T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROLİZ YAKIT YAĞINDAN KARBON ESASLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Ersin YILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Programı

Danışman
Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Eş Danışman
Doç. Dr. Gamzenur ÖZSİN

Temmuz, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROLİZ YAKIT YAĞINDAN KARBON ESASLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Ersin YILDIZ tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin GENÇTEN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Doç. Dr. Gamzenur ÖZSİN Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nilüfer DUYGULU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Melih Beşir ARVAS, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Piroliz Yakıt Yağından Karbon Esaslı Malzemelerin Üretilmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ersin YILDIZ

İmza



Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi, deneyim ve rehberlikleriyle bana yol gösteren değerli danışmanlarım Sn. Prof. Dr. Metin Gençten ve Sn. Doç. Dr. Gamzenur Özsin'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince teknik destekleri ve pozitif enerjileriyle yanımda olan Sn. Dr. Sezgin Yaşa'ya teşekkür ederim.

Sevgili eşim Harika Yıldız'a, tüm süreçteki sınırsız desteği, sabrı ve inancı için minnet doluyum. Motivasyon kaynağım olduğun, her zorlukta bana güç verdiğin için sana ithaf ediyorum bu çalışmayı. Biricik kızım Cahide Yıldız'a ise, varlığınla hayatıma kattığı neşe ve çalışma azmimdeki ilham için teşekkür borçluyum.

Son olarak çalışmam boyunca desteğini ve bana olan güvenlerini asla esirgemeyen tüm dostlarıma ve İleri Malzeme Teknolojileri Laboratuvarı'nda (ENDEP-LAB) çalışan Gençten Research Group ekibine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ersin YILDIZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 18
1.1 Literatür Özeti 18
1.2 Tezin Amacı 22
1.3 Hipotez 22
2 ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ 24
2.1 Kapasitörler 26
2.2 Piller 27
2.3 Süperkapasitörler 30
2.3.1 Süperkapasitörlerin Tarihçesi 30
2.3.2 Süperkapasitörlerin Çalışma Mekanizması 32
3 SÜPERKAPASİTÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI 34
3.1 Yapısına Göre Süperkapasitörler 34
3.1.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDCL) 35
3.1.2 Psödokapasitörler 37
3.1.3 Hibrit Süperkapasitörler 39
3.2 Elektrot Malzemesine Göre Süperkapasitörler 40
3.2.1 Metal-Oksit Esaslı 40
3.2.2 İletken Polimer Esaslı 43
3.2.3 Kompozitler 46
3.2.4 Karbon Esaslı 47
3.3 Elektrolit Malzemesine Göre Süperkapasitörler 60
3.3.1 Sulu Elektrolit İçeren Süperkapasitörler 60

3.3.2 Organik Elektrolit İçeren Süperkapasitörler 61
3.3.3 İyonik Sıvı Elektrolit İçeren Süperkapasitörler 61
4 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 63
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 72
5.1 Deneylerde Kullanılan Hammadde, Kimyasal ve Cihazlar....72
5.2 Karakterizasyonda Kullanılan Ekipmanlar....72
5.2.1 Raman Spektroskopisi 73
5.2.2 FT-IR Spektroskopisi 74
5.2.3 XPS Spektroskopisi 75
5.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 76
5.2.5 BET Analiz Cihazı 76
5.3 Elektrokimyasal Testler ve Cihazlar....77
6 SONUÇ 78
6.1 Hammadde Hazırlama İşlemi....78
6.2 PFO- Esaslı Karbonların Karakterizasyonu....81
6.2.1 Raman Sonuçları 81
6.2.2 FT-IR Spektroskopisi Sonuçları 83
6.2.2 XPS Sonuçları 85
6.2.3 SEM Sonuçları 87
6.2.4 BET Analizi Sonuçları 88
6.3 Elektrokimyasal Test Sonuçları....90
6.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) 90
6.3.2 Şarj-Deşarj Testleri 95
6.3.3 EIS Testleri 99
6.4 Genel Değerlendirme....100
KAYNAKÇA 104
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 123

SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
εr	Bağıl Geçirgenlik Katsayısı
Δt	Deşarj Süresi
ε	Elektrolit Dielektrik Sabiti
E	Enerji Yoğunluğu
P	Güç Yoğunluğu
μ	Mikro
ΔV	Potansiyel Aralığı
°C	Santigrad Derece
ε_0	Serbest Uzay Geçirgenlik Katsayısı
W	Watt
~	Yaklaşık Değer
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

A	Alan
AC	Aktif Karbon
ACF	Aktif Karbon Fiber
ACFP	Aktif Karbon Fiber Kağıt
ACM	Aktif Karbon Monolit
ASSC	Asimetrik Süperkapasitörler
ATR	Zayıflatılmış Tam Yansıma
BET	Brunauer–Emmett–Teller
C	Kapasitans
CDs	Karbon Noktacıklar
cm	Santimetre
CNTs	Karbon Nanotüpler
Cs	Özgül Kapasitans
CTP	Kömür Katranı
CV	Döngüsel Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
D	Mesafe
Da	Dalton
EDLC	Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
F	Farad
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
g	Gram
GCD	Galvanostatic Şarj-Deşarj
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GO	Grafen Oksit
Gr-CNF	Grafen Karbon Nanofiber
GYD	Grafdiyin

HFO	Ağır Fuel Oil
HPCF	Yüksek Performanslı Karbon Fiber
Hz	Hertz
IR	Kızılötesi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LDHs	Katmanlı Çift Hidroksitler
M	Molar
mA	Miliamper
mF	Milifarad
mV	Milivolt
nm	Nanometre
MWCNT	Çok Duvarlı Nanotüpler
NEC	Nippon Electrical Corporation
NMP	N-metil-2-pirolidon
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
PAN	Poliakrilonitril
PANİ	Polianilin
PAS	Fotoakustik Spektroskopi
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEGDGE	Polietilen Glikol Diglisidil Eter
PET	Polietilen Tereftalat
PFO	Pirolize Fuel Oil
PRI	Pinnacle Research Institute
PSS	Polistiren Sülfonik Asit
PTh	Politiofen
PVDC	Poliviniliden Klorür
PVDF	Poliviniliden Florür
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
s	Saniye
SD	Kömür Talaşı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	Tek Duvarlı Nanotüpler
TOF-MS	Uçuş Süresi Kütle Spektrometresi
TPa	Terapascal
TS	Transmisyon Spektroskopisi

V	Gerilim
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Enerji Depolama Sistemlerinin Ragone Grafiği Üzerinde Karşılaştırılması **20**

Şekil 2.1 Enerji Tüketimine Bağlı Olarak Enerji Depolama Sistemlerinin İdeal Kullanımı **24**

Şekil 2.2 Kapasitörlerin Yapısı **27**

Şekil 2.3. Pillerin Yapısı **29**

Şekil 2.4 Elektrot- Elektrolit İyon Etkileşimi **33**

Şekil 3.1 Süperkapasitör çeşitlerinin karşılaştırılması **34**

Şekil 3.2 Helmholtz Modeli (b) Gouy-Chapman Modeli (c) Stern Modeli (d) Grahame Modeli **36**

Şekil 3.3 Psödokapasitör tepkime çeşitleri: (a) Alt-potansiyel Biriktirme (b) Redoks Psödokapasitans (c) İnterkalasyon Psödokapasitans **38**

Şekil 3.4 Şarj Kapasiteleri a) Karbon Bazlı b) İletken Polimer Bazlı **44**

Şekil 3.5 Nanoboyuttaki karbonların gösterimi **51**

Şekil 3.6 Buharla Parçalama İşlemi ve PFO Üretimi **59**

Şekil 6.1 Elektrot malzemesi üretim şeması (Brominasyon/dehidrobrominasyon ve karbonizasyon) **79**

Şekil 6.2 Süperkapasitör Hazırlama Aşamaları **80**

Şekil 6.3 Numunelerin Raman Spektrumları **83**

Şekil 6.4 FT-IR spectrumları (a) PFOBr10-N_2, (b) PFOBr10-N_2-CO_2, and (c) PFOBr20-N_2-CO_2 ..... **84**

Şekil 6.5 C 1s XPS spektrumları (a) PFOBr10-N2 (b) PFOBr20-N2-CO2 (c) PFOBr10-N2-CO2 ..... **86**

Şekil 6.6 SEM Mikrografları (a) PFOBr10-N2 (1000×), (b) PFOBr10-N2 (5000×), (c) PFOBr20-N2-CO2 (1000×), (d) PFOBr20-N2-CO2 (5000×), (e) PFOBr10-N2-CO2 (1000×), ve (f) PFOBr10-N2-CO2 (5000×) **88**

Şekil 6.7 Farklı Gerilim Aralıklarında Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar (a) PFOBr10-N2-eKOH, (b) PFOBr10-N2- eH2SO4, (c) PFOBr10-N2-CO2+eKOH, (d) PFOBr10-N2-CO2+eH2SO4, (e) PFOBr20-N2-CO2+eKOH (f) PFOBr20-N2-CO2+eH2SO4 ..... **91**

Şekil 6.8 Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar (a) PFOBr10-N2-eKOH (b) PFOBr10-N2- eH2SO4 (c) PFOBr10-N2-CO2+eKOH (d) PFOBr10-N2-CO2+eH2SO4 (e) PFOBr20-N2-CO2+eKOH, and (f) PFOBr20-N2-CO2+eH2SO4 ..... **92**

Şekil 6.9 Farklı Akımlarda Elde Edilen Şarj-Deşarj Eğrileri (a) PFOBr10-N2-CO2+eH2SO4, (b) PFOBr10-N2-CO2+eKOH, (c) PFOBr10-N2-

eH2SO4, (d) PFOBr10-N2-eKOH, (e) PFOBr20-N2-CO2+eH2SO4, and (f) PFOBr20-N2-CO2+eKOH **.....96**

Şekil 6.10 Kapasitans Tutma Oranı (a) PFOBr20-N2-CO2+eH2SO4, (b) PFOBr20-N2-CO2+eKOH, (c) PFOBr10-N2-eH2SO4, (d) PFOBr10-N2-eKOH, (e) PFOBr10-N2-CO2+eH2SO4, ve (f) PFOBr10-N2-CO2+eKOH **....98**

Şekil 6.11 EIS Eğrileri (a) PFOBr10-N2-CO2+eH2SO4, (b) PFOBr10-N2-CO2+eKOH, (c) PFOBr10-N2-eH2SO4, (d) PFOBr10-N2-eKOH, (e) PFOBr20-N2-CO2+eH2SO4, and (f) PFOBr20-N2-CO2+eKOH**.....99**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Süperkapasitörler ve Uyumlu oldukları Elektrot Çeşitleri **.....40**

Tablo 3.2 Üçlü Kompozitlerin Süperkapasitörlerde Uygulama Örnekleri**.....47**

Tablo 3.3 Karbon Malzemelerin Elektrokimyasal Değerleri **.....52**

Tablo 6.1 Çalışmada Kullanılan Elektrot ve Süperkapasitörlerin Kodlanması**….81**

Tablo 6.2 PFO Numunelerinin BET Sonuçları**.....89**

Tablo 6.3 Süperkapasitörlerin Alansal Kapasitansı, Enerji Yoğunluğu ve Güç Yoğunluğu Sonuçları**.....95**

Tablo 6.4 EIS Spektrumlarının Sonuçlarına Ait Devre Elemanları Değerleri**....100**

Tablo 6.5 Literatürdeki Farklı Çalışmalar ile Bulguların Kıyaslanması**.....103**

ÖZET

Piroliz Yakıt Yağından Karbon Esaslı Malzemelerin Üretilmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi

Ersin YILDIZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Gamzenur ÖZSİN

Pillerin icadından bu yana enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yürütülmüş; günümüzde ise enerji verimliliği ve güç-enerji dengesi açısından süperkapasitörler öne çıkan teknolojiler arasında yerini almıştır. Bu doğrultuda, süperkapasitörlerin daha düşük maliyetli ve yüksek verimli hale getirilmesi amacıyla karbon bazlı çeşitli elektrot malzemeleri üzerine odaklanan araştırmalar yapılmıştır. Yapmış olduğumuz çalışmada da aromatik hidrokarbonca zengin bir petrol atık ürünü olan PFO (Pirolize Fuel Oil) kullanılmıştır. Kullanılan PFO tozları bromlama/debromlama, azot ortamında karbonizasyon ve CO_2 aktivasyonu gibi farklı proseslere sahiptirler. Bu tozların kimyasal karakterizasyonu yapıldıktan sonra PFO'lardan üretilen elektrotlar ile H_2SO_4 ve KOH elektrolitleri kullanılarak düğme tipi süperkapasitörler üretilmiştir. Süperkapasitörler CV (Döngüsel Voltametri), GCD (Galvanostatic Şarj-Deşarj), EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) ve uzun döngü elektrokimyasal testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre en iyi alansal kapasitans %20

bromlama ve CO_2 aktivasyonuna sahip elektrot ile H_2SO_4 elektroliti kullanılarak üretilen süperkapasitörde elde edilmiştir. 10 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında 83 $mF \cdot cm^{-2}$, 0,5 $mA \cdot cm^{-2}$ akım yoğunluğunda ise 133,5 $mF \cdot cm^{-2}$ kapasitans değerlerine ulaşılmıştır. Bununla birlikte uzun döngü performanslarının belirlenmesi için 2 $mA \cdot cm^{-2}$ akım yoğunluğunda 5000 döngü şarj-deşarj uygulanmıştır. En yüksek enerji yoğunluğu olarak 47,4 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$, en yüksek güç yoğunluğu olarak da 1483,3 $\mu W \cdot cm^{-2}$ değerlerine ulaşılmıştır. 5000 döngü sonunda ilk döngüye göre herhangi bir kapasitans kaybı yaşanmadığı görülmüştür. Elde edilen yüksek kapasitans değerleri ve kapasitans korunumu dikkate alındığında, atık petrol yan ürünlerinin süperkapasitörlerde enerji depolama sistemi olarak değerlendirilebileceği ve bu bulguların gelecekteki araştırmalar için yol gösterici olabileceği anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, elektrot, karbon, pirolize fuel oil, enerji

ABSTRACT

Production of Carbon-Based Materials From Pyrolysis Fuel Oil and Investigation of Supercapacitor Application

Ersin YILDIZ

Department of Metallurgical and Materials Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin GENÇTEN
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gamzenur ÖZSİN

Since the invention of batteries, numerous studies have been conducted to improve energy storage systems; today, supercapacitors have emerged as a prominent technology due to their advantages in energy efficiency and power-energy balance. In this context, research has focused on various carbon-based electrode materials to enhance the cost-effectiveness and performance of supercapacitors. In our study, pyrolysis fuel oil (PFO), an aromatic hydrocarbon-rich petroleum by-product, was utilized. The PFO powders used underwent different processes such as bromination/debromination, carbonization under nitrogen atmosphere, and CO_2 activation. After chemical characterization of these powders, electrodes fabricated from PFO were employed to produce button-type supercapacitors using H_2SO_4 and KOH electrolytes. The supercapacitors were subjected to electrochemical tests including cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and long-term cycling.

According to the results, the highest areal capacitance was achieved with electrodes possessing 20% bromination and CO_2 activation, combined with H_2SO_4 electrolyte. Capacitance values reached 83 $mF \cdot cm^{-2}$ at a scan rate of 10 $mV \cdot s^{-1}$ and 133,5 $mF \cdot cm^{-2}$ at a current density of 0,5 $mA \cdot cm^{-2}$. Additionally, to evaluate long-term

cycling performance, 5000 charge-discharge cycles were performed at 2 $mA \cdot cm^{-2}$. The maximum energy density attained was 47,4 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$, and the maximum power density was 1483,3 $\mu W \cdot cm^{-2}$. No capacitance loss was observed after 5000 cycles compared to the initial cycle.

Considering the high capacitance values and capacitance retention, it is evident that petroleum waste by-products can be effectively utilized as energy storage materials in supercapacitors, and these findings may provide guidance for future research in this field.

Key Words: Supercapacitor, electrode, carbon, pyrolysis fuel oil, energy

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Her geçen gün artan önemiyle enerji, tüm dünyanın peşinden koştuğu ve hayati bir değer kazanan bir meta haline gelmektedir. Üretimden ulaşıma, ısınmadan günlük hayatın birçok alanına kadar vazgeçilmez bir unsur olan enerji, çoğunlukla geleneksel enerji kaynakları arasında yer alan fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Ancak, dünya nüfusunun hızla artması ve teknolojik gelişmelerin enerjiye olan talebi sürekli artırması, sınırlı rezervlere sahip olan fosil yakıtların tüketim miktarını da ciddi şekilde yükseltmektedir.

