1' de özetlenmiştir.

**Tablo 4. 1:** İşlemsiz, hidrotermal sonrası, KOH ve  $\text{CuCl}_2$  ile aktive edilen polenlerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.

| Numune ismi                           | Yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Gözenek hacmi<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) $\times 10^{-4}$ | Gözenek boyutu<br>(Å) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|
| Ceviz                                 | 2,30                                  | 5,74   | 34                    |
| Hidrotermal Ceviz                     | 1,77                                  | 13,69  | 38                    |
| KOH Ceviz                             | 1,12                                  | 4,41   | 31                    |
| $\text{CuCl}_2$ Ceviz                 | 2,02                                  | 13,24  | 36                    |
| Çam                                   | 2,41                                  | 19,19  | 44                    |
| Hidrotermal Çam                       | 1,53                                  | 1,33   | 39                    |
| <b>KOH Çam</b>                        | <b>2.030,31</b>                       | <b>1.219,26</b>  | <b>26</b>             |
| <b><math>\text{CuCl}_2</math> Çam</b> | <b>736,80</b>                         | <b>391,16</b>  | <b>35</b>             |
| Çınar                                 | 0                                     |  |                       |
| Hidrotermal Çınar                     | 3,27                                  | 28,11  | 44                    |
| KOH Çınar                             | 0                                     |  |                       |

**Tablo 4.1 (devam):** İşlemsiz, hidrotermal sonrası, KOH ve CuCl<sub>2</sub> ile aktive edilen polenlerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.

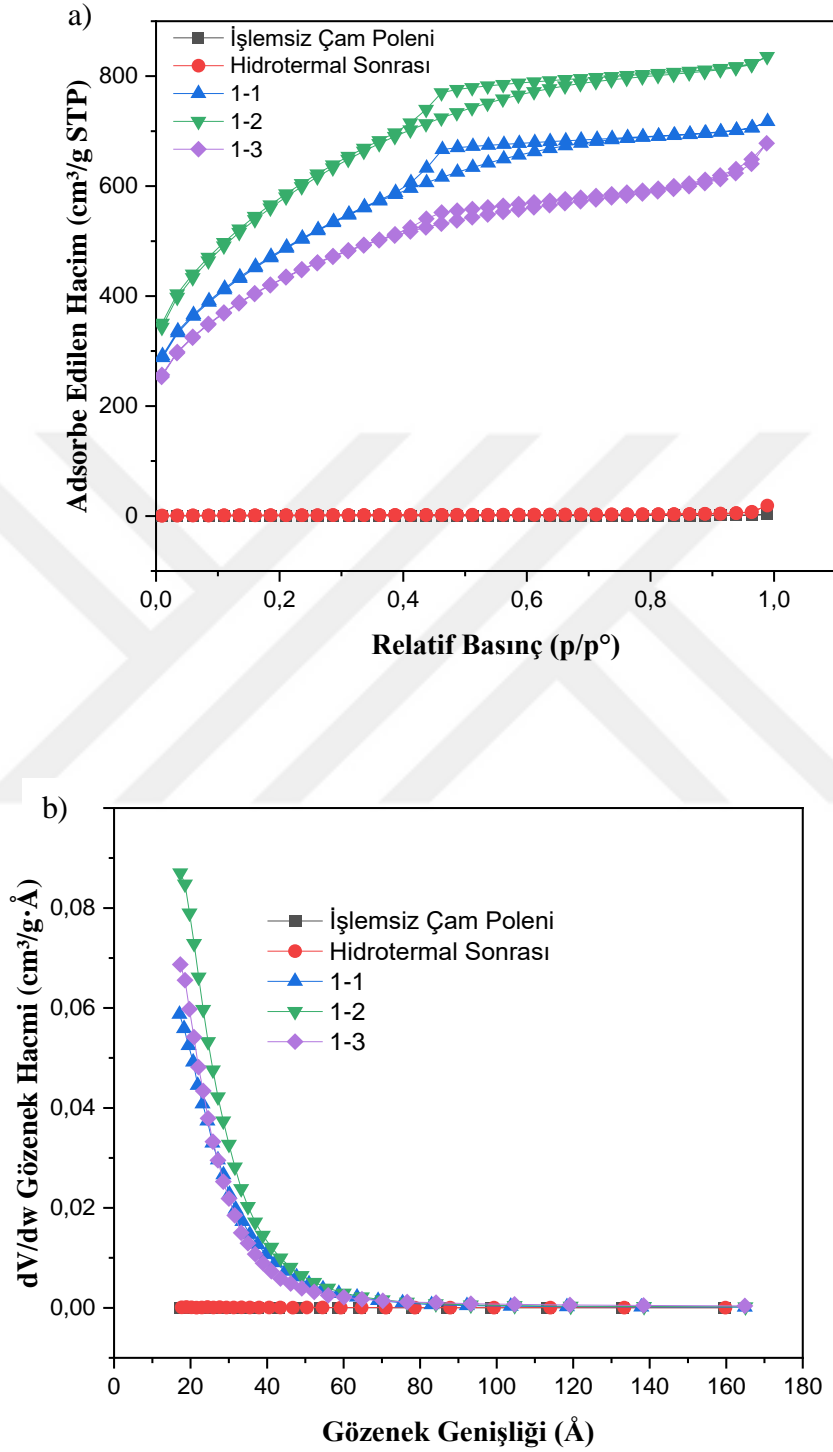
|                                 |        |         |    |
|---------------------------------|--------|---------|----|
| CuCl <sub>2</sub> Çımar         | 25,89  | 173,48  | 36 |
| Antep Fıstığı                   | 0,91   | 4,75    | 33 |
| Hidrotermal Antep Fıstığı       | 2,86   | 23,86   | 45 |
| KOH Antep Fıstığı               | 88,06  | 554,84  | 30 |
| CuCl <sub>2</sub> Antep Fıstığı | 202,53 | 1023,63 | 23 |

Çam polenin adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri, yüzey alanı ve gözenek hacimleri sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, KOH aktivasyonu ile poroz karbonun gözenekliliği arttığı belirlenmiştir. En yüksek değeri KOH aktivasyonunda Çam Poleni/KOH (1:2) değerinde, 2030 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir (Tablo 4.2). IUPAC sınıflandırmasına göre mikro gözeneklilik için gözenek boyutları 2 nm' den küçük olmalıdır. Bu gözenekler büyük yüzey alanı oluşturmasını sağlayarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesini sağlar. Mezo gözeneklilik için gözenek boyutları 2-50 nm arasında olmalıdır [94]. Bu durumda büyük moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre Şekil 4.1a' da yer alan eğrilerimizden 1:1, 1:2 ve 1:3 Tip IV eğrisine benzemektedir bu da malzemelerin mezo ve makro gözenekler içerdiğini göstermektedir [94]. Geniş bir histerezis döngüsüne sahip H2 tipi, adsorpsiyon eğrisine zıt olarak, desorpsiyon eğrisi daha büyük bir eğime sahiptir ve bükülme noktası hızlı bir şekilde düşmektedir bu da gözenek tiplerinin çeşitli olduğunu ve gözenek çapı dağılımının nispeten büyük olduğunu düşündürmektedir gözenek şekli boyun benzeri, geniş veya mürekkep şişesine benzemektedir [95].

**Tablo 4. 2:** KOH ile aktive edilen numunelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu

| Numune              | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (x10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Boyutu (Å) |
|---------------------|---------------------------------|--|--------------------|
| Çam Poleni/KOH(1:1) | 1.709,6373                      | 878,252  | 26,378             |
| Çam Poleni/KOH(1:2) | 2.030,3049                      | 1219,265   | 25,902             |
| Çam Poleni/KOH(1:3) | 1.510,6648                      | 896,331  | 26,186             |

Şekil 4.1b' de yüzey alanı en yüksek olan 1:2 oranında ki malzemede gözenek hacminin en yüksek değerde olduğu görülmektedir.

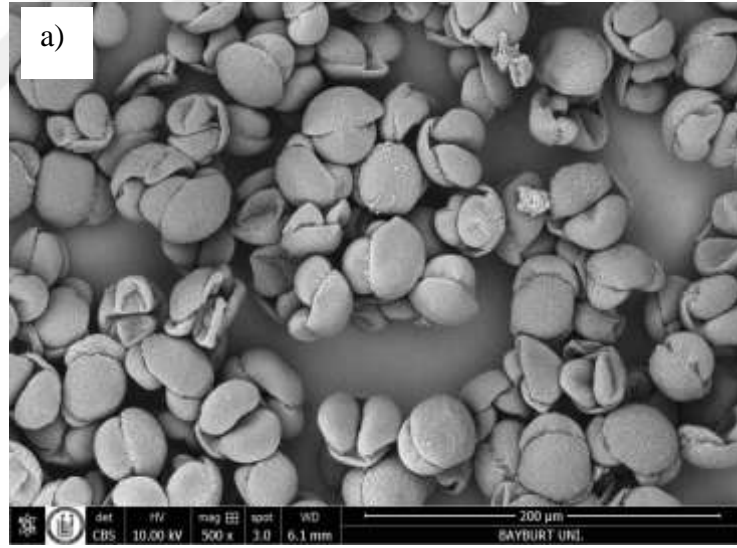


Şekil 4. 1: Çam poleninden elde edilen poroz karbonun KOH aktivasyonu ile farklı oranlardaki a) adsorption/desorption izotermi b) gözenek boyut dağılımı.

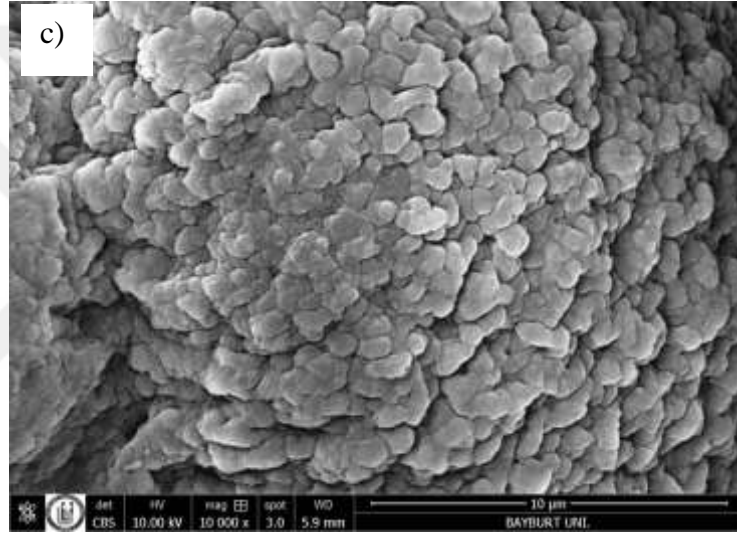
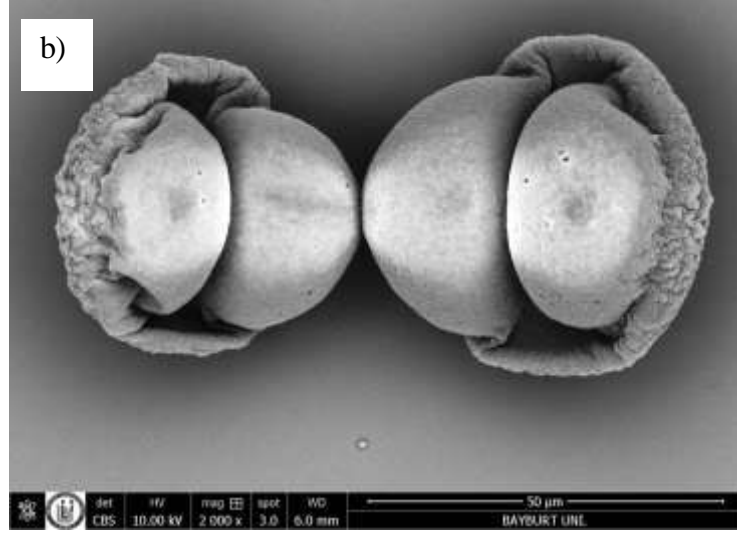
Gözenek büyüklükleri kullanılan biyokütle atığına, aktivasyon malzemesine ve uygulanan sıcaklığa göre farklılıklar göstermektedir. Aktivasyon işlemi sırasında uygulanan sıcaklık ile birlikte gözeneklerin boyutları küçülmekte ve poroz karbonun yüzey alanı artmaktadır. KOH oranının 2 kat artırılmasıyla numunede maksimumu 2 nm olan ve 2 ile 16 nm arasında bir gözenek dağılımının olduğu belirlenmiştir. Gözenek hacmi  $\sim 1219 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$

#### 4.1.2 SEM görüntüleri

Şekil 4.2’ de işlemsiz, hidrotermal işlem yapılmış ve kütlece farklı oranlarda KOH [Çam/KOH (1:1), Çam/KOH (1:2), Çam/KOH (1:3)] ile aktivasyon yapılmış çam polenlerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde işlemsiz çam polenin yapısı Şekil 4.1’ deki gibidir. Görüntülerde çam polenin kenarlarında yer alan iki kese ve orta bölgedeki korpus yapısı görülmektedir. Çok yüksek büyütmelerde keselerin gözeneksiz, pürüzsüz yapısı ve korpusun tanecikli yapıda olduğu Şekil 4.2’ de görülmektedir. Polenlerin toplandıktan ve kısım 3.1’ deki kurutma işleminden sonra, boyutlarının yaklaşık 40-43  $\mu\text{m}$  aralığında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.2b)

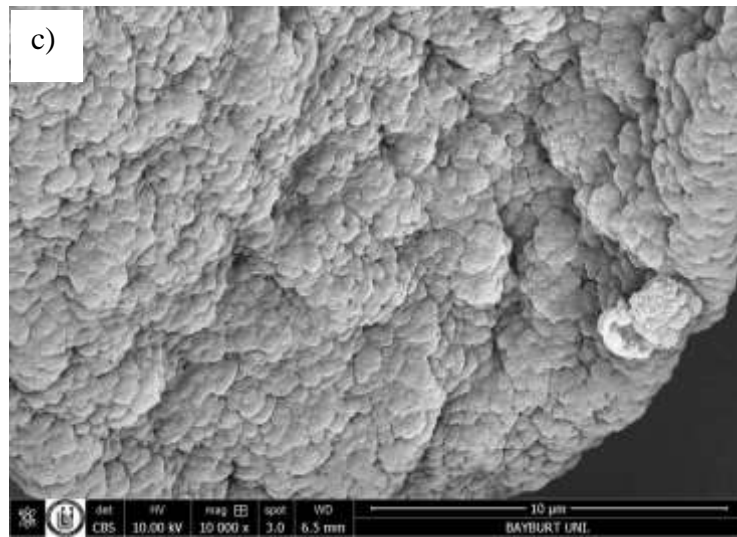
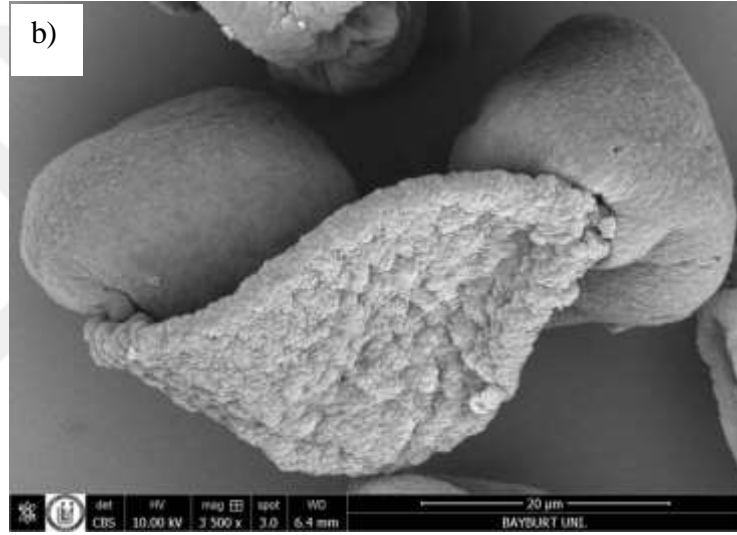
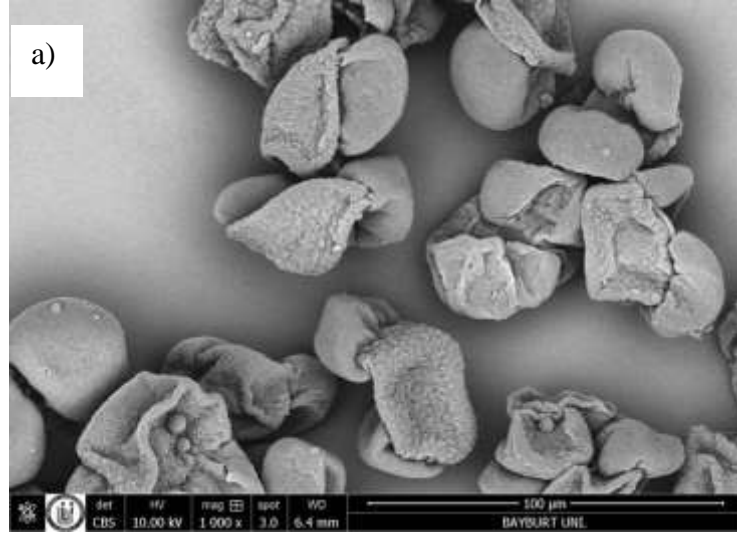


Şekil 4. 2: İşlemsiz çam polenin a) 500 b) 2000 ve c) 10000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.



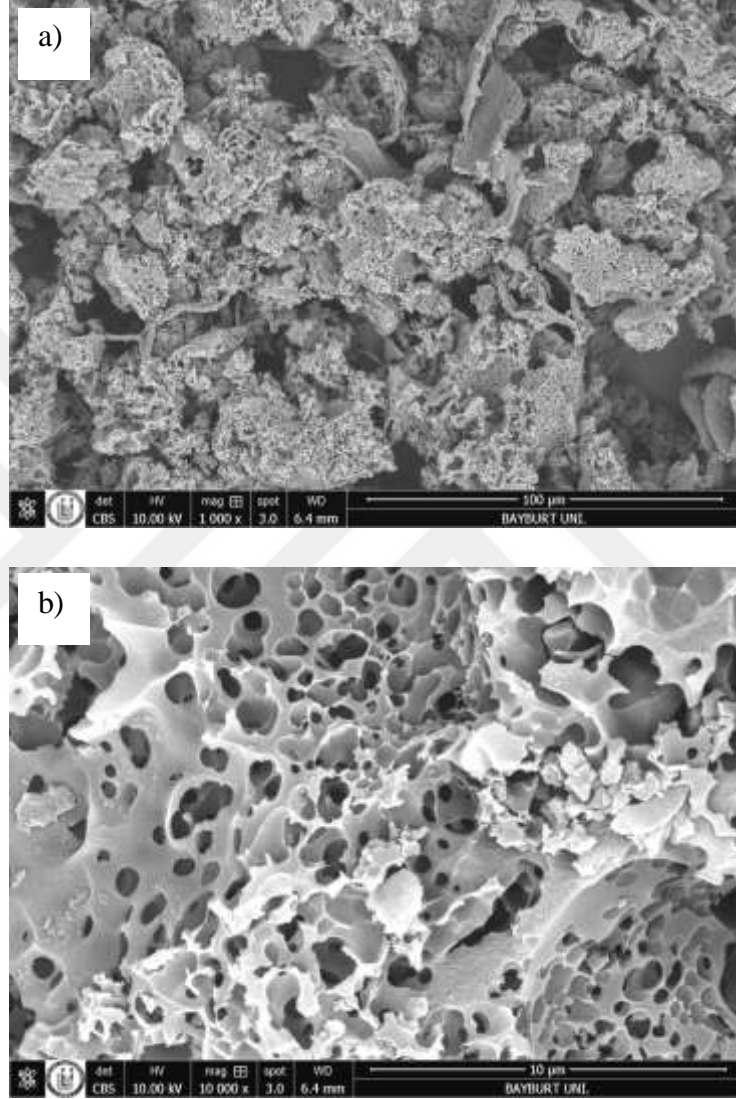
**Şekil 4.2 (devam):** İşlemsiz çam polenin a) 500 b) 2000 ve c) 10000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.

Hidrotermal reaksiyon yapıldıktan sonra çam polenlerinin yapısında az da olsa bozulmaların meydana geldiği, kırılğan olan hava keselerinin büzüşmeye başladığı ve daha kalın duvarlı olan korpusun yapısını korumaya çalıştığı SEM görüntülerinde görülmektedir (Şekil 4.3). Hidrotermal reaksiyon sonrası polenlerin kısmen boyutlarında küçülme ve uygulanan basınçtan dolayı morfolojisinde kısmi bozulmaların olduğu gözlenmiştir. Yüzeyde ki yağ tabaklarının giderimine bağlı olarak poroz bir yapının oluştuğu da görülmektedir.

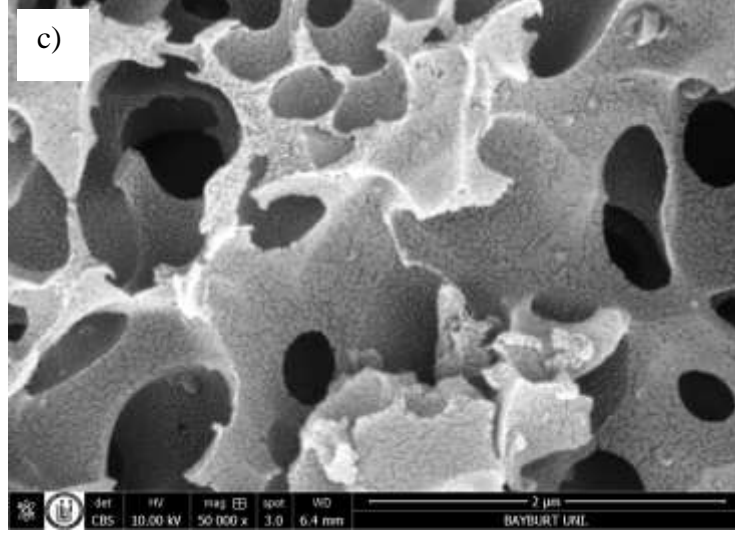


Şekil 4. 3: Hidrotermal işlem sonrası çam polenin a)1000 b)3500 ve c)10000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.

Hidrotermal yöntemle ön karbonizasyon işlemi yapılmış olan çam poleni, KOH ile aktive edilip ardından ısıl işlem uygulanarak poroz karbon haline getirilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra polen tanelerinin yapılarının tamamen bozulduğu ve poroz karbon görünümü sergilediği görülmüştür. KOH aktivasyonu ile gözenekli bir yapı oluştuğu SEM görüntülerinde belirlenmiştir (Şekil 4.4).

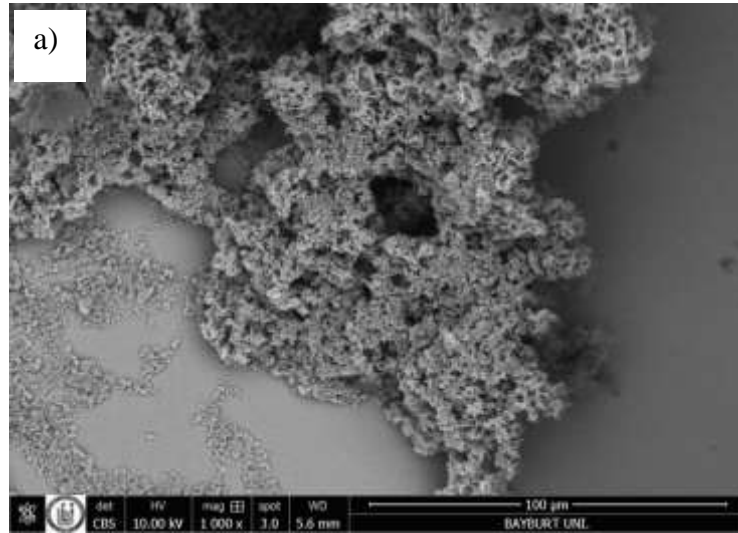


**Şekil 4. 4:** Çam poleni/KOH (1:1) a) 1000 b) 10000 ve c) 50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.

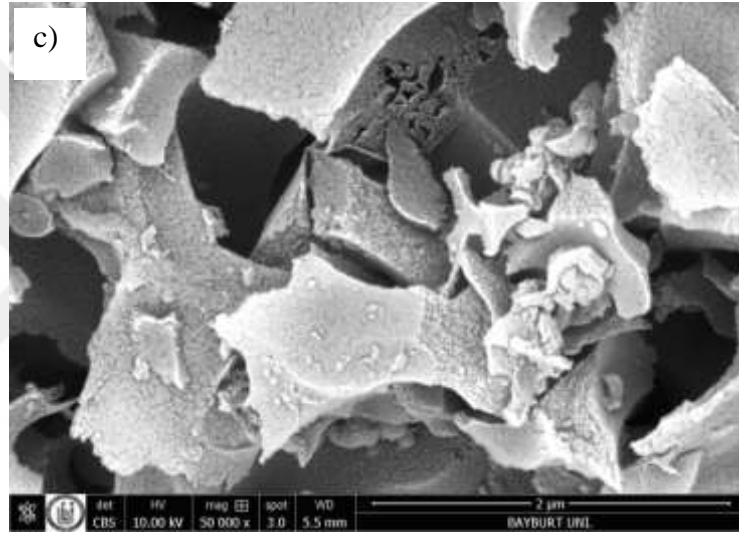
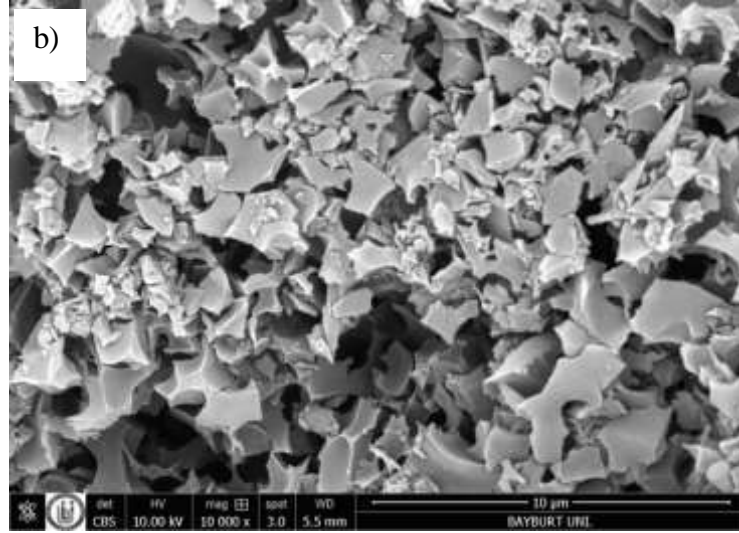


**Şekil 4.4 (devam):** Çam poleni/KOH (1:1) a) 1000 b) 10000 ve c) 50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.

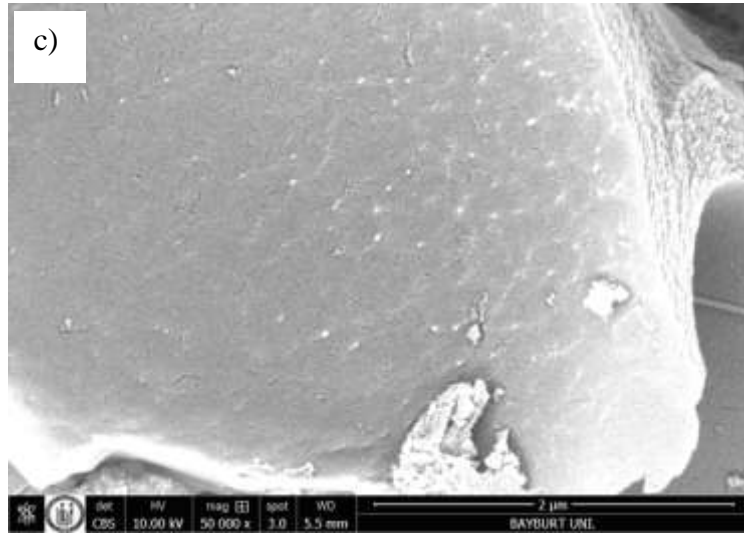
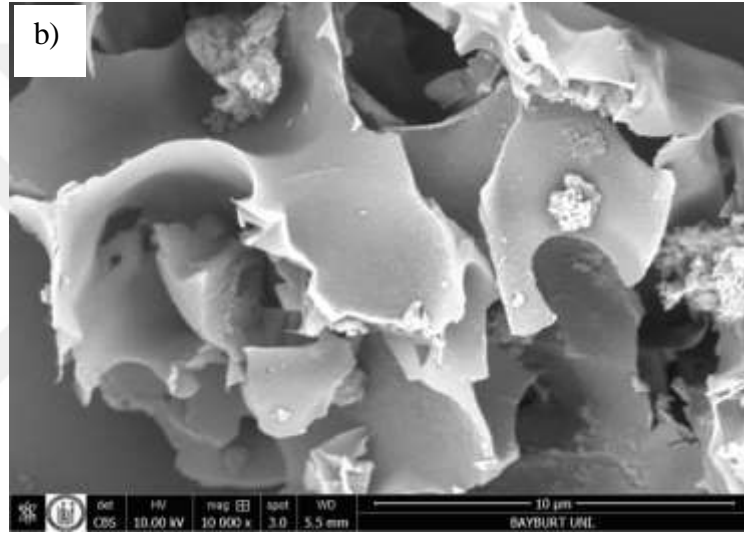
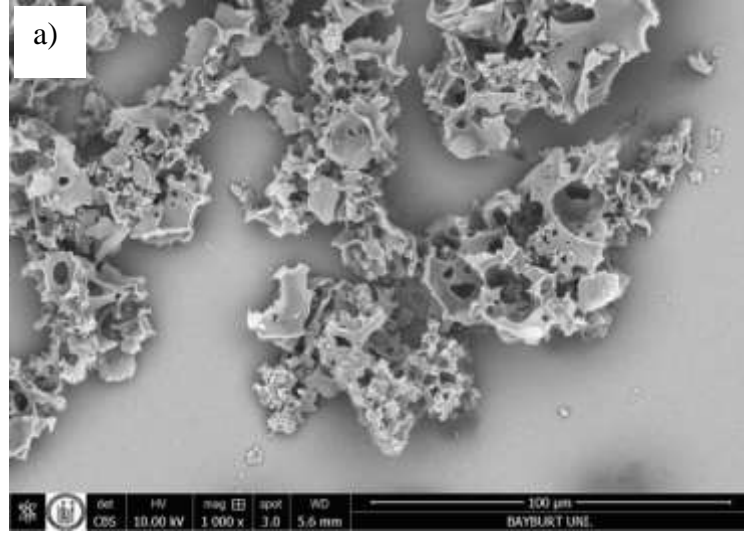
Kütlece 1:1, 1:2, 1:3 (çam poleni/KOH) oranları için elde edilen malzemelerin farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri Şekil 4.4-4.6' da verilmiştir. SEM görüntülerinde işlemsiz çam polenin gözenekleri nerdeyse yok gibi olmasına rağmen KOH aktivasyonu ile çok sayıda gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Aktivasyon sonrasında poroz karbon ve KOH arasındaki reaksiyon sonucu numune miktarında azalma meydana gelmiştir. SEM görüntülerinde KOH aktivasyonu ile hedeflenen yüksek gözenekliliğin elde edildiği ve KOH kimyasalının işlevini gerçekleştirdiği görülmektedir.



**Şekil 4. 5:** Çam poleni/KOH(1:2) a)1000 b)10000 ve c)50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.



**Şekil 4.5 (devamı):** Çam poleni/KOH(1:2) a)1000 b)10000 ve c)50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.

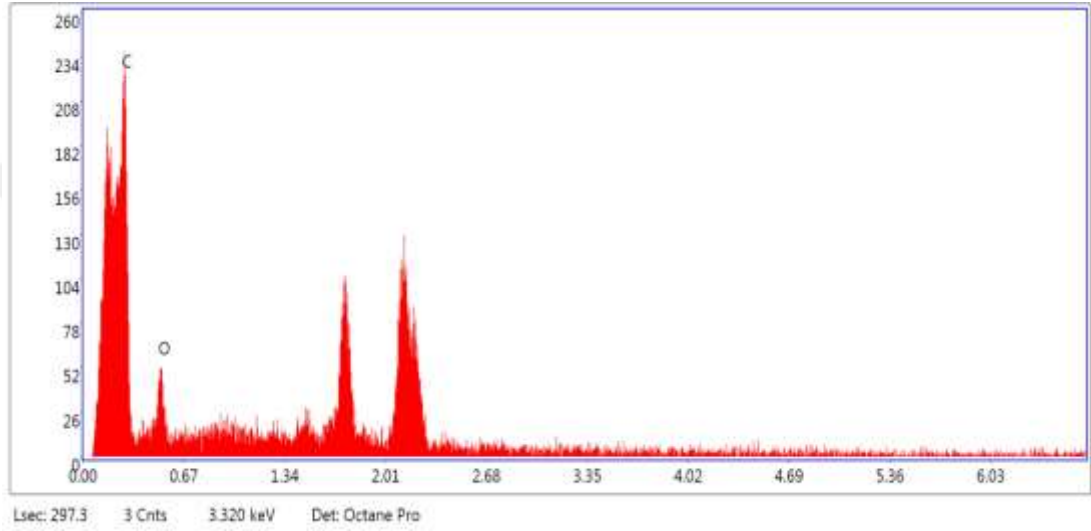


Şekil 4. 6: Çam poleni/KOH (1:3) a) 1000 b) 10000 ve c) 50000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri.

Kimyasal aktivasyon sonrasında kullanılan KOH miktarının 1:1' den 1:2' ye artırılmasıyla gözeneklilikte artmıştır, 1:3' e artırılmasıyla gözeneklilik azalmıştır BET sonuçları SEM görüntülerini destekler niteliktedir.

1:2 oranında hacimsel boyutlu 0.3-0.5 µm kalınlıklı yapılar oluşmuştur. 1:3 oranında daha kalın bir yapıyla birlikte gözenekliliğin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.5b-4.6b).

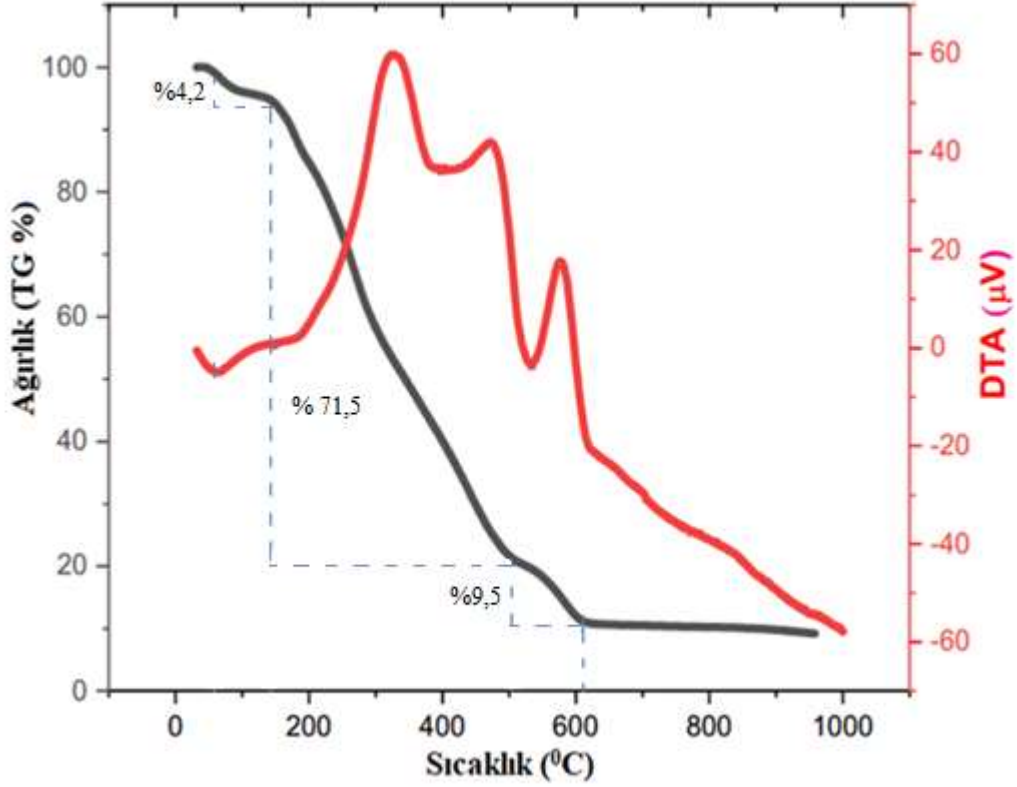
Şekil 4.7' de 1:2 oranlı numunenin EDX analizi verilmiştir. EDX analizi sonucunda C varlığının yüksek seviyede olduğu görülmektedir.



**Şekil 4. 7:** 900 °C' de işlem görmüş, 1:2 (Çam/KOH) numunenin EDX analiz spektrumu.

#### 4.1.3 TGA/DTA analiz sonuçları

Şekil 4.8' de çam polenin TGA/DTA analiz grafiği verilmiştir. Çam poleninde ki ilk %4,2 lik kütle kaybı 50-130 °C' de olduğu görülmektedir buradaki kütle kaybının su ve etanolün uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci ve en yüksek kütle kaybının ortalama 130-500 °C' de % 71,5 olduğu ve buradaki kütle kaybının nedenin karbonhidrat ve proteinin uzaklaşması olduğu düşünülmektedir. En son aşamada ki %9,5 luk kütle kaybının 500-611 °C' de olduğu ve yağın uzaklaşmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. 611°C' den sonra toplam da ilk numuneye kıyasla % 85,2 lik kütle kaybının olduğu gözlemlenmiştir.



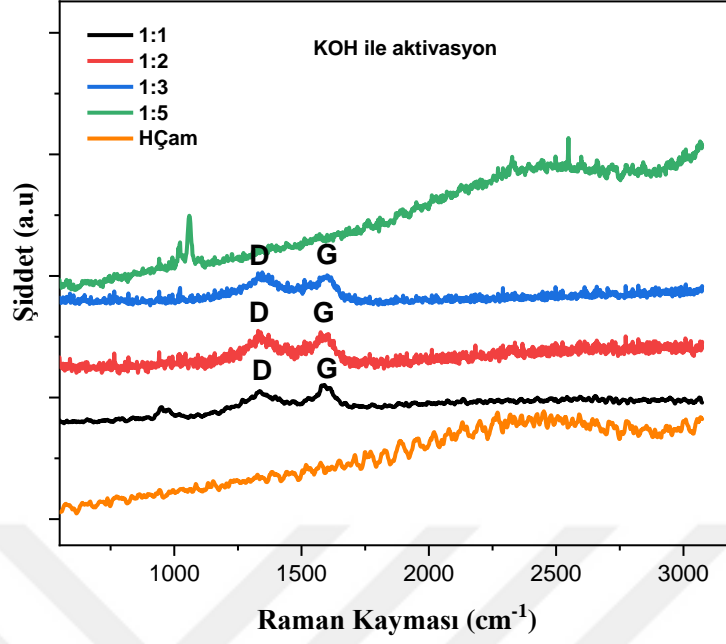
**Şekil 4. 8:** Çam poleni TGA/DTA analiz grafiği.

#### 4.1.4 Raman sonuçları

Karbonizasyon öncesi adımlarda, organik gurupları içeren malzemeler 532 nm' lik lazer ile odaklanıldığında yanmıştır. Bu nedenle çam poleninin KOH ile farklı karbonizasyon oranları için 785 nm lik lazer kullanılarak 50 sn lazer ışınının odaklanması ile Raman spektrumları alınmıştır.

Farklı KOH oranlarında aktivasyonu yapılmış malzemelerin raman sonuçları Şekil 4.9' da verilmiştir. S.W.Choi vd. [96] yaptıkları çalışmada arı polenlerinden poroz karbon üretmişlerdir. Raman ölçümlerinde Şekil 4.9' da yer alan grafiğe benzer bir sonuç bulmuşlardır ve bunun karbonize polen, KOH ile aktive edilmiş polenden üretilmiş karbonların raman spektrumlarını temsil ettiklerini göstermişlerdir.

Hidrotermal polene ait raman spektrumlarında 2000-2750  $\text{cm}^{-1}$  civarında C-H gerilme bantları görülmektedir.



**Şekil 4. 9:** Hidrotermal sonrası ve 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:5 oranında aktive edilmiş çam polenin raman eğrisi. Lazer Kaynağı: 785 nm

Şekil 4.9’ da KOH ile aktivasyonda 1:5 oranı dışındaki tüm durumlarda karbonizasyon gerçekleştiği görülmektedir. 1:1 oranda KOH ile aktive edilmiş numunede 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ün oluştuğu belirlenmiştir. Özellikle 1:5 oranında çok şiddetli olan bu pikin yapının büyük çoğunlukla  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ’ e dönüştüğünün göstergesidir.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aynı KOH gibi bir aktivasyon aracı olup, ortaya çıkan gazlarda yeterli hızda ortamdan süpürmediği takdirde sonuç ürünün sürekli yanmasına ve buda polen yapısının yok olmasına neden olacaktır. 1:5 oranda karbonizasyon sonucunda yok denecek kadar az numune elde edilmiştir. KOH ile karbonizasyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



KOH aktivasyon sonrasında D ve G bantlarının oluştuğu görülmektedir buda poroz karbon yapısını eldesini ifade etmektedir. Poroz karbonun D ve G bantlarına karşılık gelen 1306 ve 1603  $\text{cm}^{-1}$  civarında iki geniş bant aralığı elde edilmiştir. G bandı, C  $\text{sp}^2$  atom çiftlerinin düzlem içi hareketini temsil eder ve düzenli yapıları ifade ederken, D bandı,  $\text{sp}^3$  yapısındaki düzensiz grafit için karakteristik olduğu bilinmektedir. Şekil 4.9 raman spektrumu, karbon

malzemelerin tipik özelliklerini göstermektedir ve malzemenin gözenekli ve düzensiz yapısını ifade etmektedir.  $I_D/I_G$  oranı karbon malzemelerin grafit derecesini yansıtmaktadır. D piki düzensiz yapıların şiddetini ( $I_D$ ), G pikinin şiddeti ( $I_G$ ) düzenli yapıların şiddet değerini vermektedir.