Fosil yakıtların üretiminde zaman zaman dalgalanmalar yaşansa da bu kaynakların yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla genelliklede sabit bir üretim kapasitesine sahip oldukları söylenebilir. Bununla birlikte, küresel enerji talebinin büyük ölçüde fosil yakıt arzına bağlı olması, savaşlar, ekonomik krizler veya petrol üreticisi ülkelerin politikaları gibi faktörlerin etkisiyle fiyatlarda meydana gelen büyük dalgalanmalaraın yaşanmasına yol açmakta ve bu durum, özellikle tüketiciler açısından çeşitli zorluklar doğurmaktadır. Fosil enerji kaynakları, sınırlı olmasının yanı sıra çevre kirliliğine de neden olmaktadır. Fosil yakıtların tüketimi ile atmosfere karbon oksitler (CO_x), kükürt oksitler (SO_x), azot oksitler (NO_x) ve metan (CH_4) gibi zararlı gazların salınımı gerçekleşmektedir. Bu durum; asit yağmurlarının oluşmasına, ozon tabakasının zarar görmesine ve sera gazı etkisiyle küresel ısınma ve iklim değişikliğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır [1].

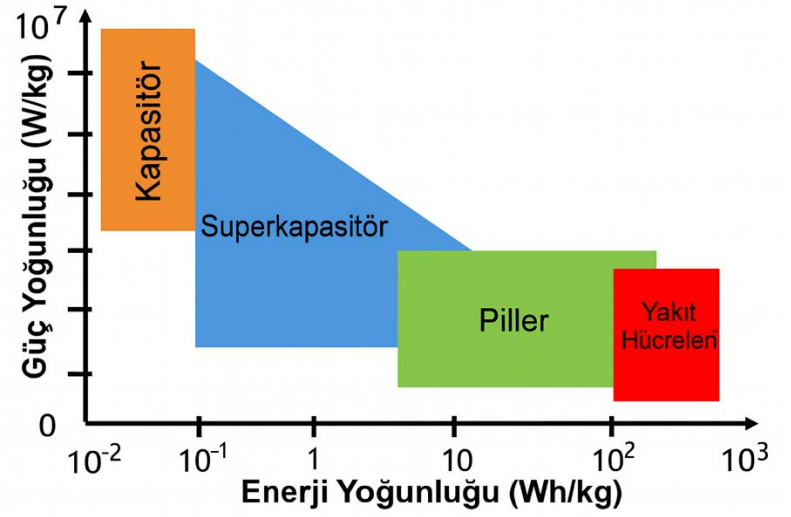
Enerji talebini sürdürülebilir şekilde karşılamak için endüstride karbon içermeyen kaynakların benimsenmesi gerekmekte olup, yenilenebilir enerji bu alanda uygulanabilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [2], [3].

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş, rüzgâr, su gibi enerji kaynaklarının zamana bağlı olarak değişkenlik göstermesi nedeniyle bu enerjilerin depolanması zorunlu hale gelmiştir. Enerji arzı ve talebi arasındaki bu farklılığın giderilmesi

ancak enerji depolama sistemlerinin daha güvenilir ve sürdürülebilir olması ile sağlanacaktır [4]. Bu doğrultuda son yıllarda enerji depolama sistemleri üzerine birçok çalışma yürütülmektedir. Küresel ısınma, artan enerji talebi ve fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneceği öngörüldüğünden yenilenebilir enerji ve enerji depolama sistemlerinin önemi de giderek artmaktadır.

Enerji depolama sistemleri hem çevresel hem de ucuz bir enerji arzı sağlamaktadır [5]. Enerji depolama sistemleri temelde mekanik, termal, elektriksel, kimyasal ve elektrokimyasal depolama sistemleri olarak sınıflandırılabilir. Elektrokimyasal depolama sistemleri, günümüzde hemen her evde bulunan dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve benzeri taşınabilir elektronik cihazların yanı sıra elektrikli araçlarda da yaygın bir şekilde kullanılmakta ve insanoğlunun hayatını önemli ölçüde kolaylaştırmaktadır.

Elektrokimyasal sistemler, farklı enerji ve güç yoğunluklarına göre kapasitörler, piller ve süperkapasitörler (ya da diğer bir adıyla elektrokimyasal kapasitörler) olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır ve her bir grubun çalışma prensibi birbirinden farklılık göstermektedir. Geleneksel kapasitörlerde enerji, elektriksel yüklerin statik depolanması yoluyla biriktirilirken, pillerde enerji, yapılarında bulunan kimyasal bileşiklerin tepkimeye girmesiyle ortaya çıkan elektrik enerjisi şeklinde depolanır. Bu özellikleriyle piller, düşük güç yoğunluğu ve yüksek enerji yoğunluğu sunarken; kapasitörler ise yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Bu iki sistemin arasında yer alan ve her iki grubun özelliklerini birleştiren süperkapasitörler, enerji depolama teknolojilerinde önemli bir boşluğu doldurmaktadır. Bu bağlamda, enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması amacıyla kullanılan Ragone grafiği (Şekil 1.1), üç farklı depolama sistemini bir arada değerlendirme imkânı sunmakta ve her bir sistemin avantajlarını ve sınırlamalarını görselleştirerek mühendislik uygulamalarında kritik bir rehber rolü oynamaktadır.



Şekil 1.1 Enerji Depolama Sistemlerinin Ragone Grafiği Üzerinde Karşılaştırılması [6]

Yenilenebilir enerji kaynaklarının değişken yapısı nedeniyle, enerji arz ve talebini dengelemek için daha önce bataryalar kullanılırken, bataryaların düşük enerji yoğunluğu nedeniyle hızlı şarj ve deşarj gerektiren uygulamalarda kullanımları sınırlı kalmaktadır [7][8][9]. Buna karşılık, yüksek enerji yoğunluğu ve yenilenebilir enerji tüketimindeki çeşitli uygulamaları ile süperkapasitörler enerji depolama araştırmalarında önemli bir ilgi odağı haline gelmiştir [10][11][12][13].

Yeni nesil süperkapasitörlerin geliştirilmesi ve uygulama alanlarının genişletilmesi için uygun elektrokimyasal performansa sahip yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir; çünkü elektrot özellikleri ve üretim yöntemleri cihaz performansını önemli ölçüde etkilemektedir[14][15][16][17].

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri, yüksek yüzey alanı, belirli gözeneklilik, yüksek elektrik iletkenliği ile kimyasal, elektrokimyasal, mekanik ve termal kararlılık gibi özelliklere sahip olmalı ve maliyet açısından da uygun olmalıdır[18][19]. Elektrot malzemelerinin süperkapasitör performansını belirlemedeki kritik rolü göz önüne alındığında, gelişmiş ve ekonomik elektrot malzemelerinin geliştirilmesi öncelikli hedefler arasında yer almaktadır [20]. Karbon malzemeler, uygun maliyetli öncüllerden kolayca hazırlanabilmeleri, morfolojilerinin ayarlanabilirliği ve istenen elektrokimyasal özellikleri nedeniyle süperkapasitör elektrotları için cazip bir seçenek olarak öne çıkmıştır [21][22][23].

Karbon esaslı malzemeler, kararlı yapıları, yüksek elektrik iletkenlikleri ve mekanik dayanıklılıkları sayesinde elektrot üretiminde önemli bir yere sahiptir. Bu malzemeler, geniş yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenekli yapılarıyla enerji depolama kapasitesini artırarak süperkapasitörlerin daha verimli çalışmasını sağlamaktadır. Ayrıca, karbon bazlı malzemelerin düşük maliyetli ve çevre dostu olması, bu malzemeleri hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir seçenek haline getirmektedir. Bu özellikler, süperkapasitörlerin enerji depolama sistemlerinde daha yaygın bir kullanım alanı bulmasına ve gelecekteki enerji ihtiyaçlarını karşılamada önemli bir rol üstlenmesine olanak tanımaktadır [24]. Ayrıca karbon bazlı malzemeler düşük direnç ve iyi elektrokimyasal özelliklere sahip oldukları için elektrot-elektrolit ara yüzeyinde yüksek elektrik enerjisi depolanmasına katkıda bulunur [18][19][20][21][22].

Karbon üretimi için ilk akla gelen hammamadde petrol ve kömür gibi doğada bol miktarda bulunan kaynaklardır. Bu çalışmada kullanması planlanan pirolize fuel oil (PFO) bir atık malzeme olması sebebiyle enerji depolama sistemlerinde değerlendirilebilmesi ve yüksek elementel karbon içeriğine sahip olması sebebiyle araştırılmanın odak noktası olmuştur. Birleşmiş Milletler verilerine göre, PFO, dünya ham petrol rafinaj ürünlerinin %9,2'sini oluşturan ağır yakıt yağının (HFO) bir fraksiyonudur [25][26] ve naftanın buharla parçalama işlemi sonucu elde edilmektedir. PFO'nun gaz-nafta-gaz yağı bileşimlerine göre farklı özellikler taşımasına rağmen, önceki çalışmalar PFO'nun ana bileşenlerinin bisiklik ve trisiklik hidrokarbonlar olduğunu göstermiştir [27][28][29][30]. Ristic ve arkadaşları, PFO'nun uçucu fraksiyonunun %75'ten fazlasının naftalin, alkinafthalenler ve bifenil içerdiğini, böylece nafta ve vakum gaz yağı pirolizinden elde edilen PFO'da aromatik hidrokarbonların yüksek konsantrasyonda bulunduğunu doğrulamıştır [28]. Petrol rafinerilerinde elde edilen büyük miktardaki PFO genellikle düşük maliyetli yakıt olarak kullanılsa da değerli ürünlerin eldesi için çok zor proses koşulları gerektirmekte ve ileri işleme zorlukları yaratmaktadır [31]. Bu nedenle, PFO'nun alternatif kullanımları çoğunlukla koyu petrol reçinesi üretimiyle sınırlıdır [29][32].

Literatürde PFO'nun yüksek aromatik içerik ve düşük safsızlık oranı nedeniyle, zift hammaddesi olarak da ilgi görmektedir [33]. Önceki çalışmalar, PFO

kullanılarak ziftlerin elde edilmesi ve bunların fonksiyonel karbon malzemelerine dönüştürülmesini içermektedir [34][35][36][37]. Son yıllarda, PFO kaynaklı karbonların elektrokimyasal enerji depolamada kullanımını içeren araştırmalar da literatürde ilgi çekmeye başlamıştır. Örneğin, Ha ve arkadaşları PFO'dan boş karbon nanokafesler sentezleyerek bunların K-iyon bataryalarında anot malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermiştir [38]. Benzer şekilde, PFO öncülü kullanılarak karbon kompozitler, heteroatom katkılı karbon yapılar ve nano-hibritler hazırlanmış ve bu malzemeler Li-iyon elektrotları için umut verici bulunmuştur [39][40][41][42]. Kwak ve arkadaşları ise kimyasal aktivasyon süreciyle PFO ve PET karışımından elde edilen aktif karbon elektrotların kullanımıyla elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [43].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, literatürde ilk kez PFO kaynaklı katranlardan geliştirilen karbon esaslı malzemelerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılarak simetrik süperkapasitör üretilmesi ve elde edilen süperkapasitörlerin performansı üzerinde karbon sentezleme koşullarının yanı sıra farklı sulu elektrolitlerin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmanın temel amacı, atık PFO'nun simetrik süperkapasitörlerde kullanımının elektro-kimyasal test sonuçları ışığında uygulanabilirliğini ortaya koymak ve atıkların enerji depolama sistemlerine dönüştürülmesi konusundaki potansiyelini ortaya çıkararak gelecekteki araştırmalara rehberlik etmektir.

1.3 Hipotez

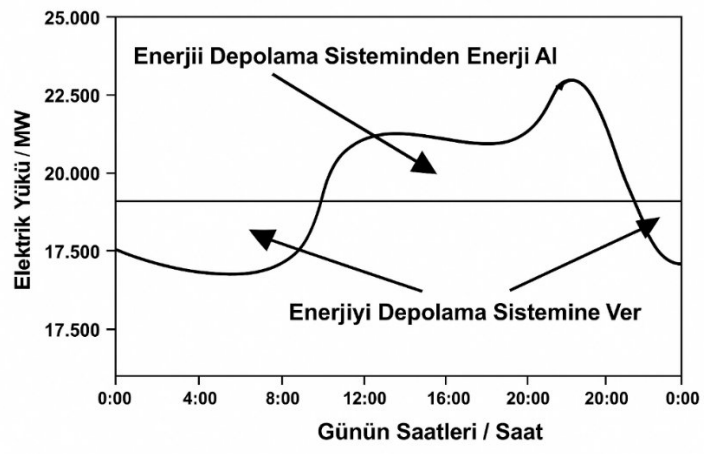
Bu araştırmada, ilk defa piroliz yakıtı yağı (PFO) kaynaklı ziftlerin karbonizasyonu ile elde edilen karbon bazlı malzemelerin, simetrik süperkapasitörlerin elektrot yapısında kullanılması durumunda süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansının iyi bir düzeye ulaşabileceği öngörülmektedir. Karbonizasyon parametreleri olan sıcaklık, süre ve atmosfer koşullarının yanı sıra, CO_2 aktivasyon yönteminin uygulanmasının bu karbon malzemelerin gözenek yapısı, yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik gibi temelkritik özellikleri üzerinde kayda değer etkiler yaratabileceği hipotez edilmektedir. Bu yapıdaki elektrotların, yüksek özgül

kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi performans göstergelerini iyileştirmesi beklenmektedir. Diğer yandan, süperkapasitörlerin çalışma etkinliğini doğrudan etkileyen faktörlerden biri olarak; H_2SO_4, KOH gibi farklı sulu elektrolit çözeltilerinin iyonik iletkenlikleri ve elektrot-elektrolit ara yüzey interaksiyonları nedeniyle cihazın genel elektrokimyasal davranışını etkileyeceği varsayılmaktadır. Sonuç olarak, optimizasyonu yapılmış karbonizasyon ve aktivasyon protokolleri ile elektrolit seçiminin, sürdürülebilir, yüksek performanslı ve maliyet etkin süperkapasitör üretiminde kritik rol oynayacağı öngörülmektedir. Bu sayede, çevre dostu ve ekonomik bir yaklaşımla, yüksek performanslı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi mümkün olacaktır.

Bu hipotezin doğrulanması halinde, piroliz katranlarından elde edilen karbon malzemelerinin süperkapasitör uygulamalarındaki potansiyeli ortaya konmuş olacak ve farklı karbonizasyon ile aktivasyon parametrelerinin, elektrolit seçimlerinin süperkapasitör performansı üzerindeki etkileri detaylı olarak anlaşılacaktır.

2
ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Günümüzde en çok kullanılmakta olan fosil kaynaklı enerji türleri olan kömür, petrol, doğalgaz, biyoyakıtlar gibi geleneksel enerji kaynaklarının depolanması; rafineriler, büyük boru hatları ve, gemi tankerleri aracılığı vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Bununla birlikte, fosil yakıtların sınırlı rezervlere sahip olması ve giderek tükenme tehlikesi, farklı enerji türlerinin üretimine ve kullanımına yönelik çalışmaların önem kazanmasına neden olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretim süreçlerine dahil edilmesi, enerji arzındaki dalgalanmayı artırmış ve arz ile talep arasındaki senkronizasyonun belirgin şekilde değişmesine yol açmıştır. Öte yandan, enerji tüketimi de günlük olarak sabah ve akşam saatlerinde veya mevsimsel olarak büyük dalgalanmalar gösterebilmektedir. Bu dalgalanmaların neden olduğu dengesizliklerin tolere edilebilmesi ve enerji sisteminin istikrarlı bir şekilde işlemesi için enerji depolama sistemlerinin etkin bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Şekil 2.1'de, enerji tüketiminin düşük olduğu dönemlerde üretilen fazla enerjinin depolanarak, tüketimin arttığı dönemlerde kullanılmasına yönelik ideal bir enerji yönetim modeli görselleştirilmiştir. Bu yaklaşım, enerji arz-talep dengesini optimize etmeye ve sistemin verimliliğini artırmaya yönelik önemli bir çözüm sunmaktadır.