#### 4.1.5 Elementel analiz sonuçları

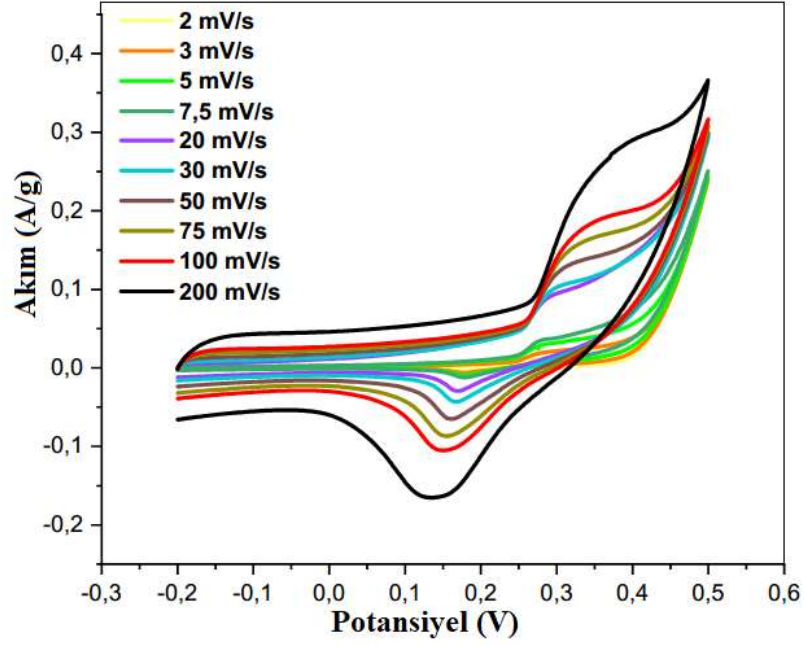
**Tablo 4. 3:** KOH ile aktivasyon ile üretilmiş poroz karbonun elementel analiz yüzdeleri.

| Numune   | %C           | %H           | %N           | %S           |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| İşlemsiz Çam Poleni                              | 49.22        | 7.308        | 2.164        | <b>0.137</b> |
| Hidrotermal Sonrası Çam Poleni                   | 60.74        | 7.330        | 3.258        | <b>0.158</b> |
| <b>KOH ile 1:2 oranında aktive edilen numune</b> | <b>77.39</b> | <b>0.576</b> | <b>1.017</b> | <b>0.132</b> |

Tablo 4.3' de farklı işlemler sonucunda elde edilen numune bileşiminde bulunan C, H, N, S değerleri yüzde olarak verilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonucunda başlangıçta % 49,22 olan C miktarı % 77,39' a yükselirken, %7,3 olan hidrojen içeriği % 0,5' e düşmüştür.

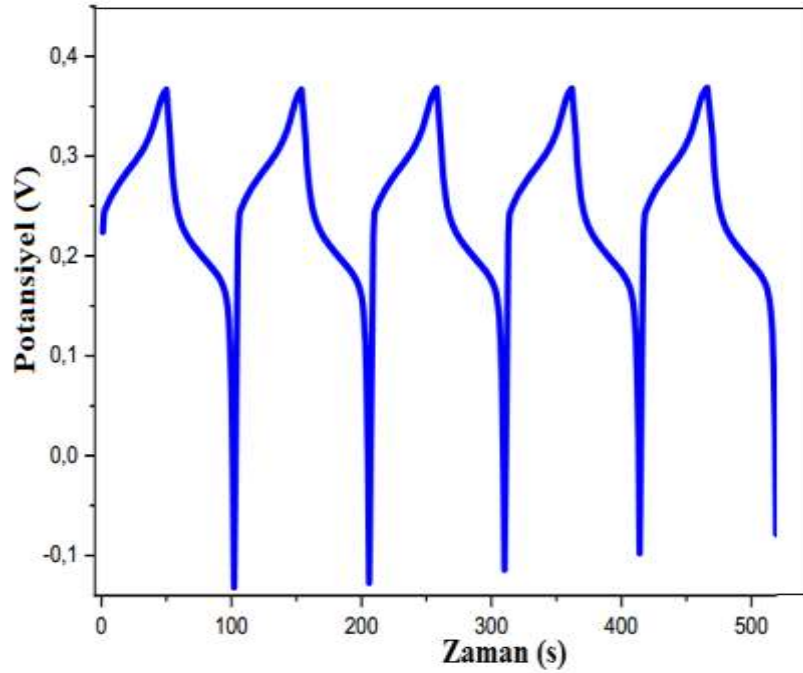
#### 4.1.6 Elektrokimyasal performans sonuçları

Poroz karbon elektrotun elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kısım 3.2.4' de anlatıldığı gibi üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak poroz karbon, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektrotun elektrokimyasal özellikleri 6M KOH çözeltisi elektrolit olarak tercih edilmiştir. Şekil 4.10' da KOH ile aktive edilen 1:1 oranındaki numunenin -0,2/0,5 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri görülmektedir. Tipik ideal bir dikdörtgen şekilden farklı olarak redoks reaksiyon piklerinden dolayı pseudokapasitif özellik gösterdiği belirlenmiştir. Tepe akımı, -0,2 V' dan 0,5 V' a çıkarıldığında, anodik tepe noktaları pozitif potansiyele doğru çıkarken katodik tepe noktaları negatif potansiyele doğru kayar, buda redoks çiftlerinin yarı tersine çevrilebilir doğasını ifade eder.



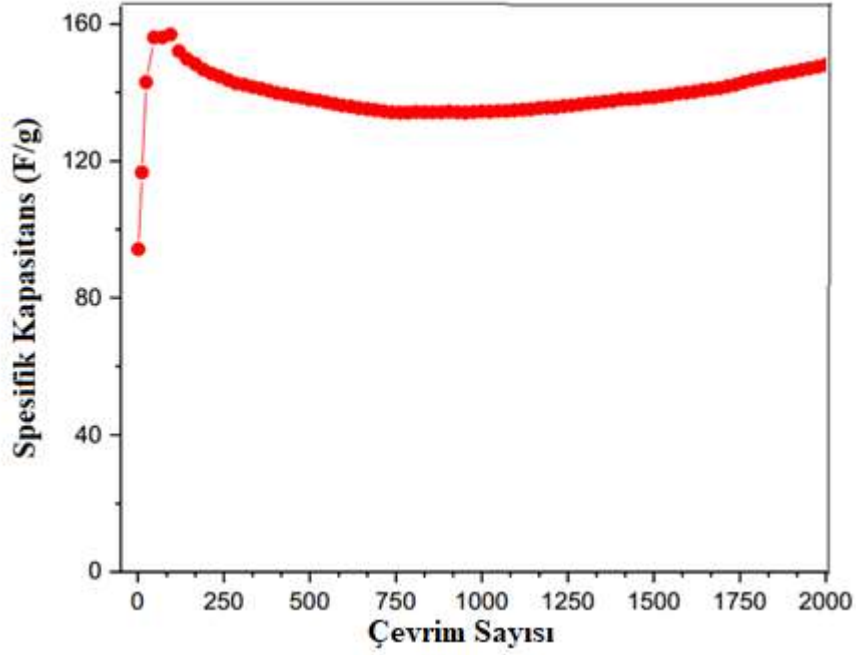
**Şekil 4. 10:** Farklı tarama hızlarında KOH ile 1:1 oranında aktive edilen poröz karbon elektrotun CV eğrileri.

Şekil 4.11' de sabit 1 A/g akım değerinde alınan ilk beş dolma-boşalma eğrisi verilmiştir. Dolma-boşalma eğrileri testere biçimine benzemektedir. Testere dişi şekilli dolma-boşalma eğrileri süperkapsitörlerin karakteristik eğrilerinden biridir.



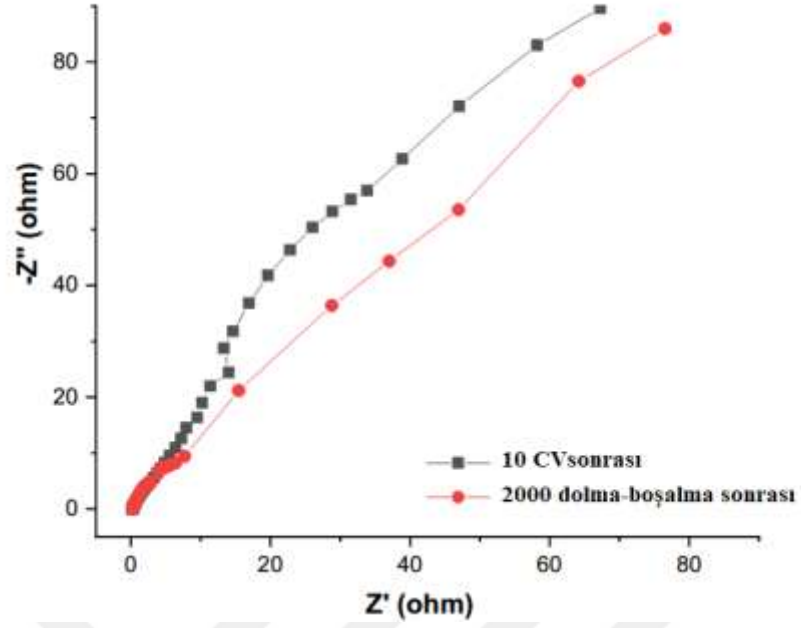
**Şekil 4. 11:** İlk beş çevrimsel dolma-boşalma eğrisi. Şarj akımı 1 A/g' dır.

Şekil 4.12’ de çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitansın değişimi görülmektedir. İlk 50 çevrim sırasında kapasitans yaklaşık 90 F/g’ dan hızlı bir şekilde 157 F/g’ a yükselmiştir. 157 F/g’ lık maksimum kapasitans değeri zamanla azalarak 1000 çevrim sonunda 140 F/g’ a gerilemiştir. 2000 dolma boşalmadan sonra 155 F/g değerine ulaşmıştır. Elektrot başlangıca göre % 90 kapasitans değerini korumuştur. Maksimum enerji yoğunluğu ise 2,6 Wh/kg olarak hesaplanmıştır.



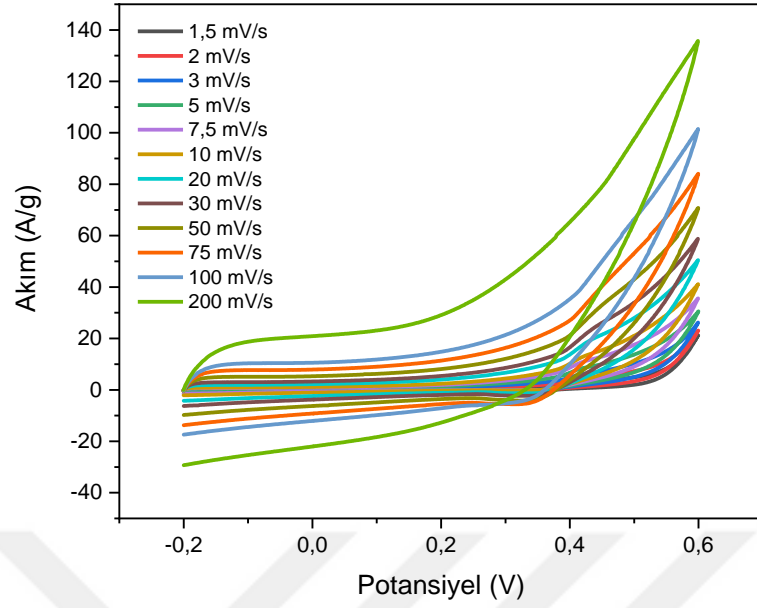
**Şekil 4. 12:** Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitansın değişimi.

Şekil 4.13’ de verilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü ilk 10 CV sonrası ve 2000 dolma-boşalmadan sonra alınmıştır. 2000 dolma boşalmadan sonra, orta frekans bölgesinde neredeyse lineer olan eğrilerin açılarında çok büyük bir fark olmamıştır. Açı değeri 45° nin üstünde olması malzemenin süperkapasitör özelliğini koruduğunu göstermektedir.



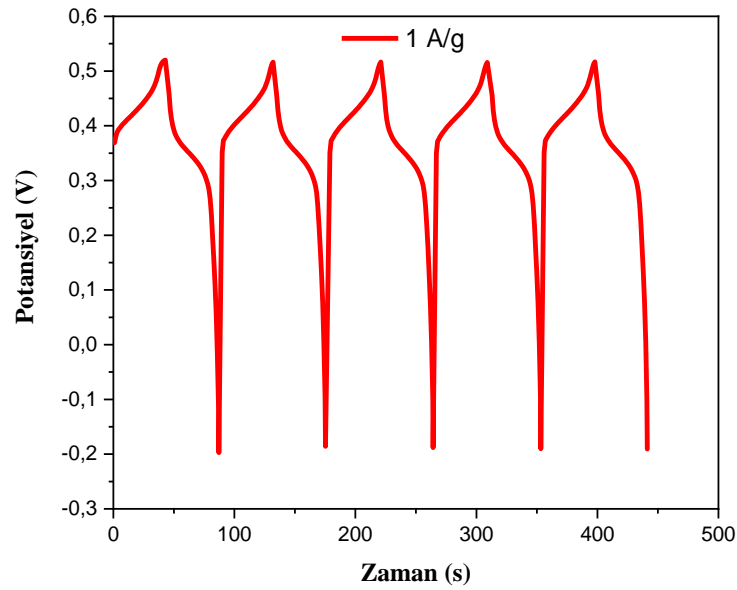
**Şekil 4. 13:** KOH ile aktive edilen 1:1 oranındaki numunenin ilk 10 CV ve 2000 dolma-boşalma sonrası Nyquist eğrisi.

KOH ile 1:2 oranında aktivasyon yapılan numunenin 6 M KOH elektroliti içinde elektrokimyasal özellikleri incelendi. Şekil 4.14' de farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri yer almaktadır. CV eğrileri -0,2/0.6 V aralığında gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri incelendiğinde malzeme EDLC kapasitöre benzer dikdörtgensel bir davranış sergilemiştir. Tarama hızının artmasına bağlı olarak poroz karbondan oluşturulmuş elektrotun hızlı dolma-boşalma sağladığını görülmektedir. Yüksek tarama hızlarında elde edilen CV ile düşük tarama hızlarındaki CV eğrisi, yapıda bozulma olmadan malzemenin şeklini koruduğunu göstermiştir.



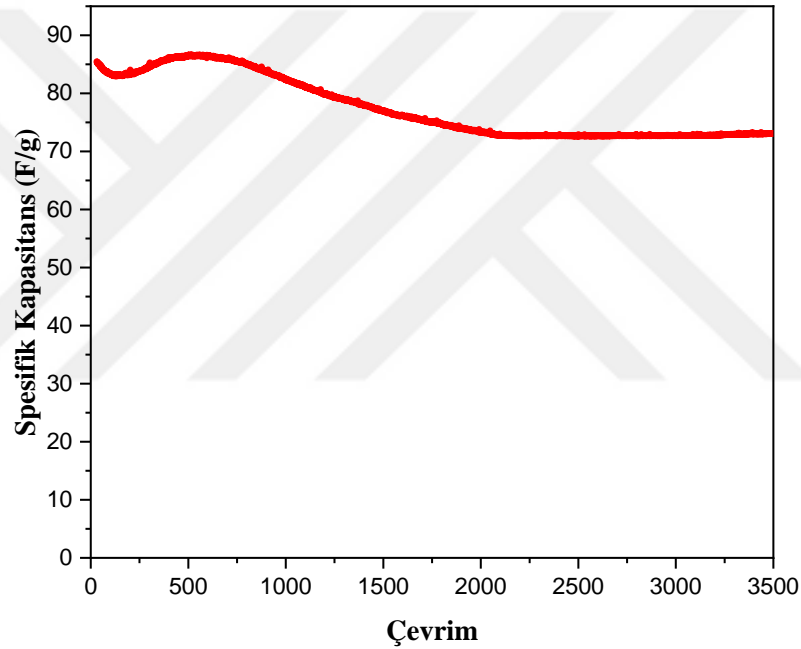
**Şekil 4. 14:** Farklı tarama hızlarında KOH ile 1:2 oranında aktive edilen poroz karbon elektrotun CV eğrileri.

Şekil 4.15’ de sabit 1 A/g akım değeri için ilk beş çevrimsel dolma-boşalma eğrisi yer almaktadır. Polen/KOH oranın 1:1 olduğu numuneyle karşılaştırıldığında 1:2 oranın aktif malzeme olarak kullanılması ile oluşturulan elektrotun, hem çalışma potansiyel aralığının arttığı hem de yük depolama mekanizmasının değiştiği söylenebilir.



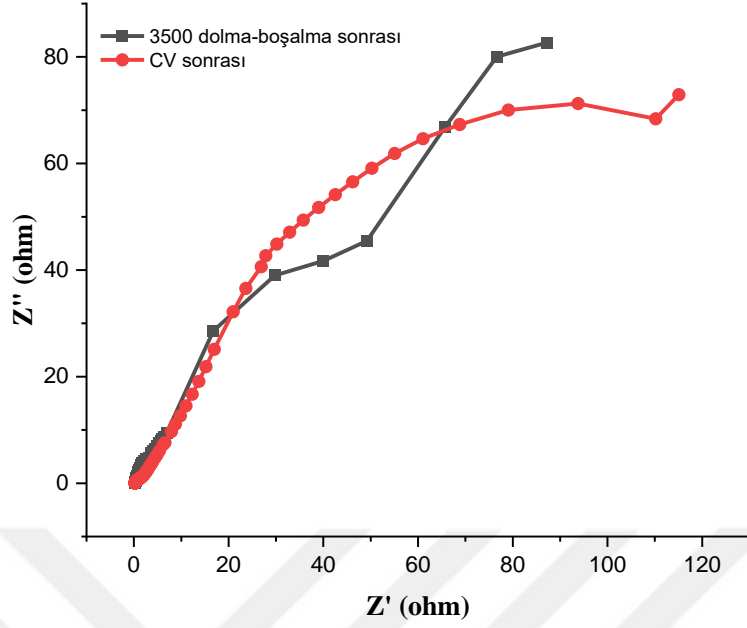
**Şekil 4. 15:** İlk beş çevrimsel dolma-boşalma eğrisi. Şarj akımı 1 A/g' dır.

Şekil 4.16' da çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitansın değişimi verilmiştir. 3500 çevrimlik dolma-boşalma ölçümlerinde spesifik kapasitans değeri 85 F/g' dan 83 F/g' a düşmüş, çevrim sayısının artmasıyla maksimum spesifik kapasitans değeri olan 87,5 F/g ulaşmış ve 2100 çevrimden sonra spesifik kapasitans değeri 73 F/g' da sabit kalmıştır. Maksimum enerji yoğunluğu 1,9 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. Elektrot neredeyse sabit özgül bir kapasitans sergilemiştir. Elde edilen yüzey alanına karşılık spesifik kapasitans değerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Yapılan ölçümlerde 1:1 ve 1:2 oranındaki numuneler karşılaştırıldığında yüzey alanın artmasına rağmen spesifik kapasitans değeri azalmıştır.



**Şekil 4. 16:** Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitansın değişimi.

Üretilen poroz karbon elektrotun elektrokimyasal empedans ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.17' de 1:2 oranında aktive edilen numunenin Nyquist eğrisi yer almaktadır. Yüksek ve orta frekans bölgesinde elde edilen eğri eğimleri her iki ölçüm yani CV sonrası ve 3500 dolma-boşalma sonrası için hemen hemen aynıdır. KOH miktarının 2 kat artırılmasıyla bölgedeki eğri eğimi 52 °C ve ESR değeri 0,227 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 17:** KOH ile aktive edilen 1:2 oranındaki numunenin CV ve 3500 dolma-boşalma sonrası Nyquist eğrisi.

1:1 ve 1:2 oranlarında ki numuneler karşılaştırıldığında her ikisinin de süperkapasitör özellik sergilediği görülmüştür.

## 4.2 CuCl<sub>2</sub> Aktivasyonu İle Üretilmiş Poroz Karbon Karakterizasyonu

Yaptığımız çalışmalar aynı şartlarda CuCl<sub>2</sub>' nin aktivasyon aracı olarak kullanılması ile tekrarlanmıştır. S. Liu vd.,[67] yaptığı çalışmalarda CuCl<sub>2</sub> aktivasyonu sonucunda polenin küresel yapısını koruduğunu ve yapıda bir bozulma olmadığını göstermişlerdir. Tezin bu kısmında CuCl<sub>2</sub> ile farklı oranlar da aktivasyon yapılmıştır. Aşağıda yapılan çalışmaların sonuçları yer almaktadır.