Şekil 2.1 Enerji Tüketimine Bağlı Olarak Enerji Depolama Sistemlerinin İdeal Kullanımı [44]

Enerji depolama sistemleri, enerjinin nasıl depolanacağını belirleyen en önemli faktörlerden biri olan kullanım alanına göre farklılık göstermektedir. Örneğin, ısınmada veya içten yanmalı motorlara sahip araçlarda kullanılan fosil yakıtlar için depolama alanları ve mevcut dağıtım şebekesi genellikle yeterli bir altyapı sunmaktadır. Ancak, yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş ve rüzgâr gibi doğası gereği değişken enerji üretimi sağlayan sistemlerde, enerjinin depolanması daha karmaşık bir yapı gerektirmektedir. Bu tür enerji kaynaklarında, elektrik enerjisinin iletim ve dağıtım şebekesine aktarılması sırasında ve şebekeden tüketiciye iletilmesi aşamasında, iki farklı depolama sisteminden faydalanılması zorunlu hale gelmektedir. İlki, enerji üretiminin fazla olduğu dönemlerde bu enerjinin depolanarak ihtiyaç duyulan dönemlerde kullanılmasına yönelik enerji üretim noktasındaki depolama sistemleridir. İkincisi ise, şebekede oluşan talep dalgalanmalarını dengelemek ve tüketiciye kesintisiz enerji sağlamak amacıyla kullanılan şebeke tabanlı depolama sistemleridir. Bu sistemler, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha verimli ve kesintisiz bir şekilde kullanılmasını sağlamanın yanı sıra enerji arz-talep dengesini optimize ederek sürdürülebilir bir enerji altyapısının oluşturulmasına katkıda bulunmaktadır.

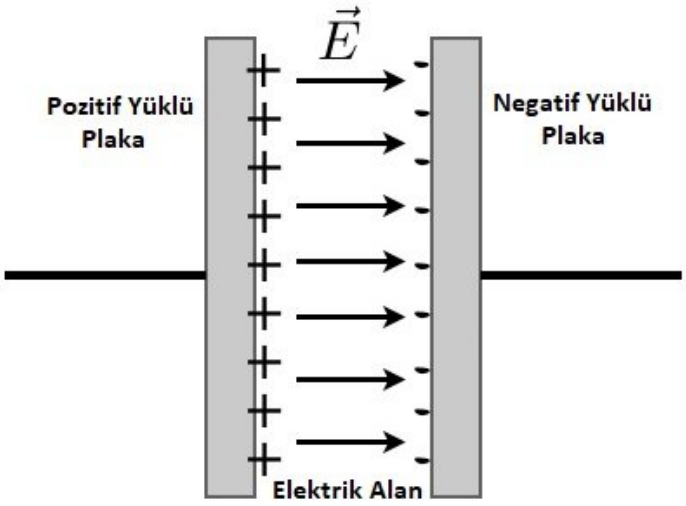
Koohi-Fayegh ve Rosen (2019), enerji depolama türleri, uygulamaları ve son gelişmeler üzerine yaptıkları kapsamlı bir incelemede, enerji depolama sistemlerini çeşitli kategorilere ayırmıştır [45]. Bu sınıflandırmada, enerji depolama sistemleri şu başlıklar altında ele alınmıştır: termal enerji depolama, termokimyasal enerji depolama, basınçlı hava enerji depolama, manyetik enerji depolama, kimyasal enerji depolama, hidrojen enerji depolama, biyolojik enerji depolama ve elektrokimyasal enerji depolama sistemleri. Bu sınıflandırma, enerji depolama teknolojilerinin çeşitliliğini ve her birinin farklı uygulama alanlarında oynadığı rolü daha iyi anlamak açısından önemli bir rehber niteliği taşımaktadır. Ayrıca, farklı enerji türlerinin depolanmasında kullanılan teknolojilerin gelişimi ve bu sistemlerin potansiyel uygulama alanlarına ilişkin kapsamlı bilgiler sunarak, enerji yönetimi ve sürdürülebilirlik çalışmaları için önemli bir kaynak oluşturmaktadır [45].

Enerji depolama sistemleri arasında en yaygın şekilde kullanılanlar, elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Bu sistemler, kullanım alanlarına ve özelliklerine bağlı olarak üç ana gruba ayrılmaktadır: kapasitörler, piller ve

süperkapasitörler. Her bir grup, farklı enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gereksinimlerine uygun olarak tasarlanmış olup, farklı uygulama alanlarında enerji depolama ihtiyaçlarını karşılamak üzere geliştirilmiştir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin bu kadar geniş çapta tercih edilmesinin temel nedeni, yüksek verimlilik, güvenilirlik ve esneklik gibi avantajlar sunmalarıdır. Bu özellikler, söz konusu sistemleri hem taşınabilir elektronik cihazlar hem de enerji şebekeleri gibi çok çeşitli uygulamalarda vazgeçilmez bir çözüm haline getirmektedir.

2.1 Kapasitörler

Süperkapasitörlerin öncüsü olarak kabul edilen geleneksel kapasitörler, ilk kez 1745 yılında Hollandalı fizikçi Pieter van Musschenbroek tarafından gerçekleştirilen Leyden Kavanozu deneyi ile üretilmiştir. Bu deneyde, bir kavanozun içi ve dışı iletken folyolarla kaplanmış, kavanozun kapağından geçirilen bir iletken tel içteki folyoya temas ederken dış kısmı sürtünme yoluyla elektrik üreten bir cihaza bağlanmıştır. Bu düzenek sayesinde, kavanozun içinde elektrik enerjisinin depolanması sağlanmıştır. Sonraki yıllarda, bu alanda birçok çalışma yapılmış ve 1909'da mika dielektrik kapasitör, 1941'de polietilen tereftalat esaslı kapasitör ve 1959'da plastik dielektrik kapasitör gibi önemli kapasitör türleri geliştirilmiştir. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olan bu sistemler, elektronik cihazlardan arabalara, hava ve uzay araçlarından elektrik dağıtım şebekelerine kadar geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Kapasitörler, çok hızlı şarj ve deşarj özellikleri ile dikkat çekmekte ve uzun ömürleri sayesinde birçok uygulamada tercih edilmektedir. Bir kapasitörün yapısında iki iletken plaka bulunur ve bu plakalar arasında yalıtkan bir malzeme (dielektrik) yer alır. Bu iletken plakalara gerilim uygulandığında, aradaki dielektrik malzemeden akım geçmez; ancak plakalarda eşit büyüklükte, zıt yüklü elektrik yükleri birikir (Şekil 2.2). Kapasitör kullanımdayken, iki iletken uç bir devreyle bağlandığında, yük akışı gerçekleşerek depolanan enerji serbest bırakılır. Bu temel çalışma prensibi, kapasitörleri enerji depolama ve hızlı enerji boşaltımı gerektiren birçok uygulamada vazgeçilmez kılmaktadır [46].



Şekil 2.2 Kapasitörlerin Yapısı [47]

Kapasitörlerin enerji depolama yeterliliği kapasitans değeri ile ölçülmektedir. Kapasitans değeri Farad olarak adlandırılır. Kapasitans değeri elektrot ile dielektrik arasındaki alanla (A) doğru, elektrotların arasındaki mesafe (d) ile ters orantılıdır [46]. Farad, 1 voltluk elektrik gerilimi ile 1 coulombluk elektrik yükü depolandığını ifade eden birimdir.

Aşağıdaki (2.1) eşitlikte kapasitans formülü verilmiştir.

$$C = \varepsilon 0 \cdot \varepsilon r \cdot \frac{A}{d} \tag{2.1}$$

Burada ε_0 serbest uzay geçirgenliği, εr ise bağıl geçirgenlik katsayısıdır ($8{,}85 \times 10^{-12}$ $F \cdot m^{-1}$) [48].

2.2 Piller

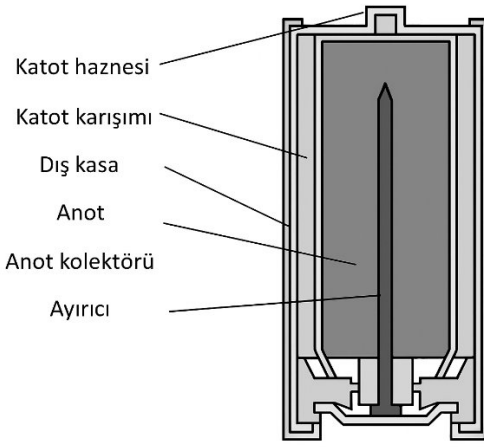
Tarihte bilenen ilk pil 1938 yılında Wilhelm König tarafından Bağdat yakınlarında yapılan arkeolojik kazılar sırasında bulunmuştur. Kil çömlek formunda olduğu görülen bu aletlerin içerisinde bakırla kaplanmış demir çubukların olduğu ve kapların içerisinde de sirke benzeri bir sıvının izlerine rastlanmıştır. Modern pil teknolojisinin temelleri ise 1799 yılında, İtalyan fizikçi Alessandro Volta tarafından

atılmıştır. Volta, elektrik üretiminde süreklilik sağlayan ilk düzenek olan ve potansiyel fark birimine adını veren Volta Pili'ni icat etmiştir. Bu buluş, bilim dünyasında büyük bir yankı uyandırmış ve elektriğin taşınabilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasının önünü açmıştır. Volta'nın icadından sonra, birçok araştırmacı pil teknolojisini geliştirmek ve daha verimli hale getirmek için yoğun çalışmalar yürütmüştür. Günümüzde ise enerjiye ihtiyaç duyulan neredeyse her alanda, taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara kadar geniş bir yelpazede piller yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu teknolojinin sürekli gelişimi, modern yaşamın vazgeçilmez bir unsuru olan enerji depolama çözümlerini daha da ileriye taşımaktadır [49].

Piller en çok kullanılan enerji depolama sistemlerinden biridir. Düşük akım gerektiren ev aletleri, dedektörler ve askeri aletlerde kullanılabilirler. Kolay taşınabilir olmaları, büyük uygulamalara kolayca entegre edilebilmesi, periyodik bakım maliyetinin olmaması ve şarj edilebilir olmaları sebebiyle birçok avantaja sahiptirler [50].

Piller, elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sonucunda kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemlerdir. Bu dönüşüm, pillerin temel çalışma prensibini oluşturur ve enerji depolama teknolojilerinin temel yapı taşlarından biridir. Bir pilde, negatif elektrot olan anot üzerinde yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Bu süreçte, anotta bulunan bir madde elektron kaybeder ve kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülmek üzere harekete geçirilir. Diğer yandan, pozitif elektrot olan katotta indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyonda, katotta bir madde elektron kazanır ve kimyasal bir değişim geçirir. Yükseltgenmenin gerçekleştiği anot, elektronların depolandığı ve dolayısıyla enerji depolama işlevinin başladığı yerdir. Bu iki reaksiyonun birbirini tamamlaması sayesinde, bir elektrik devresi üzerinden sürekli enerji akışı sağlanır. Bu mekanizma, pillerin taşınabilir enerji kaynakları olarak günlük yaşamda ve endüstride yaygın şekilde kullanılmasının temelini oluşturur. Pillerin bu benzersiz özellikleri, onları enerji depolama alanında vazgeçilmez kılmakta ve modern teknolojinin pek çok farklı alanında kullanılmalarına olanak tanımaktadır. Özellikle taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve yenilenebilir enerji sistemleri gibi uygulamalarda pil teknolojisinin önemi giderek artmaktadır [51].

Piller, şarj ve deşarj süreçlerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla enerji depolama ve geri kazanım işlevini yerine getiren sistemlerdir. Şarj esnasında elektronlar katottan anota doğru hareket ederken, deşarj sırasında bu akışın yönü tersine döner ve anot üzerinden katota doğru gerçekleşir. Bu süreç, pilin elektrik enerjisi üretmesini sağlar. Bir pil, temel olarak dört ana bileşenden oluşur: katot, anot, elektron toplayıcı ve separator (Şekil 2.3). Katot, pozitif elektrot olup indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bölgedir. Anot, negatif elektrot olarak yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği yerdir ve enerji depolamayı sağlayan elektronların başlangıç noktasıdır. Elektron toplayıcılar, elektronların hareketini kolaylaştıran ve devrede enerji akışını sağlayan iletken yüzeylerdir. Separatörler ise pilin iç yapısında kritik bir role sahiptir; bu bileşenler, katot ve anot arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak kısa devre oluşumunu engeller ve aynı zamanda iyonların serbestçe hareket etmesine olanak tanır. Bu yapı ve işleyiş özellikleri sayesinde piller; güvenli, verimli ve uzun ömürlü bir enerji depolama çözümü olarak işlev görmektedir. Aynı zamanda, bu sistem sayesinde enerji depolama ve geri kazanım süreçleri yüksek bir verimlilikle gerçekleştirilir.



Şekil 2.3 Pillerin Yapısı [52]

Piller, içerisinde kullanılan malzemelere göre farklı konfigürasyonlarda üretilip, isimlendirilebilir. Kurşun-asit piller (Pb-Ac), nikel-kadmiyum (Ni-Cd), nikel-metal hidrit (Ni-MH), sodyum-sülfür (Na-S), lityum-iyon (Li-Ion), lityum-polimer (Li-Po) gibi farklı yapı ve bileşenlerde pillerden söz etmek mümkündür [53].

2.3 Süperkapasitörler

Hem enerji yoğunluğu hem de güç yoğunluğu açısından, süperkapasitörler kapasitörler ile piller arasında bir konumda yer almaktadır. Süperkapasitörler, enerji depolama süreçlerinde elektrokimyasal mekanizmalar kullandıkları için "elektrokimyasal kapasitörler" olarak da adlandırılmaktadır. Bu özellikleri sayesinde, süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerin hızlı şarj-deşarj avantajlarını, pillerin daha yüksek enerji yoğunluğu ile birleştiren bir çözüm sunmaktadır. Geleneksel kapasitörlerde, elektrotlar arasında yalıtkan (dielektrik) bir malzeme bulunurken, süperkapasitörlerde elektrotlar arasında iyon iletkenliğine sahip sıvı veya jel formunda bir elektrolit yer alır. Bu fark, süperkapasitörlerin çok daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşmasını sağlayan temel unsurlardan biridir. Geleneksel süperkapasitörlerde, yüksek kapasitans elde edebilmek için büyük boyutlu elektrotlar ve dielektrik malzemeler kullanılmıştır. Ancak, teknolojideki gelişmelerle birlikte, çok daha küçük boyutlarda üretilen süperkapasitörler geliştirilmiş ve bu yeni nesil süperkapasitörler, önceki büyük ölçekli tasarımlarla aynı güç yoğunluğunu sağlayabilmiştir [54].

Küçük boyutlarda yüksek güç yoğunluklu üretilebilmesi ile süperkapasitörlerin enerji depolama sistemlerindeki önemi artırmış; ve özellikle taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve yenilenebilir enerji sistemleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanımı yaygınlaştırmıştır. Süperkapasitörlerin kompakt boyutları ve yüksek performansları, enerji depolama teknolojilerinin geleceğinde önemli bir rol oynamaktadır.

2.3.1 Süperkapasitörlerin Tarihçesi

Süperkapasitörlerin enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanması 1970–1980 yılları sonrasına dayansa da, bu teknolojinin ilk temelleri aslında 1853 yılında Alman fizikçi Hermann von Helmholtz tarafından atılmıştır. Helmholtz iki tabaka arasına katı elektrolit yerleştirmiş ve elektrot-elektrolit arayüzünde elektrik gerilimi elde etmiştir. Helmholtz 1879 yılında bu keşfinden yola çıkarak çift-katmanlı kapasitans kavramını ortaya koymuştur ancak bu kavramının enerji depolamada kullanılmaya başlaması onlarca yıl sürmüştür [55].

1957 yılına gelindiğinde General Elektric Company firmasında H.I. Becker çift-katmanlı kapasitörün çalışma ve şarj-deşarj mekanizmasını göstermiş ve gösterdiği

bu aletin patentini almıştır. Becker aynı zamanda daha küçük kapasitörlerin enerji depolama sistemlerinde kullanılabileceğini de belirtmiştir. Standard Oil Company Sohio firması ise, 1968 yılında çift katmanlı karbon bazlı kondansatörler için patent başvurusunda bulunmuştur. Bu çalışma ile daha geniş yüzey alanına sahip süperkapasitörler üreterek enerji depolama sistemlerinin performansının arttırılması hedeflenmiştir. Sohio 1971 yılında üretmiş olduğu elektrik çift katmanlı kapasitörün lisansını bilgisayar teknolojilerinde kullanılmak üzere Nippon Electrical Corporation (NEC)'e vermiştir. NEC ise bu ürünleri süperkapasitör olarak pazarlamaya başladığı için Asya kıtasında ürün artık süperkapasitör olarak anılmaya başlanmıştır. Daha sonra 1979 yılında NEC firması süperkapasitörleri elektrikli araçların ateşleme sistemlerinde kullanmaya başlamıştır. Aynı dönemde Panasonic firması ise aktif karbon ve organic elektrolit kullanarak yeni bir süperkapasitör üretmeyi başarmıştır. 1982 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan Pinnacle Research Institute (PRI) ise geliştirdiği rutenyum oksit bazlı PRI ultrakapacitor ile piyasaya yüksek güç performansı sergileyen süperkapasitörler üretmiştir. Bu sebeple Kuzey Amerika kıtasında süperkapasitörlere ultrakapasitörler de denilmeye başlanmıştır.