### 4.2.1 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analizleri

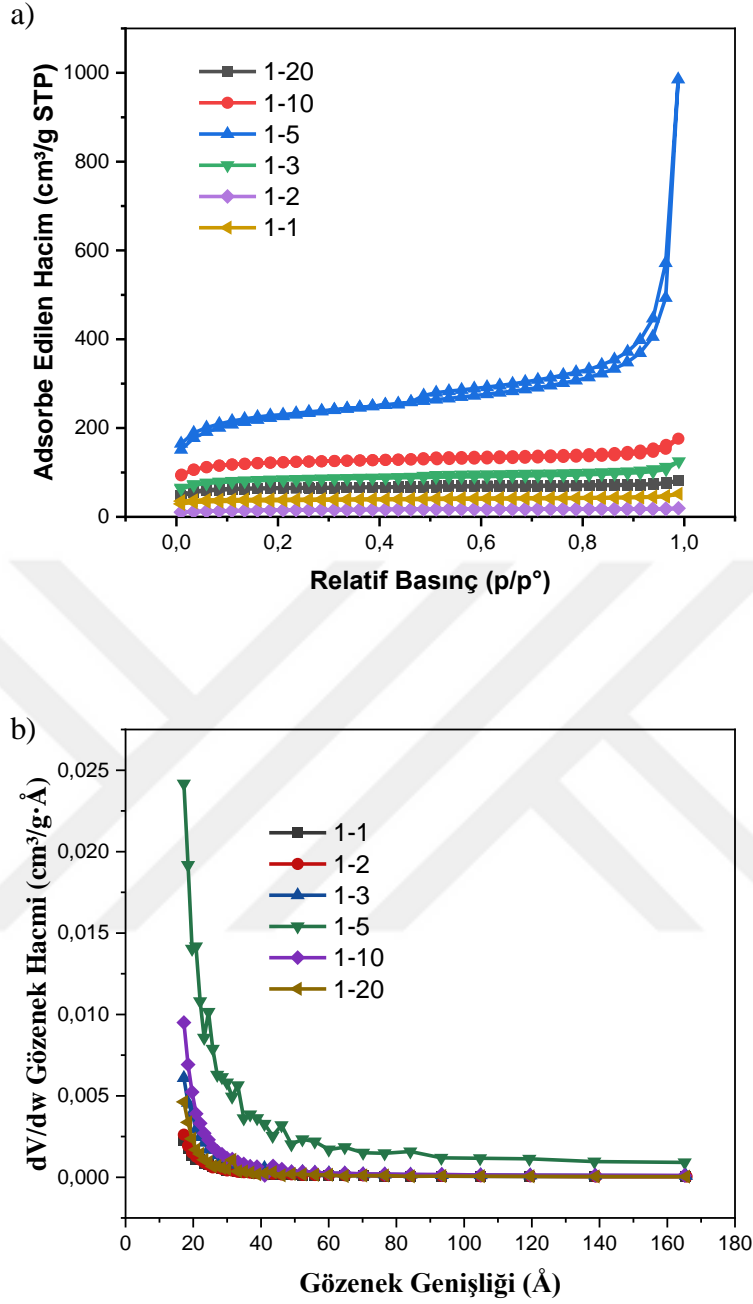
Tablo 4.4' de kütlece farklı oranlarda CuCl<sub>2</sub> ile aktivasyon yapılan çam polenlerinin N<sub>2</sub> ortamında 900 °C' de karbonizasyon işleminden sonra elde edilen poroz karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları verilmiştir.

**Tablo 4. 4:** CuCl<sub>2</sub> ile aktive edilen numunelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.

| Numune                              | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (x10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Boyutu (Å) |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|--------------------|
| İşlemsiz Çam Polenı                 | 1,5248                          | 1,332  | 39,164             |
| Çam Polenı/CuCl <sub>2</sub> (1:1)  | 113,8796                        | 25,799   | 29,300             |
| Çam Polenı/CuCl <sub>2</sub> (1:2)  | 171,6718                        | 28,666   | 30,136             |
| Çam Polenı/CuCl <sub>2</sub> (1:3)  | 259,7585                        | 63,948   | 29,033             |
| Çam Polenı/CuCl <sub>2</sub> (1:5)  | 736,7977                        | 391,161  | 35,386             |
| Çam Polenı/CuCl <sub>2</sub> (1:10) | 382,6099                        | 81,229   | 27,621             |
| Çam Polenı/CuCl <sub>2</sub> (1:20) | 197,5527                        | 35,801   | 26,660             |

Tablo 4.4 incelendiğinde 1:5 oranına kadar yüzey alanın düzenli arttığı, daha sonra yüzey alanın küçüldüğü görülmektedir. Bunun bakır oranın çok fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En yüksek yüzey alanı 1:5 oranın olduğu numunede 736 m<sup>2</sup>/g olup gözenek yoğunluğu 391 cm<sup>3</sup>/g' dir. Başlangıç durumuna göre yapılan işlemlerde yüzey alanında 490 kat ve gözenek hacmin de 300 kat artış gözlenmiştir. Gözenekler maksimumu 2 nm olan 2-16 nm aralığında bir dağılım göstermektedir.

Çam poleninden elde edilen poroz karbonun CuCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile farklı oranlardaki adsorption/desorption izotermi ve gözenek boyut dağılımını gösteren grafikler Şekil 4.18' de verilmiştir. Gözenek hacmi azaldıkça gözenek genişliğinin arttığı görülmektedir. KOH ile aktivasyonun CuCl<sub>2</sub> ile aktivasyondan önemli farklılıklar gösterdiği açıktır. KOH alkali olduğundan yüksek sıcaklıklarda çok etkin olmakla birlikte, CuCl<sub>2</sub> asidik olup çok düşük sıcaklıklarda aktivasyon meydana getirebilir. Daha ileride SEM kısmında (EDX ölçümleri) verilecek sonuçlarında yapıda önemli miktarda Cu olduğu görüldüğünden asitle yıkama işleminin yetersiz kaldığı düşünülmüştür. Bu nedenle 0.5 M HCl ile yapılan yıkama işlemleri 2 M HCl ile tekrarlanmıştır.

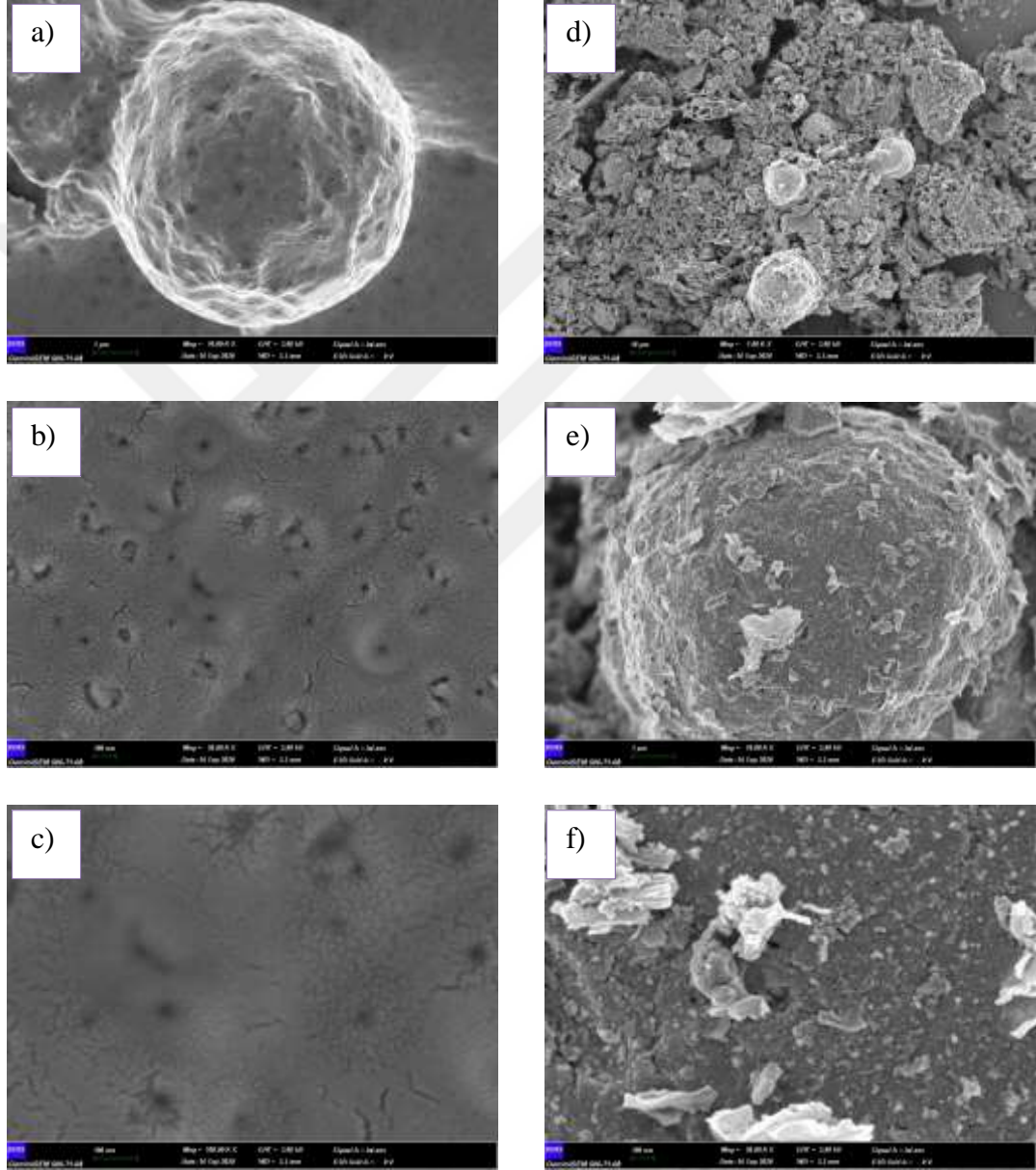


**Şekil 4. 18:** Çam poleninden elde edilen poroz karbonun  $\text{CuCl}_2$  aktivasyonu ile farklı oranlardaki a) adsorption/desorption izotermi ve b) gözenek boyut dağılımı

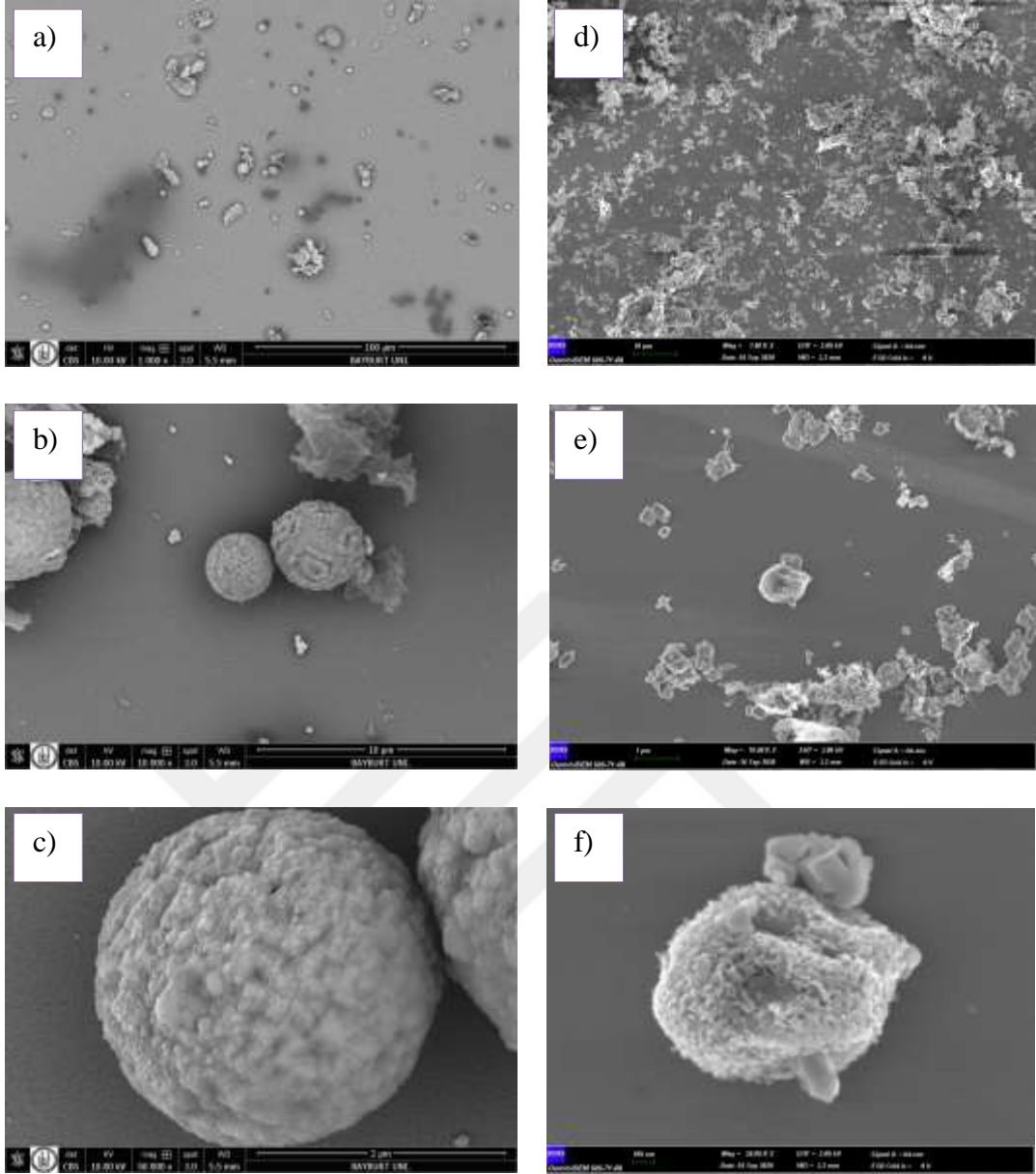
2 M HCl ile yıkanan numune 19 saat boyunca HCl çözeltisinde manyetik karıştırıcı da karıştırıldı ve saf su ile yıkandı. Böylece elde edilen numunenin yüzey alanı  $797,2828 \text{ m}^2/\text{g}$ , gözenek hacmi  $211,027 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak elde edildi ve 2 M HCl yıkama ile yüzey alanında artış sağlandığı görülmüştür.

#### 4.2.2 SEM görüntüleri

SEM analizi, özellikle BET yüzey alanı yüksek olan numuneler için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19-4.20' de farklı oranlarda  $\text{CuCl}_2$  ile çam polenin aktivasyonu sonucunda elde edilen malzemeleri farklı boyutlardaki SEM görüntülerine yer verilmiştir. Bütün numunelerde  $\sim 2\mu\text{m}$  civarında küresel yapıların yanı sıra poroz nanotaneçikli yapıların elde edildiği görülmüştür.

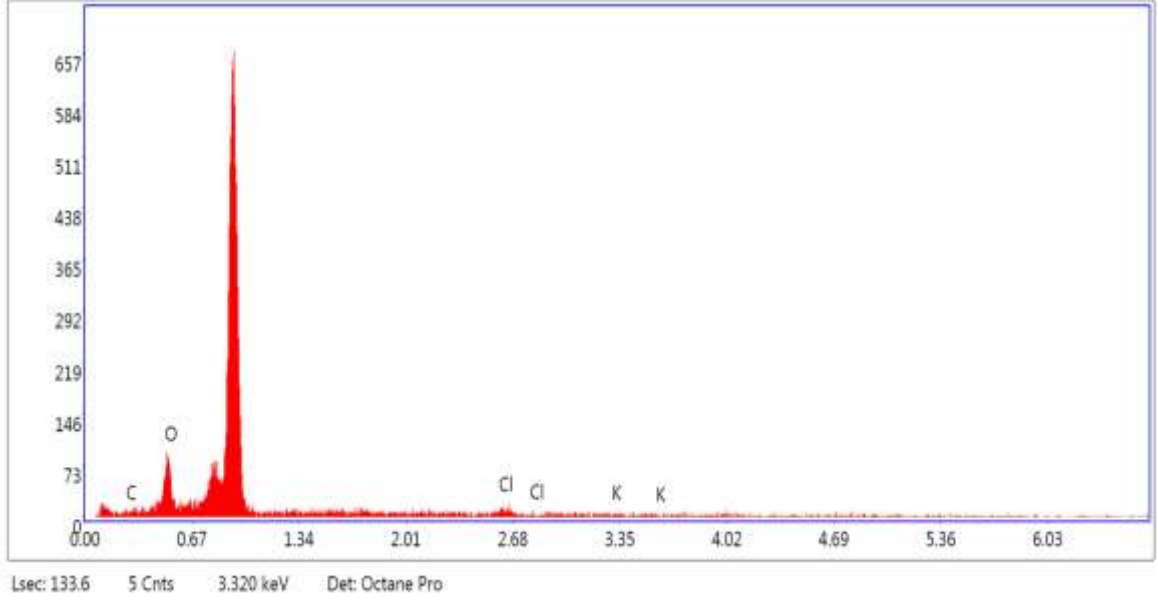


Şekil 4. 19:  $\text{CuCl}_2$  ile aktive edilen a-c) 1:1 oranında ki poroz karbonun 10000, 50000, 100000 kat d-f) 1:3 oranında ki poroz karbonun 1000, 10000, 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.



**Şekil 4. 20:** CuCl<sub>2</sub> ile a-c) 1:5 oranında ki poroz karbonun 1000, 10000, 50000 kat d-f) 1:20 oranında ki poroz karbonun 1000, 10000, 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 4.21’ de EDX analiz spektrumu verilmiştir. CuCl<sub>2</sub> ile aktivasyonda elde edilen malzeme küresel mikro tanecikler içermektedir. Yapılan EDX çalışmaların da bu mikroyapıların Cu olduğu anlaşılmıştır. Karbonizasyon işleminde numuneyi ısıtma aşamasında CuCl<sub>2</sub>’ nin 498 °C’ de eriyerek karbon iskelet içine hapsoldüğü ve karbonizasyon işleminden sonra yapılan yıkama işlemlerinde de bu yapının giderilmediği sonucuna varılmıştır.

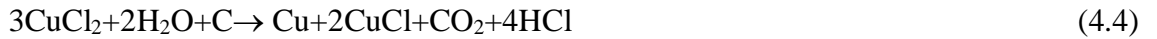


**Şekil 4. 21:** 900 °C' de işlem görmüş, 1:5 (Çam/CuCl<sub>2</sub>) numunenin EDX analiz spektrumu.

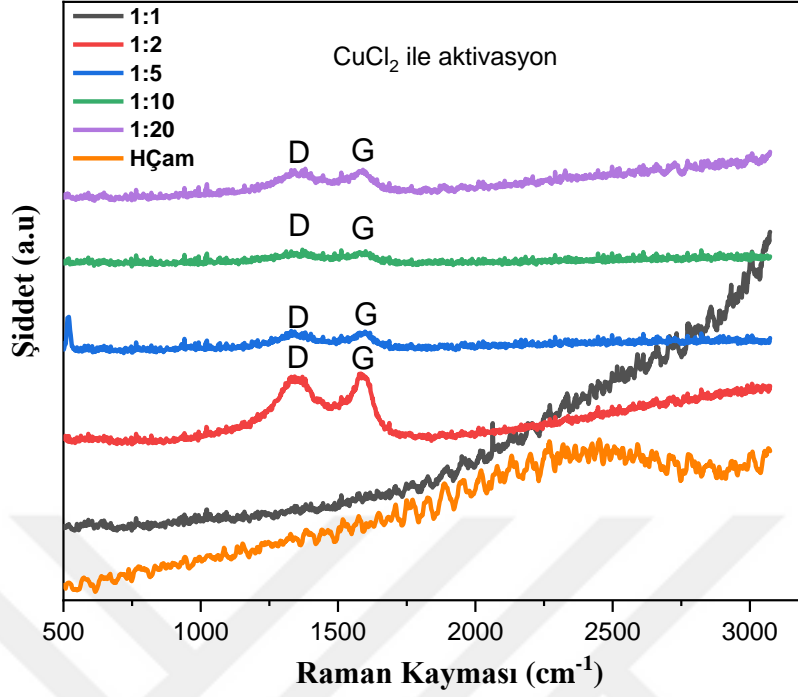
Liu vd.[67] kolza poleni ile yaptıkları çalışmanın tersine, yaptığımız çalışmada polenin morfolojisi korunmamıştır. Bunun nedeni çam polenin kimyasal yapısının kolza poleninden farklı olmasına bağlanabilir.