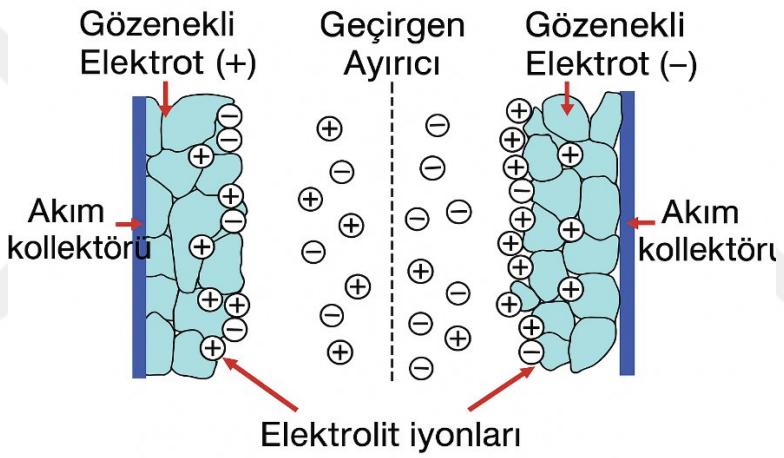
Günümüzde ABD, Güney Kore, Rusya, Japonya, Fransa, İsviçre ve birçok Avrupa ülkesinde süperkapasitör teknolojisi üzerine kapsamlı akademik ve endüstriyel araştırmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar, cihaz performansının artırılması ve farklı uygulamalarda verimli kullanımın sağlanması hedefiyle sürdürülmektedir. Dünya genelinde süperkapasitör üretiminde lider firmalar arasında Maxwell, NEC, Tokin, Panasonic ve Rusya merkezli Econd gibi büyük şirketler yer almaktadır. Bu firmalar, yenilikçi tasarımlar ve ileri üretim teknolojileriyle süperkapasitör sektörünün gelişimine yön vermektedir. Ürünleri, enerji depolama çözümlerinden otomotiv sektörüne, yenilenebilir enerji sistemlerinden taşınabilir elektronik cihazlara kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Bu büyük aktörler, yalnızca üretim kapasiteleriyle değil, aynı zamanda Ar-Ge yatırımlarıyla da dikkat çekmektedir. Süperkapasitörlerin performansını artırmaya yönelik sürekli inovasyon ve yeni nesil malzemelerin kullanımı, bu firmaların sektördeki lider konumlarını pekiştirmektedir. Bu durum, süperkapasitör teknolojisinin gelecekte daha geniş bir kullanım alanı bulacağını ve enerji depolama sistemlerinde daha etkin çözümler sunacağını göstermektedir [56].

2.3.2 Süperkapasitörlerin Çalışma Mekanizması

Süperkapasitörler, birbirine paralel iki elektrot ve bu elektrotlar arasında iyonik bağlantıyı sağlayan iletken bir elektrolitten oluşmaktadır. Süperkapasitörlerin ana yapısını oluşturan elektrotlar, yüksek iletkenlik, korozyon direnci, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve kimyasal direnç özelliklerine sahip malzemelerden üretilir. Ayrıca, bu malzemelerin düşük maliyetli olması da süperkapasitör elektrot malzemesi olarak tercih edilmelerinde önemli bir faktördür. Elektrolit, süperkapasitörün işlevselliği açısından kritik bir bileşendir. Yüksek iyonik iletkenlik özelliğiyle dikkat çeken elektrolitlerin ise çalışma sıcaklığında uzun süre dayanıklılık göstererek süperkapasitörün kararlılığını desteklemesi gerekir. Elektrolitin yapıda eşit bir direnç sağlaması için homojen bir viskoziteye sahip olması beklenir. Elektrolitin iyonik iletkenliği ve gerilim aralığı, süperkapasitörün enerji ve güç yoğunluğunu doğrudan etkileyen temel faktörlerdendir. Bu yapısal özellikler, süperkapasitörlerin yüksek performans göstermesini ve farklı enerji depolama uygulamalarında güvenilir bir çözüm olarak kullanılmasını mümkün kılar. Elektrot ve elektrolit tasarımındaki iyileştirmeler ise süperkapasitör teknolojisinin enerji depolama kapasitesini ve kullanım alanlarını genişletmede önemli bir rol oynar [57].

Süperkapasitör kurulumunda elektrotların arasında, iyon geçişine izin veren bir separatör yer alır. Bu separatör, süperkapasitör mekanizmasında kısa devre oluşumunu engelleyerek güvenli bir çalışma sağlar. Aynı zamanda, separatörlerin mekanik dayanıklılığa ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olması beklenir. Süperkapasitörün en dış katmanında ise akım toplayıcı bir tabaka (altlık) bulunmaktadır. Bu tabaka, elektrotlar arasında enerji transferini sağlayarak süperkapasitörün etkinliğini artırır ve enerji depolama süreçlerinde önemli bir rol oynar. Akım toplayıcı tabakanın yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması beklenirken özellikle su bazlı elektrolitlerle kullanıldığında korozyona karşı dirençli olması istenir. Genellikle alüminyum, bakır, nikel, paslanmaz çelik, titanyum, platinyum gibi malzemelerden üretilen akım toplayıcılar metal-karbon malzemesinden yapılarak daha yüksek korozyon dirençli hale getirilmeye çalışılmaktadır [58]. Altlık yüzeyinde Şekil 2.4'te de görüldüğü gibi gözenekli iletken aktif malzeme bulunmaktadır. Bu malzeme gözenekli yapısı ile iyonların daha derine ilerlemesine izin vererek elektrot-elektrolit ara yüzeyinde yüksek

elektrik enerjisi depolanmasını sağlar. Bu iletken malzemenin altlık ile bir bütün halinde bulunmasına yardımcı olmak üzere bağlayıcılar kullanılır. Bağlayıcılar ise poliviniliden florür (PVDF) ve poliakrilonitril (PAN) gibi polimer bazlı malzemelerden seçilir [59]. Bağlayıcılar aktif malzeme ile sağlam bir yapı oluşturarak şarj-deşarj esnasında bütünlüğünü korur. Bağlayıcılar aktif malzeme ile sağlam bir yapı oluşturarak şarj-deşarj esnasında bütünlüğünü korur. Uygun bağlayıcı ve iletken aktif malzeme seçimi, süperkapasitörlerin daha yüksek performans göstermesini ve farklı uygulama alanlarında daha uzun süreli kullanım ömrüne sahip olmasını mümkün kılar [59].

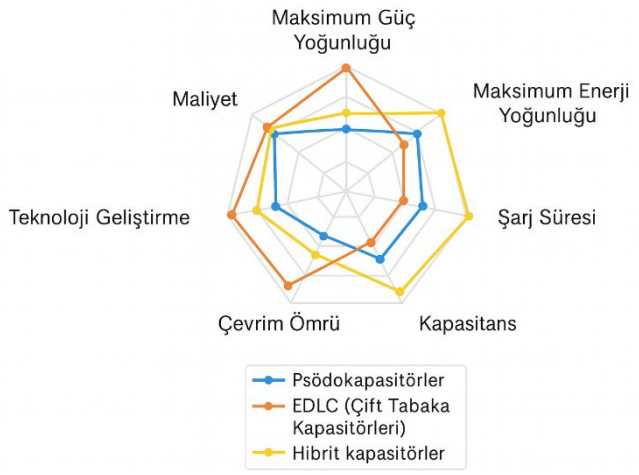


Şekil 2.4 Elektrot- Elektrolit İyon Etkileşimi [60]

3
SÜPERKAPASİTÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI

3.1 Yapısına Göre Süperkapasitörler

Enerji depolama mekanizmasına göre süperkapasitörler, elektrot-elektrot arayüzeyinde elektronların elektrostatik olarak ayrılması ya da elektrot yüzeyinde hızlı redoks tepkimesi dikkate alınarak adlandırılır [61]. Süperkapasitörlerin bir kısmı faradik, bir kısmı faradik olmayan ve bir kısmı da her iki mekanizmayı içeren hibrit yapıdaki süperkapasitörlerdir. Bu bağlamda yapılan sınıflandırma ile süperkapasitörler elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olarak üçe ayrılmışlardır. Şekil 3.1'de Kavishka Dissanayake ve arkadaşı tarafından yapılan çalışma ile mekanizmalarına göre süperkapasitörlerin fiyat, kullanım ömrü, şarj süresi, kapasitans değeri ve maksimum enerji ve güç yoğunlukları gösterilmiştir. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC) diğer süperkapasitörlerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahipken, hibrit süperkapasitörlerin en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir.

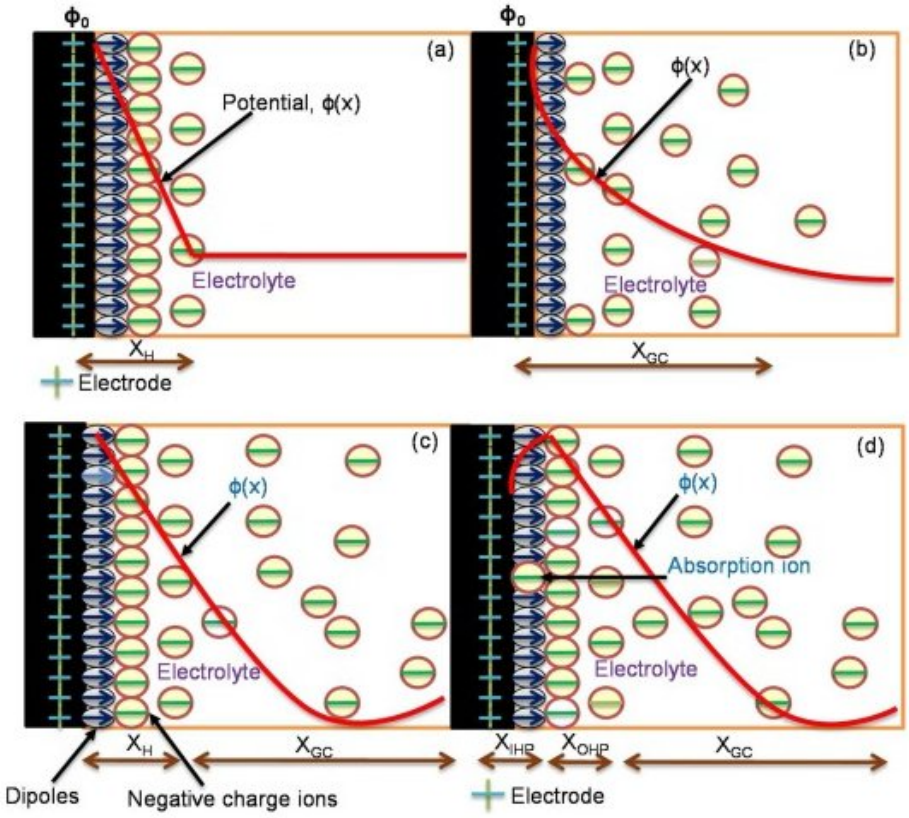


Şekil 3.1 Süperkapasitör çeşitlerinin karşılaştırılması [62]

3.1.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDCL)

En çok kullanılan süperkapasitör çeşidi olan elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler her iki elektrot yüzeyinde karşıt yüklerin elektrostatik olarak biriktirilmesi ile enerji depolanan sistemlerdir [63]. İdeal bir EDLC sisteminde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşmez. Diğer bir deyişle, bu sistemler faradik olmayan sistemlerdir. Elektrotlar arasına bir gerilim uygulandığında, elektrolitte bulunan iyonlar elektrot yüzeylerine doğru hareket eder. Elektrot ve elektrolit arayüzlerinde zıt yüklü iki ayrı tabaka oluşur ve bu nedenle bu sistemlere "çift katman kapasitörü" adı verilir. Gözenekli elektrotun içinde oluşan ilk tabaka ile elektrolitin yüzeyinde oluşan ikinci ve zıt yüklü tabaka, sistemin temel çalışma prensibini oluşturur.

EDLC sistemlerinin yük depolama özelliklerini açıklamak için ilk olarak Helmholtz bir model geliştirmiştir. Helmholtz, elektrot yüzeyindeki iyonların düzenli bir şekilde sıralandığını varsaymıştır. Ardından Gouy ve Chapman tarafından geliştirilen model ise iyonların elektrot yüzeyinde düzenli bir tabaka oluşturmadığını, aksine elektrolit içerisine doğru yayıldığını ileri sürmüştür. Stern ise her iki yaklaşımı birleştirerek elektrot yüzeyine yakın bölgede iyonların düzenli bir şekilde dizildiğini, ancak elektrottan uzaklaştıkça iyonların elektrolit içinde difüzyon yoluyla dağıldığını öne sürmüştür [64].



Şekil 3.2 (a) Helmholtz Modeli (b) Gouy-Chapman Modeli (c) Stern Modeli (d) Grahame Modeli [65]

Bu modellerin doğru kapasitans değeri hesaplamada yetersiz kaldığı gören Grahame yeni bir model oluşturmuştur. Bu modelde elektrot yüzeyine doğru iyonun girdiği modellenmiştir. Kapasitans hesaplamasında en doğru sonuç bu şekilde elde edilmiştir. Farklı modeller Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Kapasitans (C), elektrot malzemesinin yüzey alanı (A), yükler arasındaki mesafe (d) ve elektrolitin dielektrik sabiti (ε) dikkate alınarak (3.1) eşitliğine göre hesaplanır.

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \tag{3.1}$$

Bu bağlamda, EDLC sistemlerinde kullanılacak elektrot malzemelerinin geniş yüzey alanına sahip olması önem taşımaktadır. Ayrıca elektrot malzemesinin iyi iletkenlik göstermesi ve kimyasal açıdan kararlı olması gerekmektedir. EDLC süperkapasitörlerde genellikle karbon temelli malzemeler tercih edilir. Bu

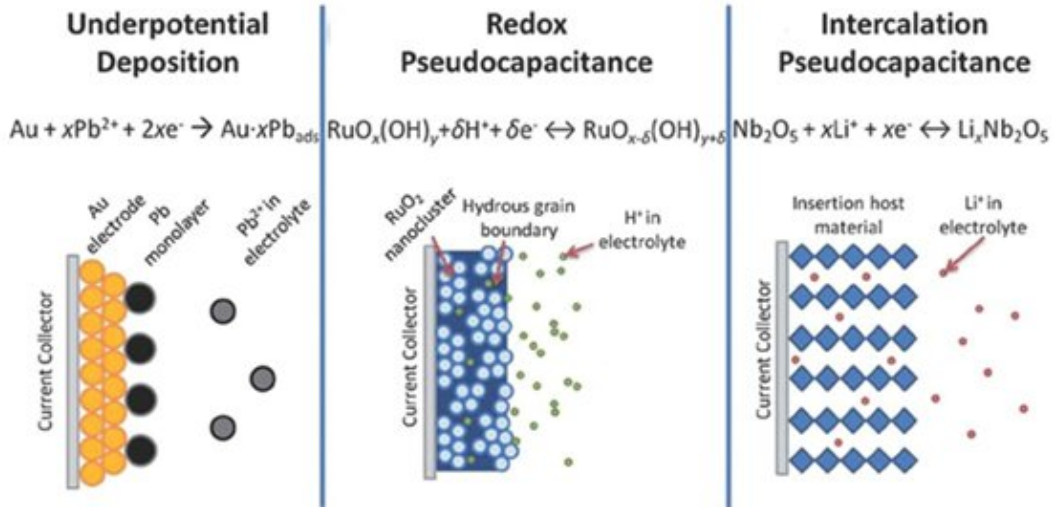
malzemeler arasında aktif karbon, karbon fiber, karbon aerojel, grafit, grafen ve karbon nanotüpler yer almaktadır. Kullanım alanına göre farklı gözenek boyutlarına sahip malzemeler seçilebilir. Gözenek boyutlarının küçülmesi, kapasitans ve enerji yoğunluğunu artırırken eşdeğer seri direncin yükselmesine neden olarak güç yoğunluğunu azaltabilir. Bu nedenle elektrot malzemesinin gözenek yapısı, uygulama alanına göre özenle belirlenmelidir [66].