#### 4.2.3 Raman sonuçları

Şekil 4.22' de hidrotermal işlemde sonra halen organik grupların yer aldığı görülmüştür (1250-2750). CuCl<sub>2</sub> ile aktivasyon 1:1 oranı hariç, bütün oranlarda aktivasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. 900 °C' de karbonizasyonda aktivasyon aracı olarak CuCl<sub>2</sub> kullanıldığında 500 °C' de önce CuCl oluşumu ardından da 600 °C' de Cu oluşumu gerçekleşmektedir. CuCl<sub>2</sub> nin erime noktasının (498 °C) düşük olması polenin C iskeleti içerisine hapsolmesine neden olmuştur. Isıl işlem sıcaklığının artması ilede polen yapısını koruyamamış, boyutu 2 µm boyutuna küçülmüştür. CuCl<sub>2</sub> nin kendisinde bir aktivasyon aracıdır. CuCl<sub>2</sub> ile karbonizasyon mekanizması aşağıdaki gibidir:

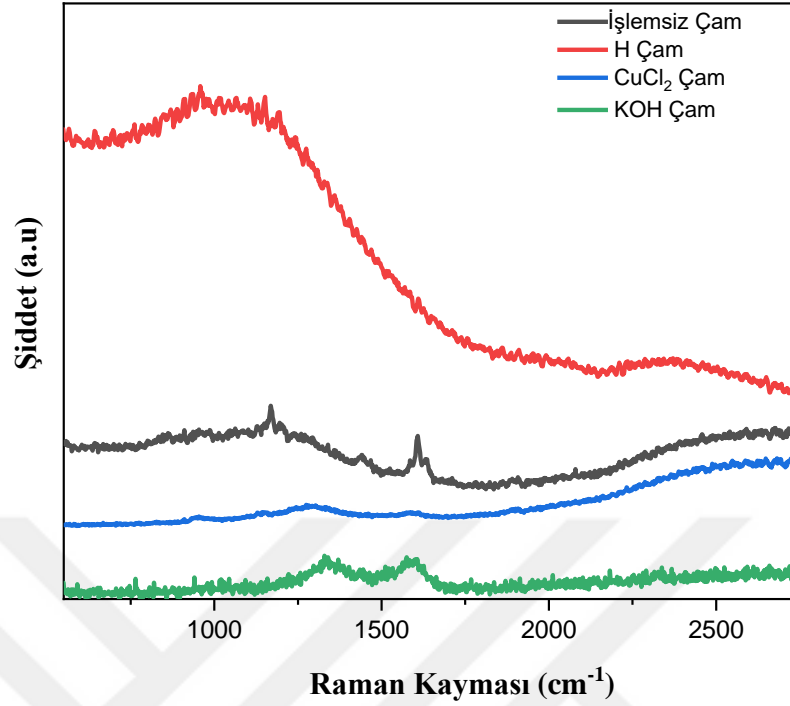


4.2.1 kısımda anlatıldığı üzere farklı molar oranlarda (0.5-2 M) HCl ile yıkamaya rağmen yapıdaki Cu içeriği giderilememiştir. Bu nedenle yapı C dan daha çok Cu içeriklidir.



**Şekil 4. 22:** Hidrotermal sonrası ve  $\text{CuCl}_2$  ile 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20 oranında aktive edilen çam polenin raman eğrisi. Lazer kaynağı: 785 nm.

En iyi yüzey alan sonuçlarına sahip KOH 1:2 ile  $\text{CuCl}_2$  1:5 oranda aktivasyon yapılarak karbonize edilen numunelerin 785' lik lazer ile 50 sn odaklanarak çekilen Raman sonuçları Şekil 4.23' de ki gibidir. Karbonizasyonu gerçekleştirilen numunelerin poroz karbon olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 23: Çam polenin KOH (1:2) ve CuCl<sub>2</sub> (1:5) ile karbonizasyon karşılaştırması. Lazer kaynağı: 785 nm.

#### 4.2.4 Elementel Analiz Sonuçları

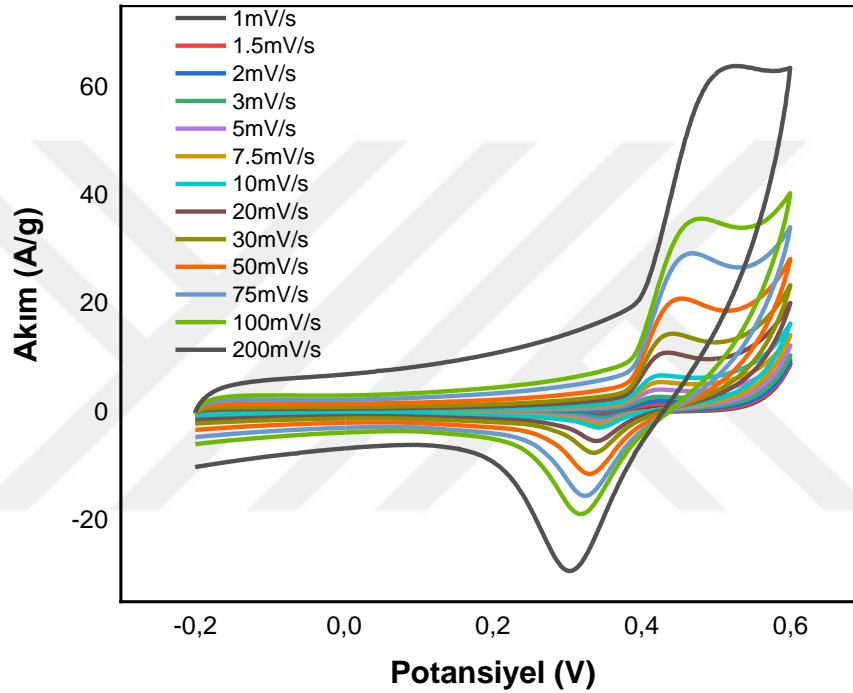
Tablo 4. 5: CuCl<sub>2</sub> ile aktivasyon da elementel analiz yüzdeleri

| Numune  | %C           | %H           | %N           | %S           |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|
| İşlemsiz Çam Poleni                                     | 49.22        | 7.308        | 2.164        | <b>0.137</b> |
| Hidrotermal Sonrası Çam Poleni                          | 60.74        | 7.330        | 3.258        | <b>0.158</b> |
| CuCl <sub>2</sub> ile 1:5 oranında aktive edilen numune | <b>62.92</b> | <b>1.668</b> | <b>7.855</b> | <b>0.020</b> |

İşlemsiz çam poleni başlangıçtaki C değeri % 49 iken, CuCl<sub>2</sub> aktivasyon sonrasında % 62' ye yükselmiştir. Hidrojende ise % 7,3' den %1,6' ya bir azalış meydana gelmiştir. Azot miktarında % 2' den % 7' ye bir artış meydana gelmiştir. Y.Feng vd. [97] yaptıkları çalışmada N katkısının elektrolit ve elektrotun temasını kolaylaştırabileceğini iletkenliğin artacağını ve böylece kapasitansın artacağını ileri sürmüşlerdir.

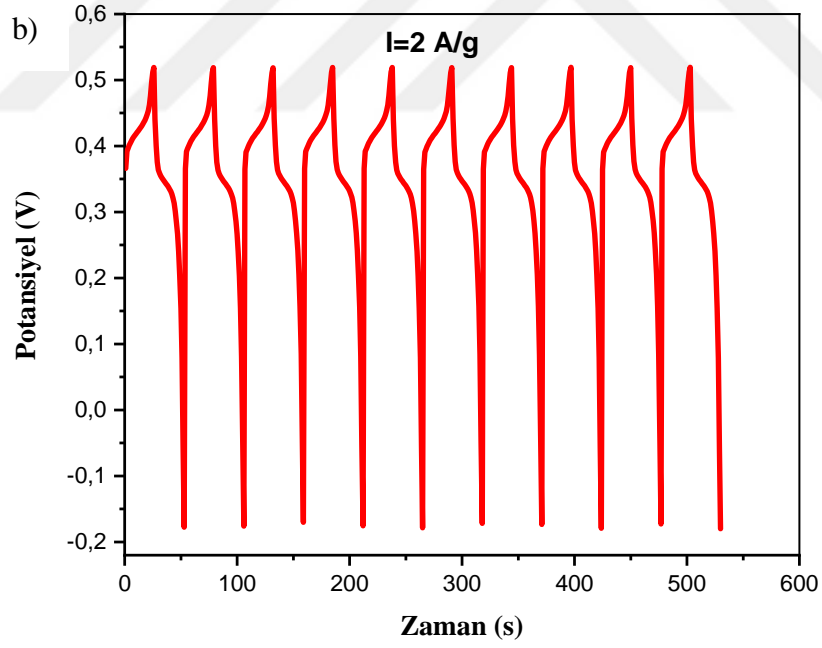
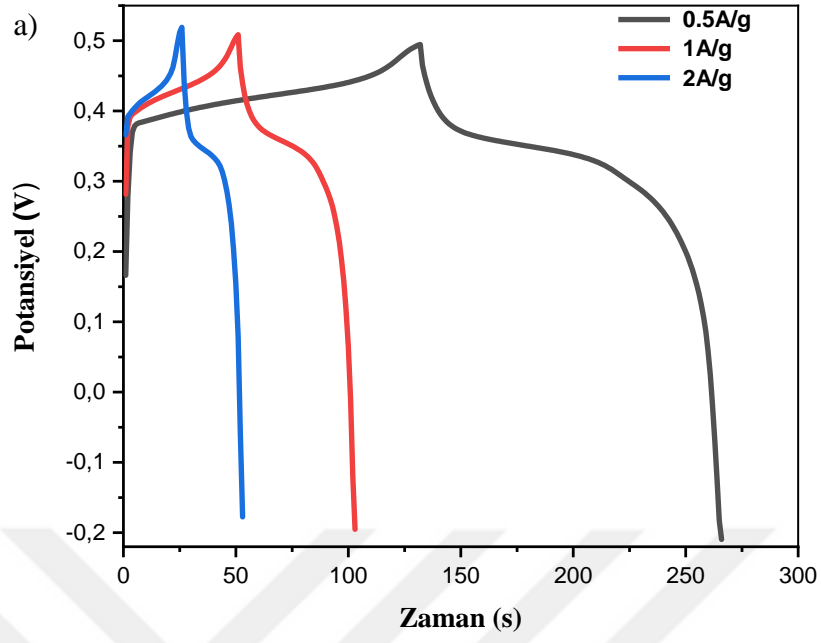
#### 4.2.5 Elektrokimyasal performans karakterizasyonu

Elektrokimyasal performans ölçümleri için  $\text{CuCl}_2$  ile aktive edilen numunelerden yüzey alanı en yüksek olan 1:5 oranındaki numune tercih edilerek elektrot haline getirilmiştir. Farklı tarama hızlarında (-0,2)-(0,6) V arasında gerçekleştirilen CV eğrileri Şekil 4.24' de verilmiştir. CV eğrileri incelendiğinde de yapının pseudokapasitör özellik gösterdiği düşünülmüştür.



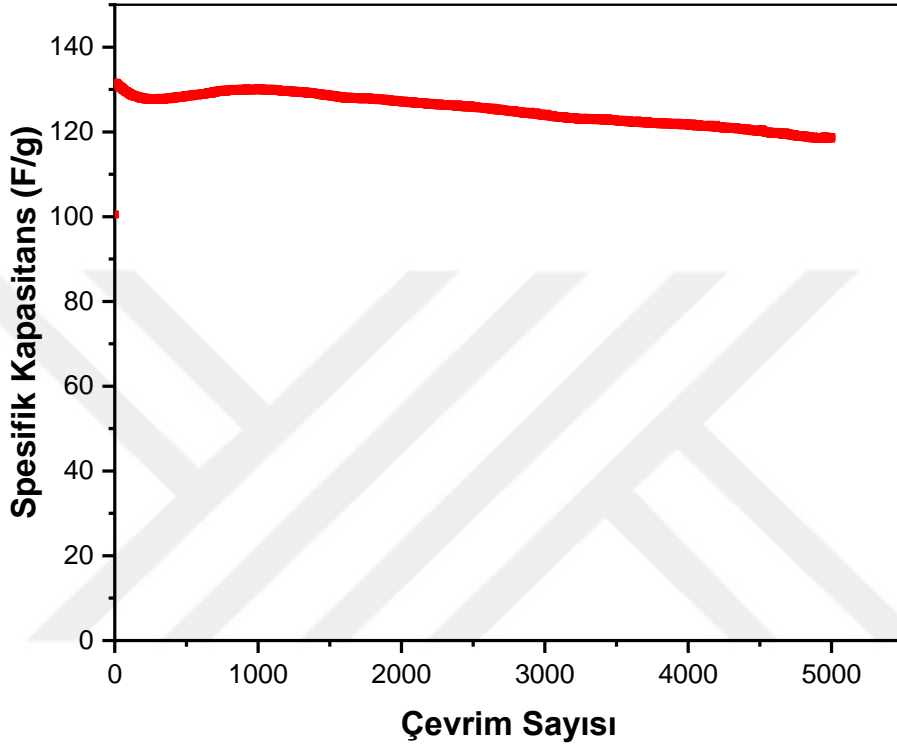
**Şekil 4. 24:**  $\text{CuCl}_2$  ile 1:5 oranında aktive edilen numunenin farklı tarama hızlarında CV eğrileri.

Şekil 4.25' de farklı akım yoğunluklarında elde edilen dolma-boşalma davranışları ve 2 A/g' da ilk on çevrim sonrasındaki dolma-boşalma eğrileri verilmiştir. Akım değerinin artmasına paralel olarak dolma-boşalma süresinde azalma meydana gelmiştir.



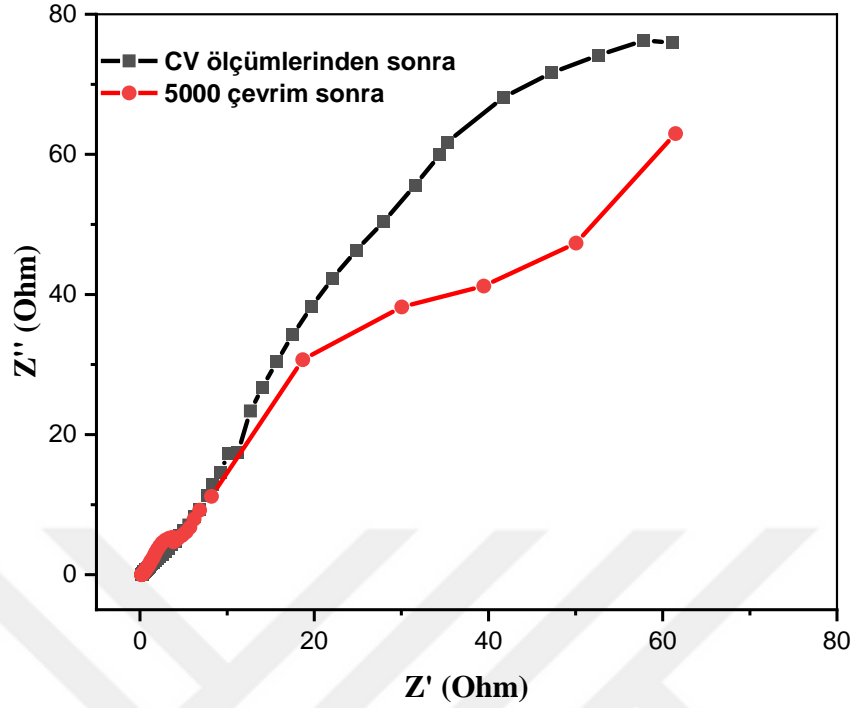
Şekil 4. 25: a) Farklı akım yoğunluklarında dolma-boşalma davranışları b) 2 A/g ilk on çevrimsel dolma-boşalma eğrisi.

Şekil 4.26’ da spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonkiyonu olan grafik yer almaktadır. Maksimum spesifik kapasitans değeri 2 A/g için 131,5 F/g olarak elde edilmiştir. Maksimum enerji yoğunluğu ise 2,9 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. 5000 ölçümden sonra elektrot başlangıç kapasitans değerinin %90’ nı korumuştur.



**Şekil 4. 26:** CuCl<sub>2</sub> ile 1:5 oranında aktive edilen numunenin spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonksiyonu olan grafiği.

Şekil 4.27’ de elektrotun 6M KOH içerisinde elde gerçekleştirilen Nyquist grafiği yer almaktadır. Yapılan ölçümlerin sonucunda başlangıçtaki aç değeri 62,9 °C 5000 ölçüm sonrasında 60,7 °C’ ye düşmüştür. Bu sonuç elektrot yapısının korunduğunu ve iyi kapasitif özelliği işaret eder. 5000 çevrimden sonra orta frekans bölgesindeki eğride dirençte düşüş olduğunu görülmektedir bunun nedeni zaman içerisinde iyonların daha derine nüfus etmesi ile transfer direncinde düşüşten ileri gelir.



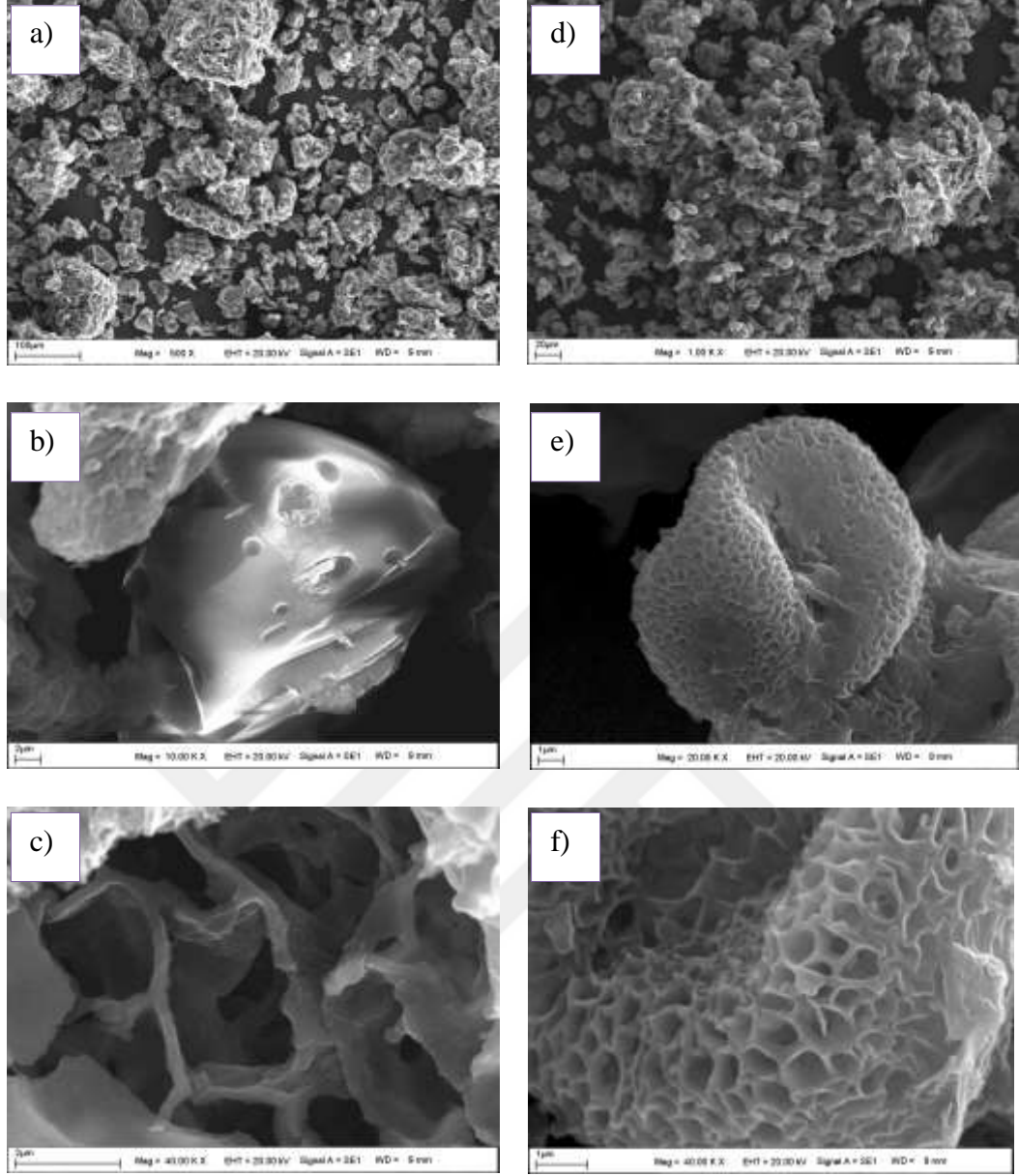
Şekil 4. 27: CuCl<sub>2</sub> ile aktive edilen 1:5 oranındaki numunenin Nyquist grafiği.

### 4.3 Melamin (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>) Katkılanmış Çam Poleninden Hazırlanan Numunenin Karektirasyonu

Daha önceki bölümde karbon içeriğinin yüksek olmasının yanı sıra N' deki artışının da kapasitans değerini artıracakını ifade etmiştik. Tezin bu kısmında yapısında yüksek oranda N bulunan melamini farklı oranlarda katkılamanın polenin yüzey ve elektrokimyasal özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

#### 4.3.1 SEM görüntüleri

Şekil 4.28' de kütlece 1:2 ve 1:5 oranında melamin katkılama yapılan numunenin SEM görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 4. 28:** Melamin ile a-c) 1:2 oranında katkılanan numunenin 500, 10000 ve 40000 d-f) 1:5 oranında katkılanan numunenin 1000, 20000 ve 40000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinde melamin katkılama sonucunda polen yapısındaki bozulmalara rağmen gözeneklilik de artış olmuştur. 1:2 ve 1:5 oranındaki numneler incelendiğinde 40000 kat büyütülmüş SEM görüntülerinde 1:5 oranında gözeneklerin 1:2 oranına göre daha fazla olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde polenin içyapısının büzüştüğü fakat yapısını korumaya devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.28e). Yüksek ısıl işleme rağmen 1:5 oranındaki gözenekliliğin her yerde homojen bir dağılım gösterdiği ve bal peteğine benzer bir görünüm sergilediği de bulunmuştur.