EDLC süperkapasitörlerde yaygın olarak tercih edilen aktif karbonlar, geniş yüzey alanları, yüksek iletkenlikleri ve düşük maliyetleriyle öne çıkar. Bu malzemeler, Hindistan cevizi kabuğu, odun ve kömür gibi yüksek gözenekli kaynaklardan elde edilirler. Karbon nanotüpler ise olağanüstü yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanıklılık sergiler. Tek boyutlu yapıları sayesinde mükemmel iyon difüzyonunu sağlayarak EDLC performansını belirgin şekilde artırırlar. Grafen, yüksek elektriksel iletkenliği, geniş yüzey alanı ve üstün mekanik esnekliği ile dikkat çeker. Grafen bazlı EDLC sistemleri, yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu sunmaktadır. Karbon aerojeller ise özellikle gözenekli yapıları sayesinde geniş yüzey alanına ve yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir ve EDLC uygulamalarında önemli avantajlar sağlar. EDLC süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu, uzun döngü sayısı ve hızlı şarj-deşarj sebebiyle tercih edilirler. Yüksek güç yoğunluğu gerektiren elektrikli araçlardaki rejeneratif fren sistemleri gibi alanlarda kullanılırlar [56].

3.1.2 Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, EDLC süperkapasitörleri ile aynı yapıya sahip olmalarına rağmen elektrot malzemesi olarak kullanılan metal-oksit veya iletken polimerlerin sayesinde elektrot-elektrolit arasında faradik yük transferinin gerçekleştiği süperkapasitörlerdir [67].

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi psödokapasitörler genellikle farklı mekanizmaların elektrokimyasal özelliklerini veya bunların kombinasyonlarını sergiler. Örneğin, nötr sulu elektrolitlerdeki RuO_2 bir yüzey redoks mekanizması ile çalışırken, niyobyum pentoksit (Nb_2O_5) gibi malzemeler lityum iyonlarının organik elektrolitlerde interkalasyona uğradığı bir mekanizma sergiler. Buna ek olarak, titanyum karbür (Ti_3C_2) gibi malzemeler asidik sulu ortamda geniş ve elektrokimyasal olarak tersinir redoks özellikleriyle öne çıkmaktadır [68].



Şekil 3.3. Psödokapasitör tepkime çeşitleri: (a) Alt-potansiyel Biriktirme (b) Redoks Psödokapasitans (c) İnterkalasyon Psödokapasitans [69]

Uygulamalarda en çok kullanılan metal oksitler RuO_2, V_2O_2, SnO_2, MnO_2, NiO, Fe_2O_3, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ ve Co_3O_4'dir. Bu malzemelerden en çok kullanılan RuO_2 yüksek toksik değere sahip ve yüksek maliyetlidir. Bu durumla başa çıkmak için TiO_2 gibi katkı malzemelerin elektrot malzemesine eklenmesi yoluna gidilebilmektedir. Ayrıca RuO_2'nin yerine alternatif üretmek amacıyla daha düşük maliyetli ve düşük toksik değere sahip MoO_2, MnO_2, Co_3O_4, NiO ve V_2O_5 üzerinde çalışılmalar yapılmaktadır [70][71].

Metal-oksit malzemelerin yanı sıra polianilin (PANI) ve politiofen (PTh) gibi iletken polimerler de elektrot malzemesi olarak psödokapasitörlerde yaygın şekilde tercih edilir. Bu tür polimerler, yüksek kapasitans değerleri ve esneklik gibi avantajlar sunsa da düşük kimyasal kararlılıkları nedeniyle kullanım ömürleri sınırlıdır. Ayrıca, iletken polimerlerin karbon bazlı malzemelerle birleştirilmesiyle oluşturulan kompozitler sayesinde, süperkapasitörlerin kapasitansı, esnekliği, elektriksel iletkenliği ile enerji ve güç yoğunluğu gibi özellikleri önemli ölçüde geliştirilebilir.

Psödokapasitörler pillere benzer bir çalışma mekanizması bulunması sebebiyle diğer süperkapasitörlerden ayrılırlar. Şarj edildiği esnada elektrolitten gelen

iyonlarla elektrot malzemesi tepkimeye girer. Psödokapasitörlerde tersinir redoks reaksiyonları gerçekleşir. Bu sistemlerde, çift tabaka yapısında gerçekleşen yük birikiminin yanı sıra, elektrot yüzeyinde meydana gelen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları sonucu oluşan iyonların da katkısıyla kapasitans artışı sağlanır. Bu nedenle psödokapasitörler, EDLC tipi süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahiptirler [66][72]. Bu sebeple yedek güç kaynağı gibi uzun süre çalışması beklenen cihazlarda kullanılmaktadırlar.

Kimyasal reaksiyon sebebiyle psödokapasitörlerin kararlılığı EDLC süperkapasitörlere göre düşüktür. Bu sebeple kullanım ömürleri daha kısadır. Ayrıca kimyasal reaksiyonların hızının düşük olması psödokapasitörlerin EDLC ile kıyaslandığında daha düşük güç yoğunluğuna sahip olmasına neden olmaktadır.

3.1.3 Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörler hem faradik hem de faradik olmayan çalışma mekanizması ile EDLC ve psödokapasitörlerden daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu elde etmek için tasarlanmıştır [73]. Depoladığı yüksek enerji ve hızlı şarj-deşarj özellikleri ile özellikle elektrikli araçlarda, yenilenebilir enerji sistemlerinde ve taşınabilir elektronik cihazlarda uzun ömürlü kullanım sunmaktadırlar [74].

Hibrit süperkapasitörler, farklı elektrot konfigürasyonlarına göre tasarlanabilir ve asimetrik süperkapasitörler (ASSC), pil tipi hibrit süperkapasitörler ve kompozit süperkapasitörler olarak üç temel sınıfa ayrılırlar. Asimetrik süperkapasitörlerde negatif elektrot genellikle karbon bazlı malzemelerden yapılırken, pozitif elektrot ise faradik özellik gösteren malzemelerden oluşturulur. Pil tipi hibrit süperkapasitörlerde ise, pillerde kullanılan elektrotlar, süperkapasitör elektrotlarıyla karşılıklı olarak bir araya getirilerek yeni bir sistem ortaya çıkar. Bu tür sistemler, geleneksel pillere kıyasla daha uzun kullanım ömrü, yüksek güç yoğunluğu ve neredeyse pillere yakın enerji yoğunluğu sağlarlar.

Kompozit hibrit süperkapasitörlerde ise elektrot malzemesi olarak karbon ve psödokapasitif malzemelerin birleştirilmesiyle oluşturulan kompozit yapılar tercih edilir. Bu yaklaşımda amaç, her bir elektrot malzemesinin farklı çalışma prensibinden yararlanarak sistemin genel performansını artırmaktır. Karbon esaslı malzemeler geniş yüzey alanı sağlayarak elektrolit ve psödokapasitif malzemeler arasındaki etkileşimi güçlendirir ve aynı zamanda çift katmanlı yük birikimini

destekleyerek süperkapasitörlerin performansını olumlu yönde etkiler [75]. Hibrit süperkapasitörlerde genellikle karbon ve lityum-iyon ya da karbon ve nikel bazlı elektrotlar kullanılmaktadır [66].

3.2 Elektrot Malzemesine Göre Süperkapasitörler

Süperkapasitörlerde kullanılan malzemeler genel olarak karbon esaslı, metal-oksit esaslı, iletken polimer esaslı ve kompozitler olarak 4 ana başlıkta toplanmıştır. Süperkapasitörlerin çalışma mekanizmaları (EDLC, Psödokapasitor, Hibrit) bu malzemelerin yapıları ve kimyasal özellikleri sebebiyle değişiklik göstermektedir. Aşağıdaki bulunan Tablo 3.1'de önceki bölümde tanımlanan süperkapasitör çeşitlerinin hem çalışma mekanizmaları hem de birlikte kullanılan elektrot çeşitleri görülmektedir.

Tablo 3.1 Süperkapasitörler ve Uyumlu oldukları Elektrot Çeşitleri

Çeşitler	Elektrostatik çift tabaka kapasitörü	Psödokapasitör	Hibrit süperkapasitör
Alt çeşitler		• Redoks • Altpotansiyel çökelme • Arayerleşme	• Asimetrik • Pil tipi • Kompozit tabanlı
Şarj depolama mekanizması	Elektrostatik	Elektrokimyasal	Elektrostatik ve Elektrokimyasal
İşlem	Faradik olmayan	Faradik	Faradik olan ve faradik olmayan
Malzeme	• Aktif karbon • rGO • CNT'ler • Karbon aerogel	• Geçiş Metali Oksitler (MnO_2, WO_3) • İletken Polimer (PANI, PEDOT:PSS)	• CNT//MnO_2 • PbO_2//Grafen • TiO_2@rGO//CNT

3.2.1 Metal-Oksit Esaslı

Metal-oksit malzemeler, sahip oldukları yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları sayesinde süperkapasitör uygulamalarında geniş kullanım potansiyeline sahiptir.

Bu özellikleri sayesinde süperkapasitörlerin uzun süreli kullanım ömrüne katkıda bulunurlar. Ayrıca, metal-oksitler bol rezervleri, farklı morfolojik yapıları, geniş yüzey alanları ve yüksek özgül kapasitans değerleri nedeniyle enerji depolama sistemlerinde sıklıkla tercih edilmektedir. Metal-oksitlerin enerji yoğunlukları, yapıların yüzey ve morfolojisinin laboratuvar ortamında kontrollü olarak değiştirilmesi ile belirli bir seviyeye kadar artırılabilmektedir. Ancak, metal-oksitlerin genel olarak düşük elektrik iletkenliği ve iyon difüzyon hızının sınırlı olması, enerji yoğunluğunun istenilen seviyelere ulaşmasını engellemektedir. Bu durum, metal-oksit bazlı süperkapasitörlerin performanslarının belirli sınırlar içerisinde kalmasına neden olmaktadır [76][77][78].

Tek metal oksitlerin dezavantajlı düşük iletkenliği sebebiyle bimetalik oksitler süperkapasitörlerde tercih edilmektedir. Ayrıca bimetalik oksitlere farklı metal ilave edilerek elektrot-elektrolit arayüzeyinde redoks tepkime miktarı artırılarak iletkenliğin artırılması da sağlanmaktadır. Örneğin, $NiCo_2O_4$ malzemesi NiO veya Co_3O_4 gibi tek metal-oksitlere göre daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Bununla birlikte Co_3O_4 ile yapıya ekstra Ni ilavesi ile elde edilen $Ni_xCo_3{-}xO_4$'in daha yüksek elektrik iletkenliği taşıdığı görülmüştür [79]. Bununla birlikte yenilikçi nanoyapılı metal-oksitlerin üretilmesi ile gözenekli elektrot malzemesi elde edilmiş, iyonların elektrot içerisine difüzyonu ile elektrot-elektrolit etkileşimi üst seviyeye çıkarılıp yüksek hızda şarj-deşarj imkânı elde edilmiştir. Son olarak metal-oksitlerde oksijen boşlukları oluşturma çalışmaları yapılarak ara tabaka boşlukları elde edilerek interkalasyon psödokapasitance mekanizması ile daha yüksek miktarda enerji depolanır. Örneğin, MoO_{3-x} malzemesinde MoO_3 malzemesine göre 2 kat daha yüksek enerji depolanabilmektedir.

Psödokapasitörlerde kullanılan metal-oksitlerin kapasitans hesaplaması (3.2) eşitliğinde gösterilmiştir. Burada n redoks tepkimesi esnasında tranfer olan iyon miktarını, F Faraday sabitini, M metal-oksitin mol kütlesini, V ise gerilimi göstermektedir [80].

$$C = \frac{n \cdot F}{M \cdot V} \tag{3.2}$$

Dolayısıyla yüksek kapasitans elde etmek için düşük ağırlığa sahip ve yüksek iyon transferinin gerçekleşebileceği metal-oksitlerin kullanılmasına çalışılmaktadır.

Süperkapasitörlerde en çok kullanılan metal-oksitler:

- Kobalt-Oksit (Co_3O_4) bazlı süperkapasitörler: Co_3O_4 ve CoO_x interkalasyon psödokapasitif özellik gösteren önemli elektrot malzemeleridir. Yapılan çalışmalarda kobalt oksit malzemenin uzun kullanım performansı ve korozyon kararlılığına sahip olduğu görülmüştür [81]. Kobalt-nikel tabakalı çift hidroksitlerin (Co_xNi_{1-x} LDHs) paslanmaz çelik altılığı üzerine potensiyostatik depozisyon yöntemi ile biriktirilmesi ile elde edilen elektrotların 1 M KOH elektroliti ile test edilmesi sonucu en yüksek metal-oksit kapasitans değerine (2104 $F \cdot g^{-1}$) ulaşıldığı görülmüştür.
- Nikel-Oksit (NiO) bazlı süperkapasitörler: Süperkapasitörlerde kullanılan NiO malzemeler genellikle ısıl işlem, elektrodepozisyon ve sol-jel yöntemleri ile üretilmektedir. Karbon nanotüp altlık üzerine elektrodepoziyon yöntemi ile nikel ve kobalt biriktirilmesi ile elde edilen elektrotların 1 M KOH elektroliti ile 10 $mA \cdot cm^{-2}$ akım yoğunluğunda test edilmesi sonucu 840 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerlerine kadar çıktığı gözlenmiştir [82].
- İndiyum-Oksit (In_2O_3) bazlı süperkapasitörler: İndiyum-kalay altlık üzerine indiyum-oksitin kimyasal depozisyonu ile oluşturulan süperkapasitörlerde elde edilen nanogözenekler ve boşluklar ile redoks tepkime verimliliği artırılmıştır. Kontrollü olarak elde edilen elektrotların nano-küreli ya da nano-çubuklu yapılı olmasına göre kapasitans verileri farklılık göstermiştir. Elektrokimyasal depozisyonu elde edilen süperkapasitörün bu elektrotlardan daha yüksek kapasitans değeri olduğu gözlenmiştir. 1 M Na_2SO_4 elektroliti ile hazırlanan süperkapasitörün 10 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında 190 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri elde ettiği görülmüştür [83].
- Bizmut-Oksit (Bi_2O_3) bazlı süperkapasitörler: Bakır altlık üzerine elektrodepozisyon yöntemi ile polikristal yapıda Bi_2O_3 kaplanması ile elde edilen elektrotların yüksek kapasitans değeri gösterdiği gözlemlenmiş ancak tarama hızlarının artması durumunda iç aktif bölgelerde redoks geçişlerin sınırlı olması sebebiyle kapasitans değerinin azaldığı görülmüştür [84].
- Demir-Oksit (Fe_3O_4) bazlı süperkapasitörler: Karbon karası ile Fe_3O_4 karışımından elde edilen malzeme ile uluşturulan elektrot malzemelerin elektrokimyasal analizlerinde anyon elektrolitlerde yüksek kapasitans değeri aldığı, alkalin katyon ve Ph değerinin 11'den küçük olan elektrolitlerle

kullanıldığından düşük kapasitans değeri gösterdiği görülmüştür. Bu özelliği ile Ru_2O ve MnO_2'nin tam tersi bir mekanizma sergilemektedir [85].

- Vanadyum-Oksit (V_2O_5) bazlı süperkapasitörler: son yıllarda amorf yapıdaki V_2O_5 malzemesinin elektrot malzemesi olarak sulu ve organik elektrolitlerle birlikte kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Lee ve Goodenough tarafından yapılan çalışmada sulu KCl elektrolitle kullanılan V_2O_5 malzemesinin 350 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri olduğu görülmüştür [86]. Amorf ve sulu $V_2O_5.H_2O$ malzemesinin karbon nanotüp (CNT) üzerine depozisyonu ile elde edilen $V_2O_5.H_2O$/CNT elektrodunun propilen karbonatta çözülmüş $LiClO_4$ elektroliti ile elde edilen süperkapasitorün 10 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında 910 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri elde ettiği görülmüştür [87].

3.2.2 İletken Polimer Esaslı

İletken polimerler, elektrik akımını iletebilen organik bileşiklerdir ve yapılarında ardışık karbon-karbon çift bağlarından oluşan konjuge sistemler bulunur. Bu konjugasyon yapısı sayesinde elektronlar polimer zincirinde hareket edebilir, böylece bu malzemeler yarı iletken ya da metal benzeri iletkenlik göstererek esnek ve kolay işlenebilen elektronik komponentler olarak kullanılırlar.

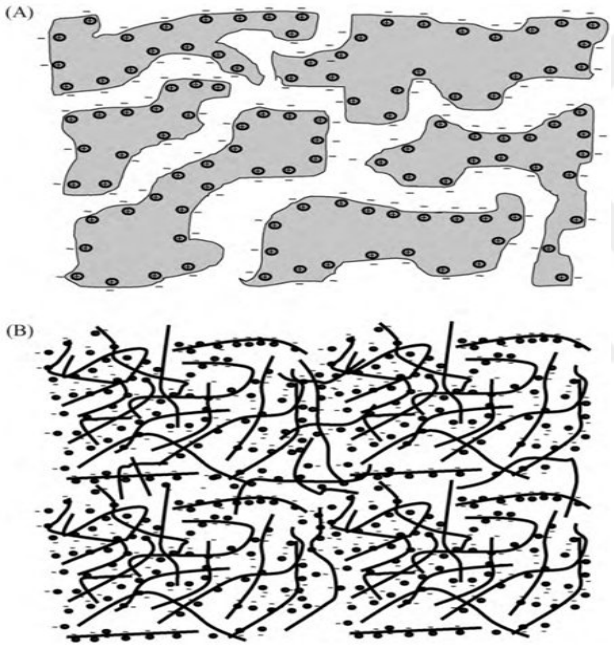
İlk keşfedilen iletken polimer olan poliasetilen, 1970'li yıllarda geliştirilmiştir. Bu tarihten sonra, iletken polimerler hem enerji depolama sistemlerinde hem de farklı uygulamalarda, sahip oldukları üstün elektrik iletkenliği nedeniyle önemli bir yere sahip olmuşlardır. Elektrik iletkenliğinin yüksek olması, bu polimerlerin geniş bir uygulama alanına yayılmasına olanak sağlamıştır.

İlk bulunan iletken polimer olan poliasetilenin üretiminden sonra, yapıya klorür iyonları gibi dopantlar eklenerek hem monomer hem de polimer düzeyinde eş zamanlı oksidasyon sağlanabilir hale gelmiştir. Bu süreçte polimer yapısında elektron taşımaya yardımcı olan ve "polaron" olarak adlandırılan yapılar oluşmaktadır.

Psödokapasitif özellik gösteren iletken polimerler, hızlı redoks reaksiyonları sayesinde yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmak için tercih edilirler. İletken polimerlerin inorganik pil malzemelerine göre çok daha iyi elektrik iletkenliği sergilemesi, daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşabilme potansiyeli sağlar. Bununla birlikte, iletken polimerlerin sahip oldukları düşük kimyasal kararlılık,

uzun vadeli kullanım ömürlerinin kısıtlı olmasına neden olur. Ayrıca, bu malzemelerde iyon difüzyonunun yavaş olması, elektrotların güç yoğunluğunu düşürmektedir.

Metal-oksit bazlı elektrot malzemelerine göre daha düşük maliyetli olmaları ve yüksek şarj kapasiteleri sayesinde, iletken polimerler süperkapasitörler için önemli bir alternatif oluştururlar. Bu nedenle, metal-oksit esaslı elektrotlara göre avantajları ve dezavantajları dikkatle değerlendirilerek enerji depolama uygulamalarında kullanılmaktadırlar [88]. Karbon esaslı malzemelerle kıyaslandığında ise iletken polimerlerin Şekil 3.4'te görüldüğü gibi yüksek şarj kapasitesine sahip olması sebebiyle daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 3.4 Şarj Kapasiteleri a) Karbon Bazlı b) İletken Polimer Bazlı [89]

İletken polimerlerin enerji depolama mekanizması, redoks reaksiyonları prensibine dayanmaktadır. Yükseltgenme sırasında polimer yapısına iyon transferi gerçekleşirken, indirgenme sırasında bu iyonlar elektrolite geri döner. Bu özellikleri sayesinde psödokapasitörlerde aktif malzeme olarak tercih edilirler. İletken polimerlerin şarj kapasiteleri, redoks reaksiyonlarının verimliliğine bağlıdır; yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sırasında polimer ile elektrolit arasında iyon alışverişi gerçekleşmektedir.

İletken polimerlerin elektroaktif davranışı, yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme süreçleri sırasında gerçekleşen iyon transferleriyle açıklanır.

Yükseltgenme işlemi sırasında polimer yapısına elektrolitten iyonlar transfer edilirken, indirgenme işlemi sırasında ise polimer üzerindeki iyonlar elektrolite geri döner. Bu özellikleri nedeniyle iletken polimerler, psödokapasitörlerde aktif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin yük depolama mekanizması, doping işlemine bağlıdır. Polimer yükseltgendiğinde karşı iyonların (anyonların) yapıya dahil olması ile p-tipi katkılama (p-doping) (3.3), polimer indirgendikçe ise katyonların dahil olmasıyla n-tipi doping (n-doping) (3.4) gerçekleşir. Bu sayede polimerin elektriksel özellikleri kontrol edilebilir hale gelir.

Ayrıca, iletken polimer kompozit malzemelerin kullanımı ile süperkapasitörlerin performansı artırılabilir. Bu tür kompozitler, karbon bazlı malzemelerle birlikte kullanılarak daha yüksek kapasitans, daha iyi elektrik iletkenliği ve daha yüksek enerji ile güç yoğunluğuna sahip sistemler oluşturulmasını sağlar.

$$Cp \rightarrow Cpn^{+}(A^{-})n + ne^{-} \text{ (p-katkılama)} \quad (3.3)$$

$$Cp + ne^{-} \rightarrow (C^{+})nCpn^{-} \text{ (n-katkılama)} \quad (3.4)$$

İletken polimerler süperkapasitörlerde 3 farklı konfigürasyon uygulanarak kullanılmaktadırlar [90][91][92]

I. Tip: Simetrik Süperkapasitör *p*-katkılanabilir polimer
II. Tip: Asimetrik Süperkapasitör *p*-katkılanabilir polimer
III. Tip: Simetrik Süperkapasitör (Pozitif Elektrotta *p*-katkılanabilir polimer+Negatif Elektrotta *n* -katkılanabilir polimer)

İletken polimerlerden polianilin, polipirol ve tiyofen esaslı polimerler süperkapasitörlerdeki performansı ile göze çarpmaktadır.

- Polianilin: Yüksek elektrik iletkenliği, kararlı yapısı ve yüksek kapasitans değeri (400-500 $F \cdot g^{-1}$ (asidik ortamda)) ile önemli süperkapasitör malzemeleridir. En büyük dezavantajı şarj-deşarj esnasında bir protona ihtiyaç duymasıdır. Bu yüzden elektrolit olarak protik solvent ya da asidik çözelti kullanılmak durumundadır. Lityum katkılı Polianilinden üretilen süperkapasitörün 100 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerinin 5000 döngü sonrası 70 $F \cdot g^{-1}$'e düştüğü görülmüştür [90][88].

- Polipirol: Üretimi için çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Ancak n-doplanabilir bir malzeme olmadığı için sadece katot elektrot olarak kullanılabilmektedir. Yoğunluğu yüksek olduğu için iyonların malzeme içerisinde difüze olması zordur. Bu sebeple düşük kapasitans değerli süperkapasitörler elde edilebilmektedir. Polipiroller tek yüklü iyonlarla ya da çok yüklü iyonlarla doplanabilirler. Çok yüklü iyonlarla doplama sonucu polimerler fiziksel olarak çapraz bağlanırlar. Bu durumda daha gözenekli bir yapı oluşur ve iyonların kolay difüzyonu söz konusu olduğundan birim hacimde daha yüksek kapasitans değeri elde edilir [93]. Polipirol I. Tip süperkapasitör olarak kullanırken, poly (3-metil tiofen) veya PMeT ile birlikte II. Tip süperkapasitör üretmek için kullanılır [92].
- Tiofen Bazlı Polimerler: p-katkılanabilir polimerler n-katkılanabilir polimerlere göre daha yüksek kütle özgün kapasitans değerine sahiptir. Bununla birlikte n-katkılı polimerler düşük iletkenliğe sahiptirler. Bu bakımdan n-katkılı polimerlerin anot malzeme olarak kullanımı kısıtlıdır. P-katkılı polimerler oksijenli veya nemli ortamlarda kararlı iken n-katkılı polimerler az kararlı ve düşük elektrik iletkenliğine de sahiptirler. Bu olumsuzlukları gidermek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar, daha düşük negatif gerilimlerde politiofen türevleri üretimi [91], tiofen halkalarının fenil, etil ve alkoksi gruplarla ikame edilmesi [94] veya süperkapasitör konfigürasyonunda pozitif elektrotta p-katkılı polimeri, negatif elektrotta karbon kullanılması yöntemleri olarak göze çarpmaktadır.

3.2.3 Kompozitler

Son yılların en umut vadeden malzemeleri olan kompozitler farklı malzemelerin birlikte kullanılması ile üretilmektedirler. Kompozitler içeriğinde bulunan malzemelerin iyi özelliklerini alırlar. Mükemmel özellikleri ile elektronik cihazlarda ve enerji depolama sistemlerinde kullanılmaktadırlar. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılan kompozitler hem faradik hem de kapasitif yük depolama özelliği gösterebilirler. İçeriğine göre ikili ya da üçlü kompozit yapılar bulunmaktadır. İkili kompozit yapıları karbon-karbon, karbon-metal oksit, karbon-iletken polimer olarak sınıflandırabiliriz. Bunun dışında üç farklı malzeme ile elde edilmiş üçlü kompozitler üretilmiştir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 Üçlü Kompozitlerin Süperkapasitörlerde Uygulama Örnekleri

Kompozit	Kapasitans	Kapasitans Korunumu	Güç Yoğunluğu	Enerji Yoğunluğu
CNT@Gr-CNF//$NiCo_2S_4$/Ni [95]	218F/g (1 A/g)	%94,98 (10.000 Döngü)	789,66 W/kg	62,13 Wh/kg
CNT//NiO@Ni-MOF/NF [96]	144 F/g (1 A/g)	%94 (3.000 Döngü)	7000 W/kg	39,2 Wh/kg
AC//NiCoP@C@LDHs [97]	-	%160 (10.000 Döngü)	800 W/kg	48,30 Wh/kg
CoS/N-doped CDs//rGO/N-doped CDs [98]	-	%85,90 (10.000 Döngü, 10 A/g)	800 W/kg	36,60 Wh/kg

3.2.4 Karbon Esaslı

Karbon esaslı malzemeler, enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve bu sayede piyasada önemli bir yer edinmektedir. Bu malzemeler, yüksek iletkenlikleri ve geniş yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Karbonun dört farklı kristal yapıya sahip allotropu bulunmaktadır. Bu allotroplardan elmas ve grafit doğada mineral olarak bulunurken; karbin ve fulleren sentetik yöntemlerle elde edilmektedir. Karbon, farklı kristal yapıların yanı sıra oldukça geniş bir yapısal ve fiziksel çeşitliliğe de sahiptir. Karbon malzemelerin sahip olduğu gözeneklerin boyutları ve dağılımları, laboratuvar ortamında kontrollü bir şekilde değiştirilebilmektedir. Yüzey alanları ise karbonizasyon ve aktivasyon süreçlerinde farklı aktif ajanların kullanılmasıyla sentezlenerek istenilen düzeyde ayarlanabilmektedir. Yüzey kimyası da nitrojen, oksijen, sülfür ve fosfor gibi heteroatomların doplanmasıyla modifiye edilebilmektedir [99][100].

Karbon esaslı malzemeler; sadece aktif malzeme olarak değil, aynı zamanda elektrotlarda iletkenlik artırıcı katkı maddesi, interkalasyon malzemesi, akım toplayıcı tabaka ve elektron taşıyıcı ajan gibi çeşitli işlevlerde de süperkapasitörlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır [101]. Ayrıca, karbon temelli malzemeler iyi kozoryon kararlılığına sahip ve yüksek sıcaklıklara dayanlıklıdırlar.

Karbon esaslı süperkapasitörler, metal oksit bazlı veya iletken polimer esaslı süperkapasitörlere kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olsalar da; uzun ömürleri ve yüksek güç yoğunlukları ile öne çıkmaktadır. Yüksek iletkenliğe sahip karbon bazlı malzemeler, hem ucuz ve kolay temin edilebilmeleri hem de yapısal kararlılıkları sayesinde süperkapasitör teknolojisinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

EDLC süperkapasitörlerin çalışma mekanizması dikkate alındığında elektrot malzemesi olan gözenekli karbonların ideal gözenek yapısına sahip olması beklenmektedir. İdeal bir gözenek yapısı, elektrolitin infiltrasyonu için makro gözenekler (>50 nm), iyon taşınması için yer olarak mezo gözenekler (2–50 nm) ve yük depolama için mikro gözenekler (<2 nm) içeren, hiyerarşik gözenek yapısı şeklinde olmalıdır [102].

Grafen, aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon fiber ve karbon aerojeller en çok kullanılan karbon çeşitleridir. Bu malzemeler çok çeşitli kaynaklardan elde edilir. Kömür, ham petrol veya biyokütle gibi doğal materyaller, karbon bazlı malzemelerin öncüsü olarak kullanılabilir. Bunlarla birlikte polimerler, MXenes ve metal organik yapılardan da sentezlenerek gözenekli ve farklı boyutlarda (0D-3D) karbonlar elde edilebilmektedir [103][104][105].

Elde edilen karbon malzemelerin nanoyapıları da farklı olduğu için bu durum malzemelere ışık, ısı ve elektrik gibi farklı özellikler kazandırır [102].

3.2.4.1 Boyutsal Özelliklerine Göre Karbonlar

Nano boyuttaki fiziksel geometrilerine göre karbonlar sıfır, tek, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır.

- **0 Boyutlu (0-D)**

Sıfır boyutlu (0-D) karbon malzemeler, ~1 en-boy oranına sahip küresel karbon parçacıklarıdır. Bu grup başlıca aktif karbon (AC), karbon nanoküreler ve mezogözenekli karbonları içerir. Bu malzemeler, süper kapasitör performansını belirleyen kritik faktörler olan ayarlanabilir gözenek boyutu ve dağılımı ile birlikte çok geniş özgül yüzey alanına sahip olabilmektedirler [102].

Normalde, 0-D karbon malzemeler, karbon açısından zengin öncüllerden, yüksek sıcaklıkta (700–1200 °C) H_2O, CO_2 ve hava ile fiziksel (termal) aktivasyon veya

daha düşük sıcaklıkta (600–800 °C) H_3PO_4, KOH, $ZnCl_2$ vb. ile kimyasal aktivasyon yoluyla üretilir [106]. Ek olarak, karbon nanoküreleri şablon yöntemi veya hidrotermal yöntemle sentezlenebilir. Dahası, bir dizi çalışmada süperkapasitör elektrotları olarak glikoz veya glikoz türevlerinden karbon mikroküre lerinin hazırlanmasında kullanıldığı görülmüştür [107][108][109].

- **Tek Boyutlu (1-D)**

Tek boyutlu karbonlar ise sıfır boyutlu karbonlara nazaran daha yüksek elektrik iletkenliği göstermektedirler. Çünkü bu malzemeler daha uzun 1-D nanoyapıları sebebiyle yük taşıma için ardışık bir bağ oluşturulmasına yardımcı olur. Dolayısıyla daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler [110].

Pamuk, keten, rami, odun gibi çok sayıda lifli biyokütle 1-D karbon malzemelerin üretilmesi için öncül olarak kullanılmaktadır.

Karbon nanotüpler (CNT'ler), 1-D karbon malzemeler arasında en yaygın örnek olup aktif karbon (AC) ile karşılaştırıldığında belirgin şekilde daha yüksek elektriksel iletkenlik sergiler. Bu malzemeler, yapısal özelliklerine göre tek duvarlı (SWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) nanotüpler olarak sınıflandırılır. CNT üretiminde başlıca yöntemler arasında ark deşarjı, kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrokarbon pirolizi ve darbeli lazer buharlaştırma teknikleri bulunur [111][24].

Karbon nanofiberler (CNF'ler), kimyasal buhar biriktirme teknikleri veya basit elektro-eğirme yöntemleri kullanılarak üretilebilen bir diğer yaygın 1-D karbon malzemesidir. Diğer karbon türlerinde olduğu gibi, CNF'lerin gözenek boyutu dağılımı ve gözenek hacmi, fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleriyle kontrol altına alınabilir ve iyileştirilebilir [112][113][114][115].