#### 4.3.2 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analizleri

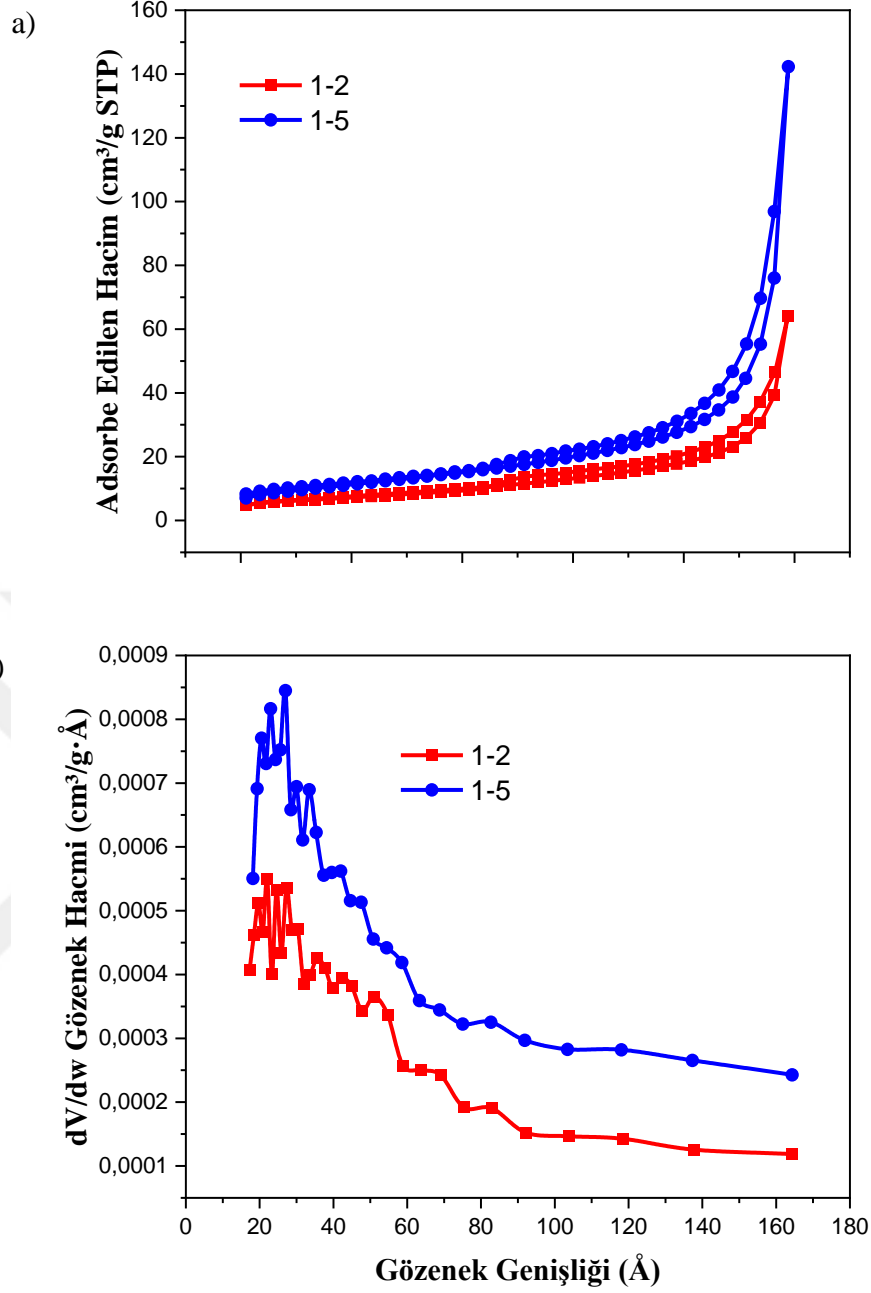
Yapılan BET yüzey alan ölçümlerinde 1:5 oranında Melamin katkılamının yüzey alanını işlemsiz polene göre 27 kat artarak 41 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacminin 46 kat artırarak 60x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g olduğu bulunmuştur. Ayrıca ortalama gözenek boyutu 5,1 nm' dir. BET sonuçları Tablo 4.6' da özetlenmiştir.

**Tablo 4. 6:** Çam poleni/Melamin ile aktive edilen numunelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu.

| Numune                   | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (x10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Boyutu (Å) |
|--------------------------|---------------------------------|--|--------------------|
| İşlemsiz Çam Poleni      | 1,5248                          | 1,332  | 39,164             |
| Çam Poleni/Melamin (1:2) | 27,1876                         | 36,063   | 49,959             |
| Çam Poleni/Melamin (1:5) | 41,0684                         | 60,013   | 54,823             |

Çam poleninden elde edilen poroz karbonun melamin katkılaması ile farklı oranlardaki adsorption/desorption izotermi ve gözenek boyut dağılımını gösteren grafikler Şekil 4.29' da verilmiştir. Maksimumu 2,8 nm olan 1,7 ile 17 nm arasında bir gözenek dağılımı olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.26' da verilen SEM sonuçları ile uyuşmaktadır.

KOH ile aktive edilmiş numune de ortalama gözenek çapı 2.6 nm iken CuCl<sub>2</sub> ile aktive edilmiş 3.5 nm' dir. Burada melamin katkılama sonucunda yüzey alanda ve gözenek hacminde önemli bir artış olmasa da gözenek çaplarının neredeyse iki kat arttığı söylenebilir (~5.4nm).



**Şekil 4. 29:** Çam poleninden elde edilen poroz karbonun melamin aktivasyonu ile farklı oranlardaki a) adsorption/desorption izotermi ve b) gözenek boyut dağılımı

#### 4.3.3 Elementel analiz sonuçları

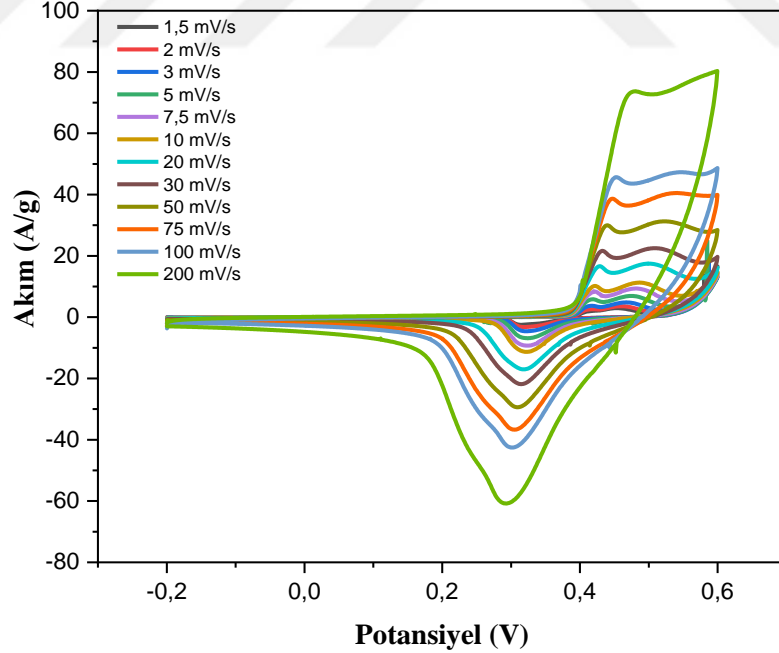
Melamin ile katkılanmış numune de işlem görmemiş çam polenine göre % 49 olan karbon değerinin % 72 yükseldiği görülmektedir (Tablo 4.7). Melamin ile 1:2 oranında katkılamanın yüzey alanı düşük olmasına rağmen karbon içeriğini artırdığını göstermektedir.

**Tablo 4. 7:** Melamin ile katkılanarak üretilen poroz karbonun elementel analiz yüzdeleri.

| Numune                                     | %C           | %H           | %N           | %S           |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| İşlemsiz Çam Poleni                        | 49.22        | 7.308        | 2.164        | <b>0.137</b> |
| Hidrotermal Sonrası Çam Poleni             | 60.74        | 7.330        | 3.258        | <b>0.158</b> |
| Melamin ile 1:2 oranında katkılanan numune | 72.77        | 1.228        | 2.949        | <b>0.050</b> |
| Melamin ile 1:5 oranında katkılanan numune | <b>37.09</b> | <b>1.380</b> | <b>6.457</b> | <b>0.065</b> |

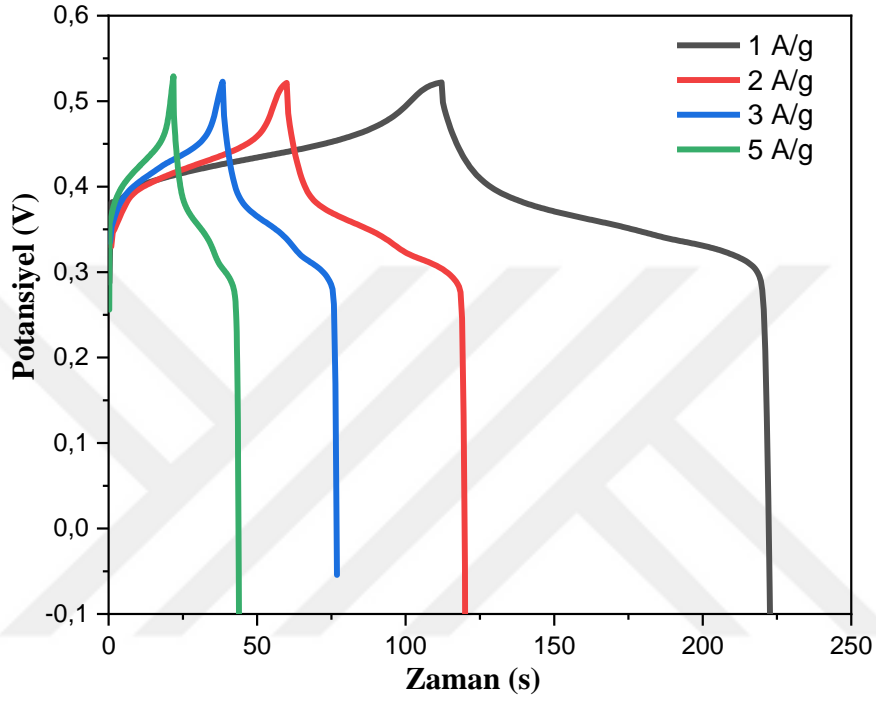
#### 4.3.4 Elektrokimyasal performans karakterizasyonu

Şekil 4.30' da ki farklı tarama hızındaki CV eğrilerine bakıldığında numunenin pseudokapasitör eğrisine benzer yapı sergilediği buda numunenin süperkapasitör özellik gösterdiğini ifade etmektedir.



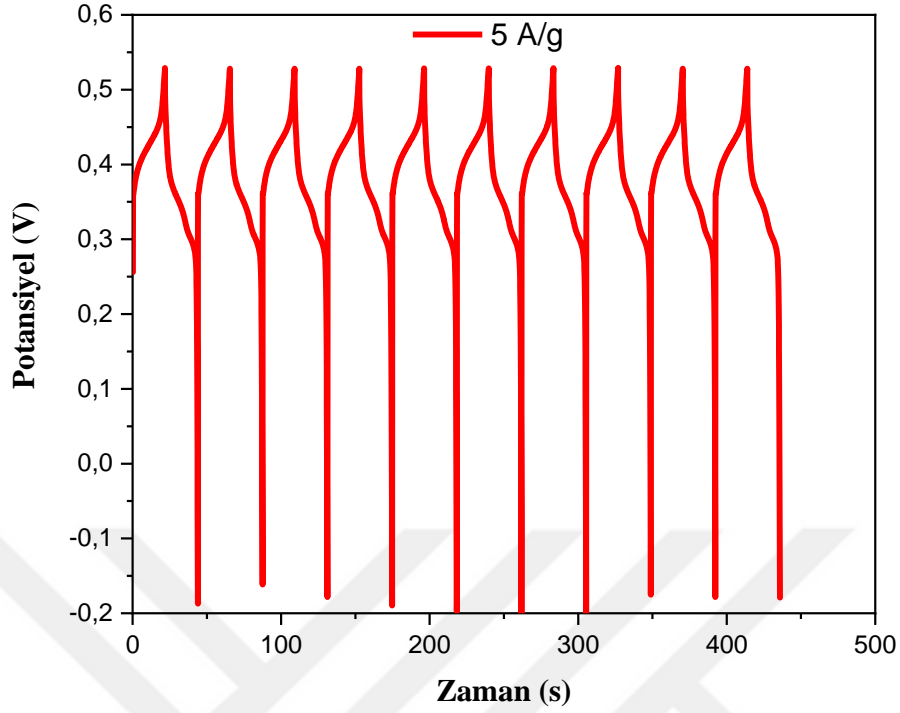
**Şekil 4. 30:** Üç elektrotlu sistemde Melamin ile 1:5 oranında katkılanan numunenin farklı tarama hızındaki CV eğrileri.

Şekil 4.31’ de farklı akım yoğunluklarında çevrimsel dolma-boşalma eğrisi yer almaktadır. Dolma-boşalma akımının artırılmasıyla birlikte sürenin azaldığı görülmektedir. Buda elektrotun hızlı dolup boşaldığını göstermektedir.



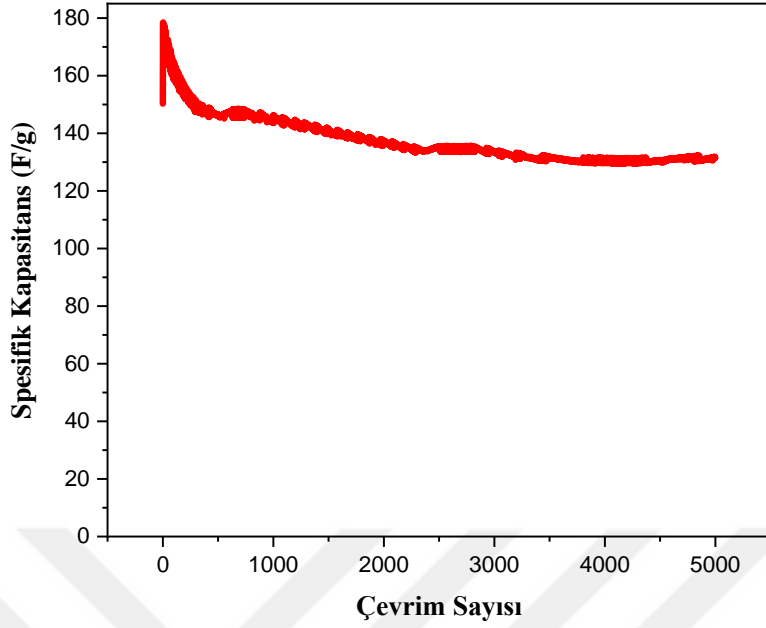
**Şekil 4. 31:** Farklı akım yoğunluklarında dolma-boşalma eğrisi.

Şekil 4.32’ de sabit 5 A/g akım da ilk on çevrimsel dolma-boşalma eğrisi yer almaktadır. Testere yapısı bize malzemenin süperkapasitör davranış sergilediğinin işaretidir.



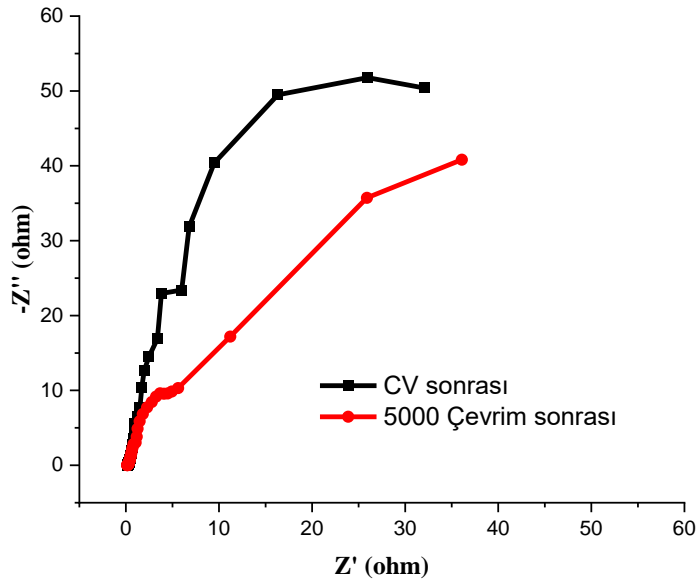
**Şekil 4. 32:** İlk on çevrimsel dolma-boşalma eğrisi. Şarj akımı 5 A/g' dir.

Şekil 4.33' de melamin ile katkılanan elektrotun spesifik kapasitansın çevrim sayısı ile değişimi yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar ışığında maksimum spesifik kapasitans değeri 178,4 F/g olarak belirlenmiştir. Maksimum enerji yoğunluğu ise 3,9 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. 5000 dolma-boşalmadan sonra, kapasitans başlangıç kapasitans değerinin % 79' unu koruyabilmiştir. Elde edilen elektrot süperkapasitör davranış sergilemiştir. Elektrotun yüzey alanı artmasına paralel olarak yüzeyde biriken yük miktarı artacağından kapasitans değeri de artacaktır ama yüzey alanın yüksek olması tek başına yüksek spesifik kapasitans için yeterli değildir. Yüksek spesifik kapasitans elde etmek için karbon elektrotun gözenek yapısı, gözenek boyutu, yüzey kimyası önemli etkenlerdendir.  $\text{CuCl}_2$  ile yapılan aktivasyonla karşılaştırıldığında melamin ile katkılanan numune yüzey alanı düşük olmasına rağmen  $\text{CuCl}_2$ ' den daha yüksek spesifik kapasitans elde edilmiştir. Spesifik kapasitans değerinin sadece yüzey alanına değil gözenek çapınada bağlı olduğu söylenebilir.



**Şekil 4. 33:** Spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonksiyonu olan grafiği.

Şekil 4.34' de melamin ile katkılanan numunenin Nyquist grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde aç ı değeri başlangıçta 80,7 °C olup, ESR değeri 0,147  $\Omega$ ' dur. 5000 dolma-boşalmadan sonra aç ı değerinin 56,9 °C olup ESR değ erinde önemli bir değ işim olmamamıştır.



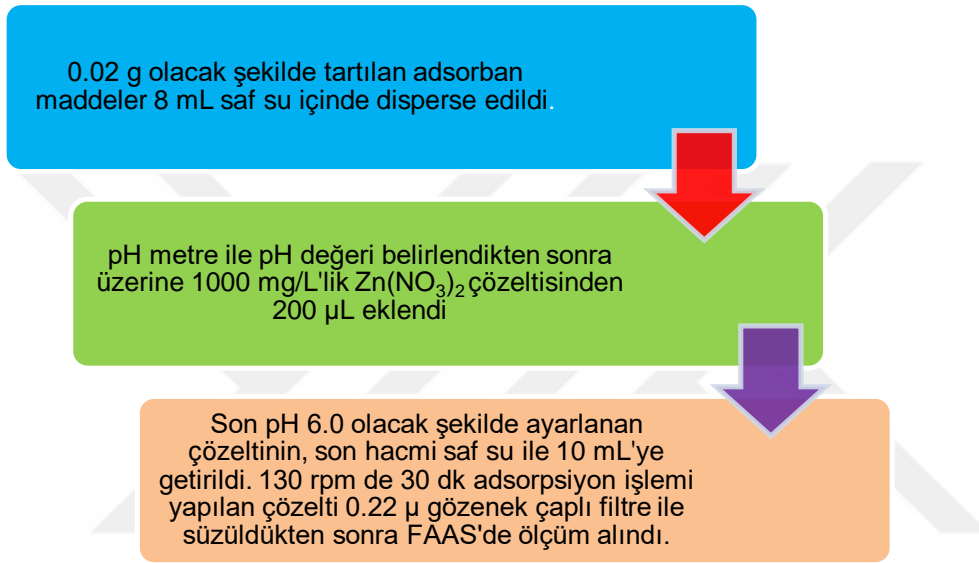
**Şekil 4. 34:** Melamin ile katkılanan 1:5 oranındaki numunenin Nyquist grafiği.

#### 4.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

Tezin bu bölümünde, polen temelli biyomateryallerin “adsorpsiyon için kullanılabilirliğinin” araştırılmıştır. Fiziksel ve kimyasal işlemlere maruz bırakılarak yüzey alanları ve gözenek boyutları değiştirilen ve karbonize edilen çam polenin, sulu ortamda bulunan metal iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri belirlendi.

##### 4.4.1 Adsorpsiyon işlemleri

Adsorpsiyon deneyleri için Şekil 4.35’de verilen işlem basamakları izlendi.



Şekil 4. 35: Adsorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi.

Adsorpsiyon denemelerinde öncelikle; farklı polen gruplarından hangilerinin ve uygulanan farklı işlem süreçlerinin, metal iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla  $Zn^{2+}$  iyonlarını içeren model çözeltiler hazırlandı ve aşağıda verilen adsorpsiyon koşullarında denemeler yapıldı.

Tablo 4. 8:  $Zn^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon koşulları.

| Adsorpsiyon parametreleri |      |
|---------------------------|------|
| Adsorban Miktarı, %       | 0.2  |
| Adsorpsiyon Süresi, dk    | 30   |
| Ortam pH'sı               | 6.0  |
| Kirlilik Derişimi, mg/L   | 20   |
| Çözelti Hacmi, mL         | 10   |
| Sıcaklık                  | 25°C |

Zn<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyon için en uygun pH aralığının, pH= 5-6 arasında olduğu literatür de belirtildiği için pH 6 da çalışıldı.