- **İki Boyutlu (2-D)**

Tipik bir iki boyutlu (2-D) karbon malzemesi olan grafen, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan tek atom kalınlığında bir monolameldir. Grafen, sıfır boyutlu (0-D) karbon nanokafesleri (fullerenler) haline bükülebilir, bir boyutlu (1-D) karbon nanotüplere sarılabilir veya üç boyutlu (3-D) grafit yapısında üst üste istiflenebilir. Bu benzersiz yapısal özellikleri sayesinde, grafen hem kimyasal hem de fiziksel açıdan birçok üstün özelliğe sahiptir. Örneğin, yaklaşık 1 TPa'lık yüksek mekanik dayanıklılık, mükemmel kütle ve ısı transfer yeteneği, %97 civarında son

derece yüksek ışık geçirgenliği ile tek ya da çok duvarlı karbon nanotüpleri geçebilen çok büyük bir yüzey alanına (2675 $m^2 \cdot g^{-1}$) sahiptirler [116]. Grafen üretimi için mekanik soyma, çözücüyle parçalama, grafen oksit indirgenmesi ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [117].

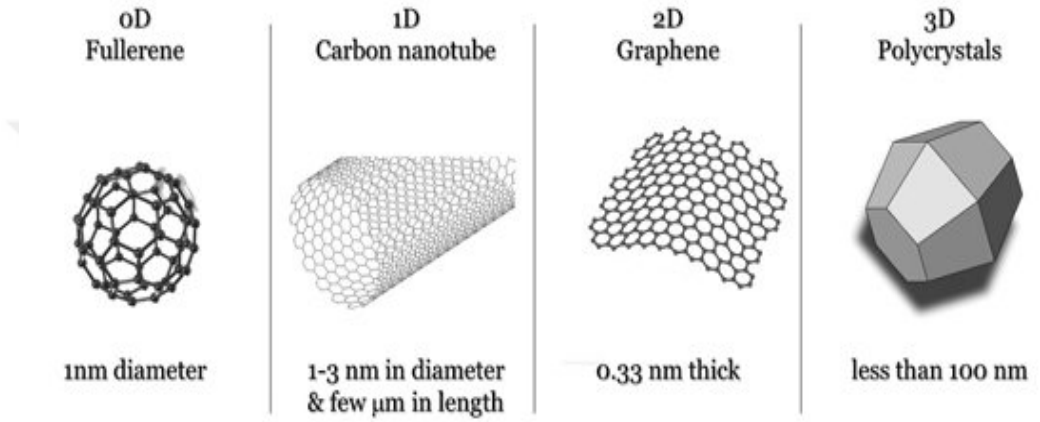
Grafdiyin (GDY) ise, sp ve sp^2 hibrit karbon atomlarının bağlanmasıyla oluşan yeni nesil iki boyutlu karbon malzemeleri arasında yer almaktadır [118]. sp hibrit karbonun varlığı, grafeni diğer karbon malzemelerinden tamamen farklı kılar ve bu da benzersiz özelliklere yol açar. Örneğin, GDY'de bulunan sp ve sp^2 hibrit karbonlar, malzemenin yüksek kimyasal aktivite ve kararlı fiziksel özellikler göstermesini sağlar. Dışarıdan uygulanan uyarımlar altında, karbon-karbon üçlü bağlarının aktivitesi, karbon malzemelerin ışık, manyetizma ve elektrik gibi kimyasal özelliklerini genişletebilir. Ayrıca, zenginleştirilmiş π-konjuge sistemler sayesinde GDY, iyi teorik iletkenlik ve hızlı yük transferi özellikleri sergiler [119]. Bu malzemenin üretimi için kuru ve yaş kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [120].

- **Üç Boyutlu (3-D)**

Üç boyutlu (3-D) karbon malzemeler genellikle, metal köpük veya polimer gibi esnek substratlar üzerinde, kontrollü ortamda kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal sentez veya şablon yöntemi gibi tekniklerle büyütülür [121][122].

Boyutsallık arttıkça, aktif yüzeyin elektrolitle temas eden kısmı da artar ve bu durum elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde geliştirir. Bu açıdan bakıldığında, iyi bağlantılı gözeneklere sahip üç boyutlu (3-D) yapılar, sadece elektrolit ile etkin bir temas sağlayan sürekli kanallar oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda iyonların difüzyon mesafesini kısaltarak yük transfer hızını artırır.

Bu konuda yapılan çalışmalar içerisinde Ciszewski ve arkadaşları [123] rezorsinol-formaldehit esaslı karbon aerogelleri sentezlemiş ve bunları sırasıyla grafen, grafen oksit (GO) ve karbon nanotüp (CNT) ile modifiye etmiştir. Wang ve arkadaşları [124] ise poliimid jelinden karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonrası azot (N) ve oksijen (O) açısından zengin karbon aerogeli hazırlamışlardır. Yapılan çalışmalar, geleneksel karbon aerogel yapısına grafen benzeri bir yapı eklendiğinde özgül kapasitansın önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Şekil 3.5'te yukarda anlatılan 4 farklı karbonun nanoboyuttaki şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5 Nanoboyuttaki karbonların gösterimi [125]

3.2.4.2 Yapısal Özelliklerine Göre Karbonlar

Karbonlar ayrıca kristalin yapıları dikkate alınarak da sınıflandırılırlar. Üretim yöntemleri ve elde edildikleri malzemeler değişiklik göstermektedir. Karbon genel olarak aktif karbon, karbon karası, karbon fiber, grafit, grafen, camsı karbon ve karbon aerojel olarak sınıflandırılabilmektedirler. Tablo 3.3'de görüldüğü gibi her karbon türünün farklı kapasitans değeri ve yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen kapasitans verileri belirtilen elektrolitler ile test edilmiştir.

Tablo 3.3 Karbon Malzemelerin Elektrokimyasal Değerleri [24]

Karbon Tipi	Elektrolit	Çift Tabaka Kapasitans (μF cm^{-2})	Not
Aktif karbon	10% NaCl	19	Yüzey alanı 1200 m^2 g^{-1}
Karbon karası	1 M H_2SO_4	8	Yüzey alanı 80–230 m^2 g^{-1}
Karbon karası	31 wt.% KOH	10	Yüzey alanı 80–230 m^2 g^{-1}
Karbon fiber Kumaş	0,51 M Et_4NBF_4 propilen karbonat içerisinden	6,9	Yüzey alanı 1630 m^2 g^{-1}
Grafit Taban düzlemi	0,9 N NaF	3	Yüksek oryantasyonlu pirolitik grafit
Grafit Kenar düzlemi	0,9 N NaF	50–70	Yüksek oryantasyonlu pirolitik grafit
Toz grafit	10% NaCl	35	Yüzey alanı 4 m^2 g^{-1}
Grafit-kumaş	0,168 N NaCl	10,7	Yüzey alanı 630 m^2 g^{-1}
Camsı karbon	0,9 N NaF	~13	Katı hal
Karbon aerojel	4 M KOH	23	Yüzey alanı 650 m^2 g^{-1}

- **Aktif Karbon**

Aktivasyon işleminden geçirilerek elde edilen karbon esaslı malzemeler, aktif karbon (AC) olarak adlandırılır [126]. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) aktif karbonu "karbonizasyon sürecinden önce, esnasında veya sonrasında gazlarla (bazen çinko klorür ($ZnCl_2$) gibi kimyasallar eklenerek) reaksiyona sokulmuş, adsorpsiyon özelliklerini artırmak amacıyla işlenmiş gözenekli karbonlu bir malzeme" şeklinde tanımlamaktadır [127].

Aktif karbon (AC) hazırlanması genellikle iki ana adımı içerir: karbonizasyon ve aktivasyon. İlk adımda, karbon açısından zengin bir organik öncül, çoğu karbon olmayan elementi uzaklaştıran ve kalan karbon atomlarının aromatik halka yapıları oluşturmasına neden olan inert bir atmosferde ısıtılır ve bu da karbon açısından

zengin bir yapıyla sonuçlanır [128]. Sulu bir H_2SO_4 çözeltisi kullanmak gibi kimyasal karbonizasyon da organik öncülleri karbona dönüştürebilir, ancak bu yöntem genellikle geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük verim, daha geniş gözenek boyutu aralığı ve karboksilik asit grupları açısından zengin yüzeylere sahip AC üretir [129]. İkinci adımda yani aktivasyonda, gözenek yapısı daha da geliştirilir. Bu adım, süperkapasitör elektrot olarak performansı için temel faktörler olan gözenekliliği, özgül yüzey alanını ve nihai malzemenin yüzey kimyasını belirlediği için önemlidir. Aktivasyon fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilir.

Fiziksel aktivasyon, karbonize edilmiş hammaddenin yüksek sıcaklıklarda (700–1200 °C) buhar veya CO_2 gibi oksitleyici gazlara maruz bırakılmasını içerir, bu da ek karbon atomlarını uzaklaştırır ve gözenekli bir yapı oluşturur. Hem buhar hem de CO_2 özgül yüzey alanını artırır, ancak gözenek boyutunu farklı şekilde etkiler. Buhar aktivasyonu esas olarak yüzey oksijen gruplarında çok az değişiklikle mevcut mikro gözenekleri genişletirken, CO_2 aktivasyonu yeni mikro gözenekler oluşturarak hem yüzey oksijen gruplarını hem de mikro gözenekliliği artırır [130][131]. Aktivasyon süresi ayrıca mikro gözenekler ve mezo gözenekler arasındaki dengeyi etkiler. Başlangıçta mikro gözenkler de mezzo gözenekler de artar, ancak uzun süreli aktivasyonla mikro gözenekler azalırken mezo gözenekler büyümeye devam eder ve aşırı aktivasyon her iki türü de azaltır [132]. Fiziksel aktivasyon, kolayca kontrol edilebilen iç gözenek yapıları ve minimum impuriteye sahip AC üretme eğilimindedir. Ancak süreç sırasında fazla miktarda karbon uzaklaştırıldığı için verimler daha düşüktür. Bu özellikler yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı, iyi iletkenlik ve düşük maliyetli olması AC'yi süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan karbon bazlı elektrot malzemesi yapar.

Kimyasal aktivasyon ise yüksek sıcaklıklarda organic öncüllerin KOH, $ZnCl_2$, H_3PO_4 gibi kimyasallarla hammaddenin karıştırılıp yüksek sıcaklıkta pirolizlenmesi işlemidir. Kimyasal aktivasyonda her bir aktifleyici ajan farklı bir şekilde termal bozunma mekanizmasını etkiler. Örneğin, metalik potasyum (K), karbon kristallerine gömülerek yapıyı bozar ve gözenek oluşumunu tetikler. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanımıyla uygulanan aktivasyon işleminde ise dehidrasyon yoluyla yapıda karbon birikimi artırılır [133][134][135]. Kimyasal aktivasyon işleminde

geleneksel kimyasalların çevresel etkileri sebebiyle son yıllarda K_2CO_3 and $KHCO_3$ gibi aktive edicilerin kullanılması araştırılmaktadır.

Aktif karbon üretiminde kullanılan başlıca mineraller kömür, petrol koku ve zifttir, başlıca biokütleler ise başta odun ve fındık kabuğu olmak üzere diğer meyvelerdir.

- **Karbon Karası**

Karbon karası, kolloidal boyutlarda (1 – 1000 nm) ve neredeyse küresel şekilli karbon parçacıklarından oluşan bir malzeme grubudur. Genellikle hidrokarbonların kısmi yanması ya da termal ayrışması sonucu gaz fazında üretilir [136][137]. Üretim sırasında, karbon parçacıkları kimyasal olarak birleşerek farklı şekil ve boyutlarda kümeler oluşturur. Karbon karasının temel özellikleri, kullanılan hammadde ve üretim koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir ve genellikle üretim yöntemi ya da kullanım alanına göre sınıflandırılır. Karbon karası, birçok pil ve süperkapasitör elektrotunda kullanılır.

Yüksek iletkenliğe sahip karbon karası yüksek gözenekliliğe sahip, küçük parçacık boyutlu ve kimyasal olarak temiz (oksijensiz) yüzeye sahip malzemelerdir.

Karbon karasında oluşan kümelerin yoğunluğu elektrik iletkenliği etkileyen bir faktördür. Yoğunluk arttığında elektrik iletkenliği de artmaktadır.

Karbon karasının BET yüzey alanı geniş bir aralıkta değişir; 10 $m^2 \cdot g^{-1}$'in altında başlayıp 1500 $m^2 \cdot g^{-1}$'in üzerine çıkabilir [138]. Gözeneklilik ise yüzeyde hafif çukurlaşmadan parçacıkların içinin oyulmasına kadar farklılık gösterir. Karbon karasının yüzey alanı, diğer yüksek yüzey alanlı karbon formlarına kıyasla daha erişilebilir kabul edilir.

Süperkapasitör elektrotları, bağlayıcı içeren yüksek yüzey alanlı karbon karasından üretilmiş olup, özgül kapasitansları 250 $F \cdot g^{-1}$'e kadar çıkabilmektedir; bu da 10–16 $F \cdot cm^{-2}$ aralığında çift tabaka kapasitansına karşılık gelir [139][140]. Ancak, yüksek yüzey alanlı karbon karasının düşük sıkıştırılmış yoğunluğu ve mekanik dayanıklı elektrotlar üretmek için genellikle yüksek miktarda bağlayıcı gerektirmesi, elektrotların elektriksel iletkenliğini ve hacimsel kapasitansını düşürür.

Karbon karasının ince ve dallanmış yapısı, iri parçacıklar arasındaki boşlukları doldurmak için idealdir. Bu, parçacıklar arasındaki elektriksel teması iyileştirmenin yanı sıra, karbon elektrotlarında toplam hacmin yaklaşık %25–40'ını oluşturan

parçacıklar arası boşluk hacminin ayarlanmasına da olanak tanır. Karbon elektrotlarında bir miktar boşluk, elektrolit rezervuarı görevi görerek elektrolitin karbon parçacıklarının iç gözenekliliğine erişimini sağlar. Ancak aşırı boşluk, cihazın hem hacimsel hem de kütlesel enerji yoğunluğunu azaltabilir. Bu boşlukların gözenekli karbon karası ile kısmen doldurulması, ek kapasitans sağlamakla kalmaz, aynı zamanda boşlukları tamamen dolduracak fazla elektrolitin yerini alarak ıslak elektrot ağırlığını ve dolayısıyla hücre maliyetini düşürür [24].

- **Karbon Fiber**

Ticari karbon lifler, selüloz (rayon), fenolik reçineler, poliakrilonitril (PAN) ve zift bazlı malzemeler gibi termoset organik malzemelerden üretilir [141]. Karbon fiberlerin üretim süreci üç aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak öncül malzeme çözelti ya da da eriyik hale getirilir. Bu malzeme bir kalıp veya lif üretim başlığından geçirilerek ince lif haline getirilir. Son aşamada lifler 200–400°C'de oksidasyona dirençli hale getirilir. 800–1500 °C'de inert ortamda karbon yapı oluşturulur. Ham lifler kontrollü oksitleyici ortamda (400–900 °C) aktifleştirilir veya yüksek sıcaklıkta (3000 °C'ye kadar) grafitleştirilir.

Karbon fiberlerin kalitesi yapısına ve içeriğindeki aromatik bileşenlere bağlıdır. Bu durum da kullanılan öncüllere ve üretim tekniklerine bağlı olarak değişmektedir.

Zift bazlı liflerden üretilen karbon fiber, PAN gibi sert karbonlara kıyasla daha iyi elektriksel özellikler sunarlar. Fenolik reçinelerden üretilen karbon fiberler ise yüksek yüzey alanına sahiptirler [142].

Aktif karbon fiberler (ACF) yaklaşık 10 μm çapındadır ve çoğunlukla mikro gözenekli (<2 nm) bir yüzeye sahiptir. ACF'lerin gözenekliliği büyük ölçüde lifin yüzeyinde yer alır ve böylece aktif bölgelere iyi erişim sağlar. Aktif karbonun yapısının aksine, hem gözenek çapı hem de gözenek uzunluğu ACF'lerde daha kolay kontrol edilebilir. Bu özellikler, hem yüksek adsorpsiyon kapasiteleri hem de adsorpsiyon oranları elde edilebildiğinden ACF'leri önemli bir elektrot malzemeleri haline getirir. Karbon fiberler demet, doğranmış elyaf, paspas, keçe, kumaş ve iplik gibi birçok formda bulunabilirler. Yüzey alanları 2500 $m2 \cdot g^{-1}$'e kadar olan kumaşlar ticari olarak kullanılmaktadır [143].

- **Grafen**

Grafen, enerji depolama alanında önemli bir rol oynayan bir diğer karbon bazlı malzemedir ve süperkapasitör elektrodu olarak görev yapar. İki boyutlu (2D) bir karbon allotropu olan grafen, olağanüstü elastikiyet ve esnekliğin yanı sıra yüksek elektriksel ve termal iletkenlik gibi önemli özelliklere sahiptir.