Adsorpsiyon denemelerinde adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için *batch* teknikle çalışılmıştır. Adsorpsiyon materyallerinin tekrar kullanılabilirliği ve rejenarasyonu, kolon tekniğiyle daha kolaydır. Ancak adsorpsiyon kolonları hazırlanmadan önce koşulların optimize edilmesi ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla ön çalışmalarda *batch* teknik kullanılmıştır. Ayrıca biyo-materyallerin karbonize edilmesiyle ele geçen nihai ürün miktarı oldukça düşük olduğundan, öncelikle *batch* teknikle çalışılması daha uygun görülmüştür.

#### 4.4.1.1 Alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile ölçüm sonuçları

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası sulu ortamda bulunan Zn<sup>2+</sup> iyonlarının derişimleri FAAS ile belirlendi. Öncelikle Zn<sup>2+</sup> iyonlarını içeren standart çinko çözeltileri hazırlanarak derişime karşı Abs okunarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. 1000 mg/L Zn<sup>2+</sup> içeren stok Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltilerinden sırasıyla son derişimi 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 ve 20.0 mg/L olacak şekilde standart çözeltiler hazırlandı ve hava-asetilen alevi kullanılarak  $\lambda_{\max}=213.8$  nm'de FAAS'de ölçümleri alındı, kalibrasyon grafiği Şekil 4.36' da görülmektedir.

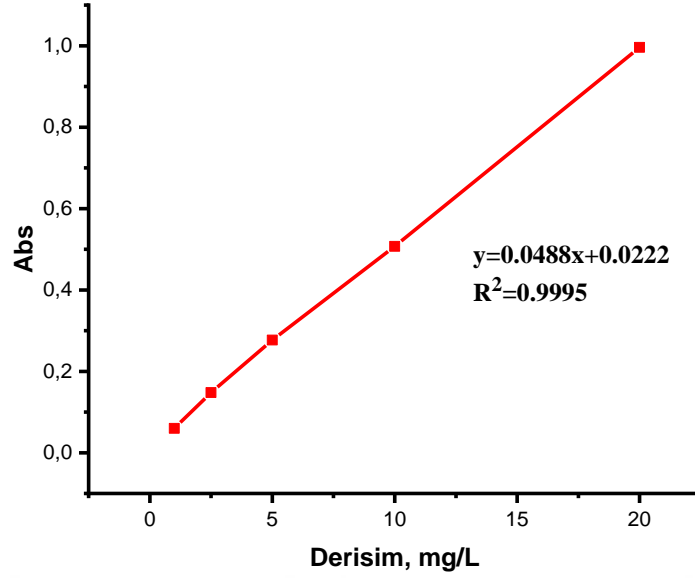
$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (4.6)$$

Burada;

$C_o$ : Zn<sup>2+</sup> iyonlarının başlangıç derişimi, mg/L;

$C$ : adsorpsiyon sonrasında çözeltide dengede kalan Zn<sup>2+</sup> iyonlarının derişimi, mg/L

Adsorpsiyon sonrası ortamda kalan Zn<sup>2+</sup> derişimleri FAAS ile bulunduktan sonra, % adsorpsiyon oranı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 36:** FAAS ile  $Zn^{2+}$  iyonlarına ait kalibrasyon grafiği.

Çam polen grubu için yukarıdaki formülden hesaplanan  $Zn^{2+}$  % adsorpsiyon oranları, Tablo 4.9' da görülmektedir.

**Tablo 4. 9:**  $Zn^{2+}$  iyonlarının Çam polen grubu adsorpsiyon oranları

| Adsorban adı | Adsorpsiyon yüzdesi,<br>% |
|--------------|---------------------------|
| Çam          | 87.90                     |
| HÇam         | 86.36                     |
| $CuCl_2$ Çam | 85.23                     |
| KOH Çam      | 83.27                     |

Tablo 4.9' da görüldüğü gibi çam polenine kimyasal veya fiziksel herhangi bir işlem uygulanmamış, sadece yıkama işlemi yapılmış olan polende  $Zn^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu en yüksektir. Bu metal iyonlarının adsorpsiyonunda; polenlerin en dış duvarlarında (ekzin tabakası) yer alan fonksiyonel grupların rol oynadığını göstermektedir. Yapılan işlemler sonrası ekzin tabakası ve organik fonksiyonel gruplar gitmesine rağmen yüzey alanı büyüdüğü ve gözeneklilik arttığı için  $Zn^{2+}$  iyonlarının bu kez fiziksel sorpsiyonla tutulduğu düşünülmektedir.

Çam poleni grubuna ait  $Zn^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlikten bulundu ve kapasite değerleri Tablo 4.10' da verildi.

$$q_e = \frac{(C_o - C)V}{m} \quad (4.7)$$

Eşitlikte;

$q_e$ : Adsorpsiyon kapasitesi, mg metal iyonu/g adsorbent

$C_o$ : Metal iyonlarının başlangıç derişimi, mg/L

$C$ : Adsorplanın denge derişimi, çözeltide kalan metal iyonlarının derişimi, mg/L

$V$ : Çözelti hacmi, L

$m$ : Adsorban miktarı, g

**Tablo 4. 10:** Çam polen grubunun  $Zn^{2+}$  iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri.

| Adsorban adı          | Adsorpsiyon kapasitesi,<br>mg/g |
|-----------------------|---------------------------------|
| Çam                   | 8.768                           |
| HÇam                  | 8.615                           |
| CuCl <sub>2</sub> Çam | 8.501                           |
| KOH Çam               | 8.310                           |

#### 4.4.1.2 Adsorpsiyon süresinin ve $Zn^{2+}$ derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

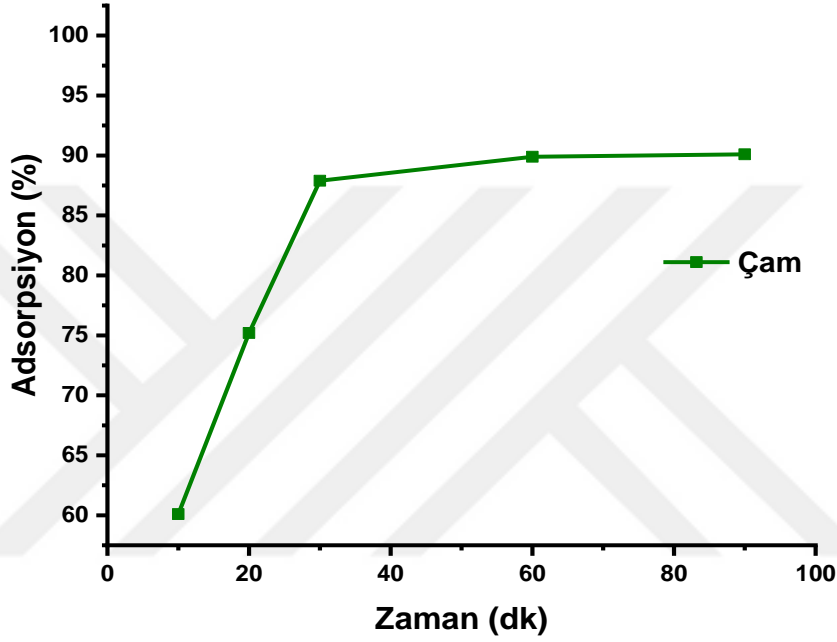
Adsorpsiyon denemelerinde çam polenin uygulanan hangi farklı işlem süreçlerinin, metal iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu belirlenmeye çalışıldı.

**Tablo 4. 11:**  $Zn^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon koşulları.

| Adsorpsiyon parametreleri                       |                  |
|---|------------------|
| Çalışılan polen türleri,<br>Adsorban Miktarı, % | Çam<br>0.2       |
| Adsorpsiyon Süresi, dk                          | 10,20, 30, 60,90 |
| Ortam pH'sı                                     | 6.0              |
| Kirlilik Derişimi, mg/L                         | 20               |
| Çözelti Hacmi, mL                               | 10               |
| Sıcaklık  | 25°C             |

**Tablo 4. 12:** Farklı adsorpsiyon süreleri için Zn<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon oranları.

| Adsorpsiyon, % |       |      |       |       |      |
|----------------|-------|------|-------|-------|------|
| Adsorbent adı  | 10 dk | 20dk | 30 dk | 60 dk | 90dk |
| Çam            | 60.1  | 75.2 | 87.90 | 89.90 | 90.1 |



**Şekil 4. 37:** Adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı grafiği.

**Tablo 4. 13:** Farklı adsorpsiyon sürelerinde, Zn<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri.

| Adsorpsiyon kapasitesi, $q_e$ |       |      |       |       |      |
|-------------------------------|-------|------|-------|-------|------|
| Adsorbent adı                 | 10 dk | 20dk | 30 dk | 60 dk | 90dk |
| Çam                           | 6.01  | 7.52 | 8.79  | 8.9   | 9.01 |

Temas süresinin ağır metal iyonlarının giderim yüzdesi üzerindeki etkisi üzerine yapılan çalışmalar, adsorpsiyon hızının genellikle adsorpsiyon işlemlerinin ilk aşamasında çok yüksek olduğunu ve bundan sonra adsorpsiyon oranının dengeye ulaşınca kadar düştüğünü göstermektedir. Adsorpsiyon süresindeki bu değişim, adsorbent türüne, bağlanan iyon veya moleküllerin yapısına veya boyutlarının farklı olmasına, özgül yüzey alanına ve partikül büyüklüğüne bağlıdır. Çam poleni 60 dk adsorpsiyon süresinden sonra hem adsorpsiyon oranlarının hem de adsorpsiyon kapasitesinin hemen hemen hiç

değişmediği görülmektedir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda 60 dk adsorpsiyon süresi dikkate alınmıştır.

Adsorpsiyona  $Zn^{2+}$  iyonu derişiminin etkisi;

**Tablo 4. 14:**  $Zn^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon koşulları.

| Adsorpsiyon parametreleri |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Çalışılan polen türü,     | Çam                |
| Adsorban Miktarı, %       | 0.2                |
| Adsorpsiyon Süresi, dk    | 60                 |
| Ortam pH'sı               | 6.0                |
| Kirlilik Derişimi, mg/L   | 10, 20, 30, 40, 50 |
| Çözelti Hacmi, mL         | 10                 |
| Sıcaklık°C                | 25°C               |

**Tablo 4. 15:**  $Zn^{2+}$  derişiminin adsorpsiyona etkisi.

| Adsorpsiyon, % |                    |                    |                   |                    |                    |
|----------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Adsorbent adı  | 10 mg/L, $Zn^{2+}$ | 20 mg/L, $Zn^{2+}$ | 30 mg/L $Zn^{2+}$ | 40 mg/L, $Zn^{2+}$ | 50 mg/L, $Zn^{2+}$ |
| Çam            | 90.1               | 87.9               | 73.4              | 57.2               | 47.3               |

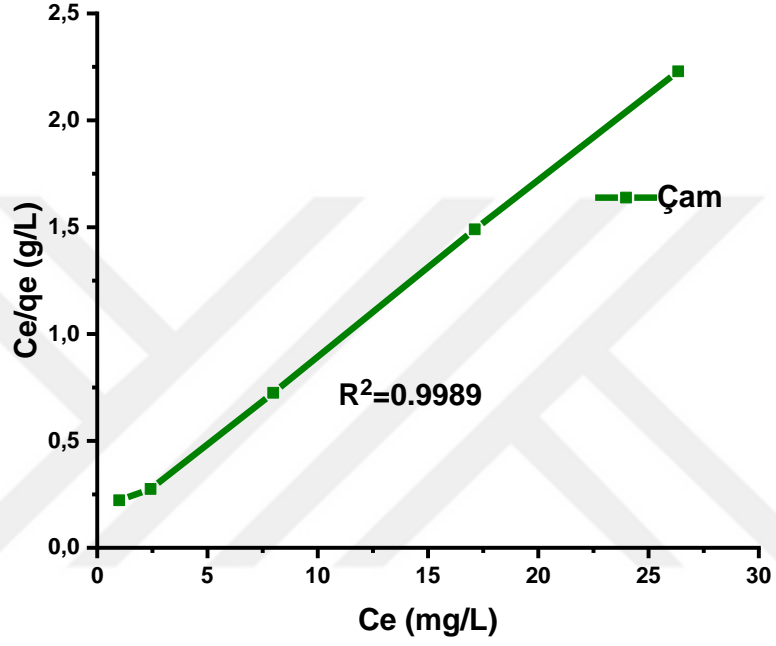
Tablo 4.15' de görüldüğü gibi kirlilik derişimi arttığında adsorpsiyon oranı düşmektedir. Kirlilik derişimi artınca, adsorbent miktarının da artırılması gerektiği görülmektedir.

**Tablo 4. 16:**Langmiur izotermi için veriler.

| Adsorpsiyon kapasitesi ve dengede kalan $Zn^{2+}$ derişimleri |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|
| Adsorbent adı   | 10 mg/L, $Zn^{2+}$<br>$C_e/q_e$ ve ( $C_e$ ) | 20 mg/L, $Zn^{2+}$<br>$C_e/q_e$ ve ( $C_e$ ) | 30 mg/L<br>$Zn^{2+}$<br>$C_e/q_e$ ve ( $C_e$ ) | 40 mg/L, $Zn^{2+}$<br>$C_e/q_e$ ve ( $C_e$ ) | 50 mg/L, $Zn^{2+}$<br>$C_e/q_e$ ve ( $C_e$ ) |
| Çam   | (1/4.5)<br>(1.0)                             | 2.42/8.79<br>(2.42)                          | 7.98/11<br>(7.98)                              | 17.1/11.44<br>(17.12)                        | 26.35/11.82<br>(26.35)                       |

Şekil 4.38' de Langmuir izotermi doğrusal ve 1'e yakındır. Adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir. Buna göre; adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip

belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüze adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur.



Şekil 4. 38: Adsorbentlerin langmuir izotermi.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Dünya nüfusundaki hızlı artış, teknolojiadaki hızlı gelişmeler dolayısıyla doğal enerji kaynaklarımız giderek tükenmektedir. Özellikle enerji konusunda son 10 yılda yeni enerji kaynakları bulma ve depolama yönündeki araştırmalar artmıştır. Son zamanlarda güneş ve rüzgâr gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Ancak bu kaynaklardan enerji üretim ve tüketimi mevsim, hava koşulları ve coğrafi koşullara büyük ölçüde bağlı olup, ayrıca üretilen fazla enerjinin depolanması da ayrı bir sorundur.

Karbon içeren malzemeler, süper kapasitör elektrot yapımında önemli bir rol oynar. Özellikle yüksek yüzey alanı, iyi iletkenliği ve gözenekli yapısı nedeniyle poroz karbonlar süperkapasitörlerin üretiminde öne çıkmaktadır. Bu tez kapsamında, süperkapasitör elektrotların tasarımı için çevre dostu, yenilenebilir ve ucuz bir malzeme olan çam polenleri karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Polenler farklı oranlarda KOH ve  $\text{CuCl}_2$  kimyasalları aktive edilerek, poroz karbon üretimi sağlanmıştır. Çam poleni, hem kolay hasat, hem de doğada yüksek bulunabilirlik nedeniyle, poroz karbon üretimi için mükemmel bir malzemedir ve karbon içeriğinin yüksek olması poroz karbon eldesinde bize avantaj sağlar.

Polenler önce hidrotermal olarak saf su ile ön karbonize edilmiştir. Daha sonra çeşitli aktivasyon ajanları (KOH ve  $\text{CuCl}_2$ ) ile farklı oranları ( polen/kimyasal, 1:1, 1:2,1:3,1:5, 1:10, 1:20) ile aktive edilerek nano yapılu gözenekli karbonlar elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanı Çam: KOH oranı 1:2 iken  $2.030,32 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak elde edilmiştir. Yine gözenek hacmi de  $1,92 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ' dan  $1.219,26 \text{ cm}^3/\text{g}$ ' a artmıştır. Bu başlangıçtakine oranla yaklaşık 457 kat daha büyük olup önemli bir artıştır. 1: 5 (Pinus:  $\text{CuCl}_2$ ) oranında  $\text{CuCl}_2$  aktive edilen numunede ise spesifik yüzey alan  $736,8 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak elde edilmiştir.  $\text{CuCl}_2$  ile aktivasyonda, KOH ile aktivasyonun aksine, aktivasyon sonrası Çam poleni morfolojisini kısmen korumuş olmakla birlikte, boyutlar % 80 küçülmüştür.

Ön karbonizasyon işleminden sonra halen organik gurupların yer aldığı Ramaan spekturumlarından belirlenmiştir.  $\text{CuCl}_2$  ile aktivasyon 1:1 oranı hariç bütün oranlarda gerçekleşirken, KOH ile aktivasyon 1:5 oranı ve üstündeki oranlarda çam polenin yok olmasına neden olmuştur. Karbonizasyon sürecinde oluşan, ortaya çıkan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{CuCl}$  gibi malzemelerin KOH ve  $\text{CuCl}_2$  gibi birer aktivasyon aracı olduğu, yine ortaya çıkan gazlarında yeterli hızda ortamdan süprülmediği taktirde sonuç ürünün sürekli yanmasına ve bunun da polen yapısının yok olmasına neden olduğu belirlenmiştir.

1:1 ve 1:2 oranda KOH ile aktivasyon yapılmış poroz karbon içeren süperkapasitör elektrodun, maksimum spesifik kapasitansının sırası ile, 157 F/g ve 87,5 elde edilirken, 1:5 oranda CuCl<sub>2</sub> ile aktive edilmiş poroz karbon içerikli elektrot için spesifik kapasitans 131,5 F/g elde edilmiştir.

Farklı oranlarda melamin katkılamının çam polenin morfolojik ve kimyasal yapısına etkisi araştırılmıştır Melamin katkılamının ardından yapılan karbonizasyonla, melamin katkılama oranında artışla, malzemedeki karbon miktarı önemli ölçüde azalırken azot miktarında artış gözlenmiştir. Düşük yüzey alanlı melamin (41 m<sup>2</sup>/g ) katkılanmış numune de spesifik kapasitans, 178,4 F/g olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar spesifik kapasitansı, yüzeye alandan çok gözenek boyutunun etkilediğini göstermiştir. Gözenek boyutundaki artış ile elektrolitin, elektrot içindeki daha ileriki bölgelere sızacağı, dolayısı ile bu bölgelerden de spesifik kapasitansa katkı sağlanacağı sonucuna varılmıştır.

Melamine katkılanmış numunelerin KOH ve CuCl<sub>2</sub> kimyasal ajanları ile aktive ederek yüksek azot içerikli ve daha geniş gözenekli karbonize malzemeler elde etmek ve bunların farklı teknolojik alanlardaki kullanımını araştırmak ileriki hedeflerimiz arasındadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Zn<sup>2+</sup> iyonlarının çam polenleri tarafından adsorplandığı görülmektedir. Uygulanan hidrotermal işlem ve karbonizasyon işlemleri sonrasında, sıcaklığa bağlı olarak polenlerin yüzeyinden fonksiyonel grupların gitmesiyle, kimyasal adsorpsiyonun azaldığı, fakat yüzey alanı ve gözeneklilik arttığı için Zn<sup>2+</sup> iyonlarının bu kez fiziksel sorpsiyonla tutulduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla işlem görmüş polenlerde Zn<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun azaldığı belirlenmiştir. Saf çam poleni için, 8.768 mg/g bulunan adsorpsiyon kapasiteleri ümit verici olup, doğal bir “biosorbent” olarak katı faz ekstraksiyonlarında (SPE) ayırma için kullanılabilirler. Bu yöndeki çalışmalarımız devam etmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Bestarticleonline (t.y), Erişim: 2 Ocak 2020, <https://tr.bestarticleonline.com/stamen-male-reproductive-organ-flowering-plants>.
- [2] Pomelli, C.S., D'Andrea, F. , Mezzetta, A.&Guazzelli, L., (2019). Exploiting pollen and sporopollenin for the sustainable production of microstructures.
- [3] Prabhakar, A.K., Nanyang Technological University (2018). Pine pollen for molecular encapsulation and oral delivery applications.
- [4] Ivleva, N.P., Niessner, R., Panne, U., (2004). Characterization and discrimination of pollen by Raman microscopy, 261 – 267.
- [5] Afif, A., MH Rahman, S., Tasfiah Azad, A., Zaini, J., Aminul Islan, M., Kalam Azad, A., (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review, Vol.25.
- [6] Slideplayer (t.y). 1 Ocak 2019, <https://slideplayer.biz.tr/slide/13630634/>
- [7] Wikipedia. Erişim: 8 Kasım 2019, [https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor#/media/File:Electric\\_double\\_layer\\_capacitor\\_\(2\\_models\)\\_-1\\_NT.PNG](https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor#/media/File:Electric_double_layer_capacitor_(2_models)_-1_NT.PNG).
- [8] Putz, M., Blau, P., Kolesnikov, A., Richter, M., Pierer, A., (2016). Energy storage in drive systems of servo presses for reduction of peak power and energy recovery, 16412886.
- [9] Oyedotun, K., (2018). Synthesis and characterization of carbon-based nanostructured material electrodes for designing novel hybrid supercapacitors, University of Pretoria.
- [10] Qu, D., Shi, H., (1998). Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, Vol. 74(1), 99-107.
- [11] Chaudoy, V., Tran Van, F., Deschamps, M., Ghamouss, F. (2017). Ionic liquids in a poly ethylene oxide cross-linked gel polymer as an electrolyte for electrical double layer capacitor, Vol. 342, 872-878.
- [12] Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L.,Zhang, A , Xia, T., Dong, H., Li, X.,

- Zhang, L., (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, Vol. 34(11), 4889-4899.
- [13] Obreja, V.V.N. , (2007). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material – a review, Vol. 40 (7), 2596-2605.
- [14] Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F. , Gobal, F. , Mahjani, M.G. (2009). Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode Int J Hydrogen Energy, Vol.34, 859-869.
- [15] Shi, W. , Zhu, J. , Sim, D.H., Tay, Y.Y., Lu, Z., Zhang, X., Sharma, Y., Srinivasan, M., Zhang, H., Hng, H.H., Yan, Q., (2011). Achieving high specific charge capacitances in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites-J Mater Chem, 11, 3422-3427.
- [16] Ke, Q., Wang, J., (2016). Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, Vol.2(1), 37-54.
- [17] Gürten İnal, İ.I. (2016). Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı, (Doktora Tezi).
- [18] Hokari, K., Suzuki, S., Okamoto, N. , Saito, T., Ide, I., Nishikawa, M., Onishi, Y., (2019). Structural Analysis and Electric Double Layer Capacitor of Furfural Resin -Based Active Carbon with Different Particle Size, Uluslararası Elektronik Ambalaj Konferansı (ICEP), 24.
- [19] Hu, C.C., Chang, K.H., Lin, M.C., Wu, Y.T., (2006). Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO<sub>2</sub> for Next Generation Supercapacitors, Vol.6, No.12, 2690–2695.
- [20] Gulzar, U., Goriparti, S., Miele, E., Li, T., Maidecchi, G., Toma, A., Angelis, F.D., Capiglia, C., Zaccaria, R.P., (2016). Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries, 16771–16800.
- [21] Cao, H., Wan, F., Zhang, L., Dai, X., Huang, S., Liu, L., Niu, Z., (2019). Highly compressible zinc-ion batteries with stable performance, Journal of materials chemistry A, (19), 1-9.

- [22] Sammoura, F., Teh, K.S., Kozinda, A., Zang, X., Lin, L., (2014). A Hybrid supercapacitor using vertically aligned cnt-polypyrrole nanocomposite, IEEE, 354-357.
- [23] Kate, R.S., Khalate, S.A., Deokate, R. J., (2018). Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, Vol.734, 89-111.
- [24] Lokhande, V.C., Lokhande, A.C., Lokhande, C.D., Kim, J.H., Jia, T., (2016). Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon- J. Alloys Compd., Vol.682, 381-403.
- [25] Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N., (2012). Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, Vol.5, 72-88.
- [26] Sharma, K., Arora, A., Tripathi, S.K., (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices, Vol.21, 801-825.
- [27] Kumar, A.R., (2016). Focus on Expansion of Hydrogen and Electric Fleets for Passenger and Freight Transport in United Kingdom (Yüksek Lisans Tezi). [https://www.researchgate.net/profile/Akhil\\_Rajeev\\_Kumar/publication](https://www.researchgate.net/profile/Akhil_Rajeev_Kumar/publication)
- [28] Sharma, P., Bhatti, T.S., (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors, Vol. 51(12), 2901-2912.
- [29] Gunawardane, K., (2015). Capacitors as energy storagedevices-simple basics to currentcommercial families, 137-148.
- [30] Wiki (t.y). Erişim: 12 Eylül 2019, <https://tr.qwertyu.wiki/wiki/Supercapacitor>,
- [31] Faraji, S., Nasir Ani, F., (2015). The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review, Vol.42, 823-834.
- [32] Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T., Soleimani, M., (2006). Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons, Vol.29, No.10, 1247–1251.
- [33] Euromate. Erişim 1 Aralık 2019, <http://www.euromate.com.tr/en/aktif-karbon-nedir.asp>
- [34] Belin, T., Epron, F., (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a

review, Vol.119(2), 105-118.

- [35] Tan, A., Yildirimer, L., Rajadas, J., Peña, H.D.L., Pastorin, G., Seifalian, A., (2011). Quantum dots and carbon nanotubes in oncology: a review on emerging theranostic applications in nanomedicine, Vol.6(6), 1101–1114.
- [36] Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., Beguin, F., (2000). Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, Vol. 77, No. 15, 2421-2423.
- [37] Azwar, E., Adibah, W., Mahari, W., Chuah, J.H., Vo, D.-V. N., Ma, N. L., Lam, W. H., Lam, S.S., (2018). Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application – A review, Vol. 43(45), 20811-20821.
- [38] Guo, F., Jiang, Y., Xu, Z., Xiao, Y., Fang, B., Liu, Y., Gao, W., Zhao, P., Wang, H., Gao, C., (2018). Highly stretchable carbon aerogels, Makale No: 881.
- [39] Hu, L., He, R., Lei, H., Fang, D., (2019). Carbon Aerogel for Insulation Applications: A Review, Makale No:39.
- [40] Argeyapiizolasyon. Erişim: 25 Aralık 2020, <https://www.argeyapiizolasyon.com/ileri-karbon-malzemeler>.
- [41] Ni, L., Wang, R., Wang, H., Sun, C., Sun, B., Guo, X., Jiang, S., Shi, Z., Jing, W., Zhu, L., Qiu, S., Zhanga, Z., (2018). Designing nanographitic domains in N-doped porous carbon foam for high performance supercapacitors, Vol.139, 1152-1159.
- [42] Medinfs (t.y). Erişim: 5 Aralık 2019, <https://medinfs.ru/tr/the-heaviest-mineral-on-earth-introduction/>
- [43] Mohan, V.B., Lau, K., Hui, D., Bhattacharyya, D., (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations, Vol.142, 200-220.
- [44] Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M., Gunatillake, P., (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications, 37553-37567.

- [45] Grilli, M.L. (2020). Metal Oxides, ENEA-Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Energy Technologies Department, Casaccia Research Centre, Via Anguillarese 301, 00123 Rome, Italy.
- [46] Ródenas, M.L.L., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano A. , (2004). About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, Vol.42 (7), 1371-1375.
- [47] MoshoodAbioye, A., NasirAni, F., (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review, Vol. 52, 1282-1293.
- [48] Biswal, M., Banerjee, A., Deoab, M., Ogale, S., (2013). From dead leaves to high energy density supercapacitors, Energy&Environmental Science.
- [49] Gao, Y., Zhang, W., Yuea, Q., Gao, B., Sun, Y., Kong, J., Zhaoa, P., (2014). Simple synthesis of hierarchical porous carbon from *Enteromorpha prolifera* by a self-template method for supercapacitor electrodes, Vol.270, 403-410.
- [50] Zhang, Y., Liu, X., Wang, S., Li, L., Dou, S., (2017). Bio-Nanotechnology in High-Performance Supercapacitors, 7, 1700592.
- [51] Ying, X., Chong, C., Zhong, C., Zhang, J., Xiea, D.H., (2013). Synthesis and capacitive performance of nitrogen doped porous carbons derived from sodium carboxymethyl starch, Vol.246, 201-209.
- [52] Titirici, M.M., White, R.J., Falcoa, C., Sevilla, M., (2012). Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, (5), 6796-6822.
- [53] Zhang, X., He, W., Yue, Y., Wang, R., Shen, J., Liu, S., Ma, J., Li, M., Xu, F., (2012). Bio-synthesis participated mechanism of mesoporous LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite microspheres for lithium ion battery, *J. Mater. Chem.*, 22, 19948-19956.
- [54] Liu, Q., Li, X., Wu, Y., Qing, M., Tan, G., Xiao, D., (2019). Pine pollen derived porous carbon with efficient capacitive deionization performance,

360-371.

- [55] Wang, S., Li, W., Xin, L., Wu, M., Sun, W., Lou, X., (2017). Pollen-inspired synthesis of porous and hollow NiO elliptical microstructures assembled from nanosheets for high-performance electrochemical energy storage, *Chemical Engineering Journal*, 546-553.
- [56] Atalay, F.E., Kaya, H., Asma, D., Bingöl, A., (2016). Helical microtubules of nanostructured cobalt oxide for electrochemical energy storage applications, 1099-1103.
- [57] Han, X., Jiang, H., Zhou, Y., Hong, W., Zhou, Y., Gao, P., Ding, R., Liu, E., (2018). A high performance nitrogen-doped porous activated carbon for supercapacitor derived from pueraria, *Vol. 744*, 544–551.
- [58] Li, Z., Lv, W., Zhang, C., Li, B., Kang, F., Yang, Q.H., (2015). A sheet-like porous carbon for high-rate supercapacitors produced by the carbonization of an eggplant, *Vol.92*, 11-14.
- [59] Gao, Z., Song, N., Li, X., Mater, J., (2015). Microstructural design of hybrid CoO@ NiO and graphene nano-architectures for flexible high performance supercapacitors- *Chem. A*, 3, 14833.
- [60] Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J., (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors- *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7484.
- [61] Zhang, W., Lin, N., Liu, D., Xua, J., Sha, J., Yin, J., Tan, X., Yang, H., Lu, H., Lin, H., (2017). Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications, *Vol.128*, 618-625,
- [62] Zhang, L., Zhang, F., Yang, X., Leng, K., Huang, Y., and Chen, Y., (2013). High-Performance Supercapacitor Electrode Materials Prepared from Various Pollens, *No. 8*, 1342–1347.
- [63] Li, H., Wang, B., He, X., Xiao, J., Zhang, H., Liu, Q., Liu, J., Wang, J., Liuc, L., and Wang, P., (2015). Composite of hierarchical interpenetrating 3D hollow carbon skeleton from lotus pollen and hexagonal MnO<sub>2</sub> nanosheets for

high-performance supercapacitors, 9754–9762.

- [64] Liu, Q., Li, X., Wu, Y., Qing, M., Tan, G., Xiao, D., (2019). Pine pollen derived porous carbon with efficient capacitive deionization performance, 360-371.
- [65] Wang, S., Li, W., Xin, L., Wu, M., Sun, W., Lou, X., (2017). Pollen-inspired synthesis of porous and hollow NiO elliptical microstructures assembled from nanosheets for high-performance electrochemical energy storage, *Chemical Engineering Journal*, 546-553..
- [66] Lu, C., Huang, Y.H., Wu, Y.J., Li, J., Cheng, J.P., (2018). Camellia pollen-derived carbon for supercapacitor electrode material, vol. 394, 9-16.
- [67] Liu, S., Liang, Y., Zhou, W., Hu, W., Dong, H., Zheng, M., Hu, H., Lei, B., Xiao, Y., Liu, Y., (2018). Large-scale synthesis of porous carbon: Via one-step CuCl<sub>2</sub> activation of rape pollen for high-performance supercapacitors, Vol. 6, no. 25, 12046–12055.
- [68] Long, C., Xiao, Y., Zheng, M., Hu, H., Dong, H., Lei, B., Zhang, H., Zhuang, J., Liu, Y., (2016). Synthesis of hybrid Ni-Co oxide @ 3D carbon skeleton derived from pollen grains for advanced supercapacitors, Vol.210, 695-703.
- [69] Choi, S.W., Tang, J., Pol, V.G., Lee, K.B., (2019). Pollen-derived porous carbon by KOH activation: Effect of physicochemical structure on CO<sub>2</sub> adsorption, Vol. 29, 146–155.
- [70] Wang, S., Li, W., Xin, L., Wu, M., Sun, W., Lou, X., (2017). Pollen-inspired synthesis of porous and hollow NiO elliptical microstructures assembled from nanosheets for high-performance electrochemical energy storage, Vol. 321, 546–553.
- [71] Li, J., Gao, Y., Han, K., Qi, J., Li, M., Teng, Z., (2019). High performance hierarchical porous carbon derived from distinctive plant tissue for supercapacitor, 9, 17270.
- [72] Qu, W.H., Xu, Y.Y., Lu, A.H., Zhang, X.Q., Li, W.C., (2015). Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for

- supercapacitor electrodes, Vol.189, 285-291.
- [73] Ma, G., Yang, Q., Sun, K., Peng, H., Ran, F., Zhao, X., Lei, Z., (2015). Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor, Vol.197, 137-142.
- [74] Wei, L., Sevilla, M., Fuertes, A.B., Mokaya, R., Yushin, G., (2011). Hydrothermal Carbonization of Abundant Renewable Natural Organic Chemicals for High-Performance Supercapacitor Electrodes, Vol.1(3), 356-361.
- [75] Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I., (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam Vol. 115, 64-73.
- [76] Zhang, W., Lin, N., Liu, D., Xu, J., Sha, J., Yin, J., Tan, X., Yang, H., Lu, H., Lin, H., (2017). Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications, Vol.128, 618-625.
- [77] Wikipedia. Erişim: 22 Şubat 2020, [https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic\\_voltammetry](https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry)
- [78] Blogspot (2013). Erişim 22 Şubat 2020, Cyclic Voltammetry, <http://urrjaa.blogspot.com/2013/08/cyclic-voltammetry-urrjaa-p0110-2013.html>.
- [79] Wikiwand. Erişim: 26 Şubat 2020, <https://www.wikiwand.com/en/Supercapacitor>.
- [80] The Xinjiang Tecnical Institute of Physics&Chemstry Chinese Academy of Sciences (2013). A New Supercapacitor's Electrode Material with High Specific Capacitance and Low Cost Prepared
- [81] Listad, F., Schäfer, D., (2008). The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing, 1555,
- [82] Kötz, R., Hahn, M., Gallay, R., (2006). Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors, Vol.154(2), 550-555
- [83] Buller, S., Karden, E., Kok, D., Doncker, R.W.D., (2002). Modeling the

dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy. Vol.38(6), 1622 – 1626.

- [84] Wikipedia. Erişim: 22 şubat 2020, [https://en.wikipedia.org/wiki/BET\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory)
- [85] Ford, B.J., Joy, D.C., Bradbury, S., (2016). Scanning electron microscope
- [86] Taek (t.y.). Erişim: 22 şubat 2020, <https://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-semben-nasil-calisir.html>
- [87] Hooshmand, T., Abrishamchian, A., Najafi, F., Mohammadi, M., Najafi, H., and Tahriri, M., (2013). Development of sol-gel-derived multi-wall carbon nanotube/hydroxyapatite nanocomposite powders for bone substitution.
- [88] Wikiwand. Erişim: 6 Mart 2020, [wikiwand.com/tr/İyonlaştırıcı\\_olmayan\\_radyasyon](http://wikiwand.com/tr/İyonlaştırıcı_olmayan_radyasyon)
- [89] Wikipedia. Erişim: 6 Mart 2020, [https://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy)
- [90] Takalo, J., Siltanen, S., Lassas, M., Rantala, M., Timonen, J., Kurki, L., (2015). Separating counterfeit and genuine euro banknotes using time-resolved Raman spectroscopy.
- [91] Morga, R., (2011). Micro-Raman spectroscopy of carbonized semifusinite and fusinite, Vol.87 (3–4), 253-267.
- [92] Ivleva, N.P., Niessner, R., Panne, U., (2004). Characterization and discrimination of pollen by Raman microscopy, 261 – 267.
- [93] Metu (t.y.). Erişim: 11 Mart 2020, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/termogravimetrik-analiz-ve-diferansiyel-termal-analiz-sistemi-tgdt>.
- [94] Fang, Q.-R., Makal, T.A., Young, M.D., Zhou, H.-C., (2010). Recent Advances In The Study Of Mesoporous Metal-Organic Frameworks, Vol.31, (5-6).

- [95] Chen, K., Zhang, T., Chen, X., He, Y., Liang, X., (2018). Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China, Vol.45 (3), 412-421.
- [96] Choi, S.W., Tang, J., Pol, V.G., Lee, K.B., (2019). Pollen-derived porous carbon by KOH activation: Effect of physicochemical structure on CO<sub>2</sub> adsorption, Vol.29, 146-155.
- [97] Feng, Y., Cao, M., Yang, L., Zhang, X.-F., Wang, Y., Yu, D., Gu, X., Yao, J., (2018). Bilayer N-doped carbon derived from furfuryl alcohol-wrapped melamine sponge as high-performance supercapacitor, 633-637



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Yıldız EMRE ŞENGÜL

### ÖĞRENİM DURUMU:

**Lisans** : 2008, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

**Yüksek Lisans** : 2021, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Katı Hâl Fiziği

### MESLEKİ DENEYİM:

- 2010 yılında Malatya Lider İlfen Lisesi' nde Fizik Öğretmeni olarak çalıştım.
- 2012 yılından beri Türkiye İş Kurumu' nda İş ve Meslek Danışmanı olarak çalışıyor.

### PROJE DENEYİMİ:

| PROJE ADI  | KURUM   | TARİH                 | GÖREV       | PROJE TÜRÜ | ARDEB NO      |
|--|---------|-----------------------|-------------|------------|---------------|
| Farklı Bitki Sporopolenlerinin Kullanılması ile Elde Edilecek Poroz Nanoyapılı Metal Oksit/Hidroksit Malzemelerinin Elektrokimyasal Kapasitans ve Fotokatalitik Özelliklerinin Araştırılması | TÜBİTAK | 11.11.2019-31.03.2021 | Bursiyer    | Ulusal     | 218M267       |
| Polen İçerikli Nanoyapılı Malzeme Üretimi ve Süperkapasitör Elektrot Tasarımı  | BAP     | 25.11.2019<br>-       | Araştırmacı | Ulusal     | FYL-2019-1710 |

### ULUSLARARASI KONFERANSLAR

- NanoTR IV Nano Science and Nano Technology Conference, 9-13 June 2008, İstanbul, Turkey.

- TFD25 Çok Katmanlı CoNiFe/Cu Nanotellerin Eldesi, 25-29 August, Bodrum, Turkey.
- 4<sup>th</sup> International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), 9-11 October 2019, Marmaris, Turkey.
- The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), 22-24 September 2020, Malatya, Turkey.

#### ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

- **Atalay, E. F., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Bas, H. H. & Culum, A. A. (2020).** *Juglans* Sporopollenin for High-Performance Supercapacitor Electrode Design, *ACS Omega*, 5 (32) , 20417–20427.

#### ULUSLARARASI BİLDİRİLER

- **Kaya, H., Atalay, F.E., Emre, Y., Yağmur, V., Atalay, S., (2008, Ağustos).** Çok Katmanlı CoNiFe/Cu Nanotellerin Eldesi (TFD25).
- **Atalay, F.E., Kaya, H., Tari, S., Emre, Y., Yağmur, V., (2008, June).** Electrochemical Deposition of Magnetic CoNiFe Nanotubes (Nano Tr4).
- **Emre, Y., Bingol, A., Culum, A. A., Kaya, H., Yigit, E., Bas, H. H. & Atalay, E. F. (2019, October).** Pine Pollen Based Porous Carbon Synthesis For Supercapacitors Applications, 4<sup>th</sup> International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.23), (Poster Presentation).
- **Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Saatcioglu, G., Bas, H. H. & Atalay, E. F. (2019, October).** *Juglans* Sporopollenin-Based Supercapacitor Electrode and Electrochemical Capacitive Properties, 4<sup>th</sup> International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.27), (Oral Presentation).
- **Bas, H. H., Emre, Y., Kaya, H., Sener, M. & Atalay, E. F. (2019, October).** Fabrication Of Graphene/Ni Foam For Supercapacitor Electrodes, 4<sup>th</sup> International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.24), (Poster Presentation).

- **Emre, Y., Kaya, H., Culum, A. A., Bingol, A., Bas, H. H., Gokturk, G. & Atalay, E. (2020, September).** Pine Pollen Based Porous Carbon Production by CuCl<sub>2</sub> Activation, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.21), (Oral Presentation).
- **Gokturk, G., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Bas, H. H. & Atalay, E.F. (2020, September).** Cobalt Oxide Coated Different Plant based Microcapsules for Supercapacitor Application, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.12), (Poster Presentation).
- **Bas, H. H., Kaya, H., Sener, M. & Atalay, E. F. (2020, September).** Electrochemically Formed Graphene Network for Supercapacitor, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.22), (Oral Presentation).
- **Culum, A. A., Atalay, E. F., Bas, H. H., Bingol, A., Emre, Y. & Yigit, E. (2020, September).** Sporopollenin Exine Capsules: Unique Structure and Function Protecting Bio-Materials for Drug Delivery, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.31), (Oral Presentation).

#### **ALINAN ÖDÜLLER, SERTİFİKALAR VE BELGELER**

- **Bas, H. H., Emre, Y., Kaya, H., Sener, M. & Atalay, E. F. (2019, October).** Fabrication Of Graphene/Ni Foam For Supercapacitor Electrodes, 4<sup>th</sup> International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2019), (pp.24), **3st Certificate of Best Poster Presentation.**
- **Gokturk, G., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Bas, H. H. & Atalay, E.F. (2020, September).** Cobalt Oxide Coated Different Plant based Microcapsules for Supercapacitor Application, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.12), **The Best 1st Poster Award.**
- 136870 nolu ve 21.01.2015 tarihli T. C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü **İş Güvenliği Uzmanlığı Belgesi (C Sınıfı).**

- YB0004/11UY0017-6/01/1175 nolu Mesleki Yeterlilik Kuruluşu **İş ve Meslek Danışmanlığı Belgesi**