Doğada grafit halinde bulunan grafeni tek katmanlı bir yapıya dönüştürmek her zaman zor olmuştur. 2004 yılında, Andre ve Konstantin yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafitten grafit pullarını soyarak grafit pullarının her iki tarafını özel bantla yapıştırmış ve bandı soymak süretiyle bu işlemi sürekli olarak tekrarlayarak ilk kez tek katmanlı grafen elde etmişlerdir. Grafenin üstün termal ve elektrik iletkenliği, grafenin elektrot malzemeleri, yarı iletken cihazlar, şeffaf ekranlar, sensörler gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmasını sağlar. Grafenin çekici özellikleri nedeniyle, çeşitli araştırma grupları süperkapasitör elektrotlarında grafeni kullanmak için farklı yöntemler geliştirmiştir. Kong ve ekibi, doğal bambudan piroliz ve kimyasal aktivasyonla yüksek yüzey alanına sahip, kırışık yapılı gözenekli grafen nanosheetleri üretmiş ve bu malzeme süperkapasitörde yüksek özgül kapasitans ve enerji yoğunluğu sağlamıştır [144]. Yang ve Bock ise grafit oksidi lazerle indirgeme yöntemiyle grafen üretmiş, bu malzeme elektrolit türüne bağlı olarak iyi kapasitans değerleri göstermiştir [145]. Wu ve arkadaşları, grafen oksit bazlı jelin sulu ortamda indirgenmesiyle dalgalı yapıda, elektrolit iyonlarına erişimi artıran serbest duran grafen filmler elde etmiş ve esnek süperkapasitörlerde yüksek performans sergilemiştir [146]. Yan ve ekibi ise GO'yu yüksek sıcaklıkta indirgedikten sonra hızlı soğutma yaparak tabakaların aglomerasyonunu önleyen ve iyon difüzyonunu kolaylaştıran dalgalı grafen yapıları oluşturmuş, bu malzeme de yüksek kapasitans ve dayanıklılık göstermiştir [147]. Bu çalışmalar, grafenin yapısal modifikasyonları ve üretim yöntemlerinin süperkapasitör performansını önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır.

- **Camsı Karbon**

Camsı ya da polimerik karbon olarak da adlandırılan camsı karbonlar polimer reçinelerinin termal bozunması ile üretilir. Üretiminde genel olarak fenolik reçineler ve furfuril alkol kullanılır. Öncü reçineler çok yavaş bir şekilde karbonize

edildikten sonra yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Bu karbonların fiziksek özellikleri 600-3000 ºC maksimum ısıl işlem sıcaklıklarına bağlı olarak değişiklik gösterir.

Camsı karbonlar, düşük erişilebilir yüzey alanına (~1,5 $g \cdot cm^{-3}$) ve önemli miktarda izole ve kapalı gözenek içeren bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler (1-5 nm boyutunda), rastgele yönlenmiş ve iç içe geçmiş grafen tabakalarının oluşturduğu boşluklardan kaynaklanır. Ortaya çıkan rijit yapı, camsı karbonlara grafitten daha yüksek çekme ve basma dayanımı kazandırır. Camsı karbonlar elektriksel olarak çok düşük direnç gösterdiği için (~$3\text{-}8\times10^{-4}$ Ω·cm) düşük iç direnç gerektiren yüksek güçlü süperkapasitörler için idealdir [138][148].

Camsı karbonların kapalı gözenek yapıları termal ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri ile açılarak EDLC için uygun yüksek yüzey alanı elde edilmesine olanak sağlanır. Isıl işlem, elektrokimyasal oksidasyon işlemlerinden daha geniş ve daha erişilebilir bir gözenek yapısı sağlamaktadır. Bu sebeple termal olarak aktive edilmiş numuneleri kullanan elektrotlar, özellikle yüksek frekanslarda ve sulu olmayan elektrolitler kullanıldığında daha düşük iyonik direnç sergiler, Termal olarak oksitlenmiş camsı karbonlar hacimsel yüzey alanı olarak 1800 $m^2 \cdot cm^{-3}$ yüzey alanı ve 20 $F \cdot cm^{-2}$ çift tabaka kapasitans değeri göstermektedir [149][150].

Camsı karbonun aktivasyonu sırasında yüzeyde açık gözenekli bir tabaka oluşur. Bu aktif tabakanın büyümesi ve kalınlığı, oksitleyici ajanın (örneğin oksijen) tabakaya difüzyon hızıyla kontrol edilir. Aktive edilmiş camsı karbon levhalarda, yüzeyde gelişen bu gözenekli tabaka, alt tabakadaki karbon malzemeye hem mekanik hem de elektriksel olarak sıkı bir şekilde bağlı kalır. Bu sayede alt tabaka, aktif katman için iletken bir destek görevi görür. Bu özellik, yüksek güç gerektiren süperkapasitörlerde elektrot seçimi için kritik bir avantaj sağlar [24].

- **Karbon Aerojel**

Karbon aerojeller, organik aerojellerin piroliz yoluyla elde edilen, yüksek gözenekliliğe sahip malzemelerdir. Genellikle resorsinol ve formaldehitin sol-jel yöntemiyle poli-yoğuşması sonucu sentezlenirler ve ardından piroliz uygulanır. Sol-jel işleminin koşulları değiştirilerek aerojellerin makroskobik özellikleri, yani yoğunluk, gözenek boyutu ve şekil gibi parametreler kontrol edilebilir. Aerojel yapısı, birbirine bağlı kolloidal karbon parçacıklarından veya polimerik

zincirlerden oluşur. Piroliz sonrasında elde edilen karbon aerojeller, çoğu aktif karbondan daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterir [151][152].

Resorsinol-formaldehit bazlı karbon aerojeller, yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı (400–1000 $m^2 \cdot g^{-1}$), düzenli gözenek boyutları (çoğunlukla 2–50 nm) ve yüksek yoğunluk özellikleri nedeniyle tercih edilir. Bu malzemeler monolitik bloklar, kompozitler, ince filmler, tozlar veya mikro küreler şeklinde üretilebilir. Sol-jel yönteminin esnekliği sayesinde, aerojel tozlarından bağlayıcı kullanılarak karbon elektrotlar oluşturulabilir veya bağlayıcısız monolitik elektrotlar üretilebilir. Ayrıca, karbon lifleri veya dokunmuş kumaşlar sol-jel öncüsüne entegre edilerek birkaç yüz mikron kalınlığında ince ve mekanik olarak dayanıklı aerojel elektrotlar hazırlanabilir [153][154][155].

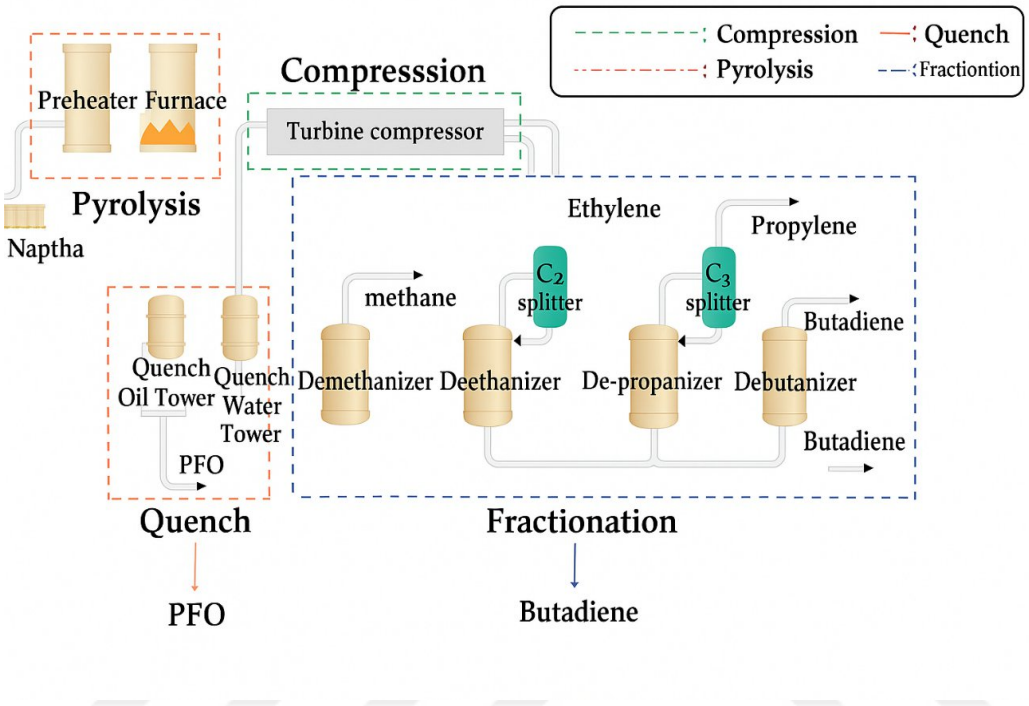
Termal aktivasyon ile karbon earojellerin yüzey alanları dramatik olarak artarken kapasitans değerlerindeki artışın çok az olduğu görülmüştür. Bunun sebebi karbon aerojellerin kapasitans değerindeki artışı etkileyen başlıca özelliğin toplam yüzey alanı değil, elektrotun mezogözenekli yüzey alanı ile ilişkili olmasıdır [156][157].

3.2.4.3 Pirolize Fuel Oil (PFO)

Karbon esaslı ürünlerin üretilmesi için birçok farklı karbon içeriğe sahip malzeme kullanılmaktadır. Bu malzemelerden en önemlisi petrol ve petrolün rafine edilmesi sonucu elde edilen çeşitli yakıt ve ara ürünlerdir. Bunların başlıcaları benzin, dizel, jet yakıtı, fuel oil ve ağır fuel oil (alfalt, katran, parafin mumu, diğer ağır yağlar) ürünleridir. Ara ürün olarak elde edilenler ise hidrojen, hafif hidrokarbonlar, formatlar ve yüksek aromatiklere sahip nafta türü ürünlerdir. Ara ürünler olduğu gibi kullanılmayıp ilave işlemlerle kullanıma hazır hale getirilmektedir. Örneğin, plastik hammaddesi olarak kullanılan etilen ve piropilen gibi ürünlerin üretiminde yüksek aromatiklere sahip nafta ara ürünü kullanılmaktadır. Plastik üretimi için gerekli olan etilen ve piropilenlerin yıllık üretimi sırasıyla 150 ve 90 milyon metrik tonun üzerinde olduğu için tüketilen nafta ve çıkan atık ürün miktarı önemli bir yer teşkil etmektedir [158][159].

Etilen ve propilen üretimi esnasında naftanın buharla parçalanma (steam cracking) yöntemi söz konusudur. Buharla parçalama yöntemi, doymuş hidrokarbon daha küçük ve doymamış hidrokarbonlara parçalandığı bir petrokimyasal işlemdir. İşlem sonrası yüksek tonajlı sıvı Pirolize Fuel Oil (PFO) atık ürün olarak ortaya

çıkmaktadır. Şekil 3.6'da naftadan etilen ve propilen elde etmek için yapılan işlemler bütünü görülmektedir.



Şekil 3.6 Buharla Parçalama İşlemi ve PFO Üretimi [160]

Nafta, öncelikle 650 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra, piroliz fırınında 750–900 °C'ye çıkarılır ve 0,4–1 saniyede küçük moleküllere, özellikle hafif olefinler ve aromatiklere ayrılır. Bu endotermik reaksiyon yüksek ısı gerektirir. Ardından, yan reaksiyonları önlemek için kırılmış gaz hızla soğutulur. Bu araşa piroliz aşamasıdır. Daha sonra, elde edilen gaz soğutma sistemleri kullanılarak 800–900 °C'den 300–425 °C'ye soğutulur (Quenching). Bu soğutma, aromatikler ve poliaromatiklerin oluşumunu engelleyerek katran, kok ve polimerleşmeyi önler. Soğutulan gaz, benzin fraksiyonatörüne gönderilir. Burada alt kısımda pirolize fuel oil (PFO) toplanırken, gaz üstten işlenip sıkıştırma işlemine gönderilir. PFO'nun elde edildiği aşama burasıdır. Soğutma kulesinden çıkan işlenmiş gaz sıkıştırılır. Sıkıştırma bölümünde, işlenmiş gazın basıncı 1–2 bardan 40–50 bara yükselten 4–6 kademeli santrifüj kompresörler kullanılır. Sıkıştırma işlemi sırasında, bir temizleme kulesi ile H_2S ve CO_2 gibi toksik bileşikler gazdan ayrılarak gazın temizliği sağlanır [160].

Sıkıştırılmış gaz, düşük sıcaklık fraksiyonasyonu yöntemiyle H_2, metan, etilen, propilen ve karışık C-4 bileşenlerine ayrılır. Gaz, de-metanizer kolonuna girer ve metan kolonun üst kısmında ayrılır. De-metanizer altından çıkan gaz, de-etanizer kolonuna yönlendirilir ve C_2 bileşenleri burada üst kısımda ayrılır. De-etanizer altındaki gaz, C_{3+} bileşenleri içerir ve bu gaz, de-propanizer kolonunda C_{4+} bileşenlerden ayrılır. C_{3+} bileşenler, propilen fraksiyonlu C_{4+} bileşenlerden geçtikten sonra düşük olefinler (bütadien) ve piroliz benzini üretimi için de-butanizer kolonuna gönderilir [160].

Soğutma (quenching) aşamasında ağırlık olarak %30 oranında PFO atığı elde edilmektedir [161]. Bu miktarda çıkan bir atık malzemenin geri dönüşümü büyük bir önem arz etmektedir. Üretime katılan tüm hammaddelerin içeriğinde bulunan poliaromatik hidrokarbonlar ve karbon miktarının artması, üretim sonrası elde edilen katı kok tortusunun ve PFO miktarının artmasına sebebiyet verir. Bu sebeple, elde edilen PFO'ların kimyasal içeriği çeşitlilik göstermektedir. Genel olarak baktığımızda PFO'lar aromatikler, nafta ve paraffin içeriğe ve uzun hidrokarbon bağlara (C_6-C_{40}) sahiptirler [162].

Zengin karbon oranı sebebiyle PFO'lar uygun üretim yöntemleri ile karbon esaslı ürünlerin üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilirler. PFO kullanımı ile çevresel ve ekonomik faydalar sağlanarak ve ticari olarak satılan ürünlere benzer niteliklere sahip karbon bazlı ürünler elde edilmesi sağlanabilir [163].

3.3 Elektrolit Malzemesine Göre Süperkapasitörler

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler, enerji depolama sistemlerinin elektrokimyasal performansını, kullanım ömrünü, kararlılığını ve güvenliğini doğrudan etkileyen önemli bileşenlerdir. Her elektrolit türü, süperkapasitörlerde kullanıldığında farklı avantajlar ve dezavantajlar sergiler. Bu nedenle elektrolit çeşitlerine göre süperkapasitörler üç ana başlıkta incelenmektedir: sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvı elektrolitler.

3.3.1 Sulu Elektrolit İçeren Süperkapasitörler

Sulu elektrolitler, organik elektrolit ve iyonik sıvı elektrolitlerden farklı olarak, özel çevre koşulları gerektirmeden laboratuvar ortamında kolayca hazırlanabilirler. Yüksek iyonik iletkenlikleri sayesinde süperkapasitörlerde etkin bir kullanım

sunarlar. Organik ve iyonik sıvı elektrolitlere göre daha yüksek iyonik iletkenlik ve kapasitans değerleri sağlarken, çalışma gerilim aralıklarının dar olması (genellikle 1-1,2 V aralığı) nedeniyle yüksek gerilim uygulamalarında sınırlıdırlar. Ayrıca, çevre dostu ve ekonomik yapıları nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

Sulu elektrolitler kendi içlerinde asidik, bazik ve nötr elektrolitler olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Yaygın olarak kullanılan sulu elektrolitler arasında KOH, NaOH, LiOH, Na_2SO_4, H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Li_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $BaSO_4$, KCl, NaCl, LiCl, HCl, CsCl, $CaCl_2$, KNO_3, $LiNO_3$, $Na(CH_3COO)$, $Li(CH_3COO)$, $Mg(CH_3COO)_2$, Na_2HPO_4, $NaHCO_3$, $Na_2B_4O_7$, Li-SiW, Na-SiW ve K-SiW gibi bileşikler bulunmaktadır.

3.3.2 Organik Elektrolit İçeren Süperkapasitörler

Organik elektrolitler genellikle organik çözücüler içerisinde çözünen iletken tuzlardan oluşur. Organik elektrolitlerin performansı, iyon boyutu, iyon-çözücü etkileşimleri, iletkenlik ve viskozite gibi parametrelere bağlı olarak değişir. 2,6-2,9 volt gibi yüksek gerilim aralıklarında çalışabilen süperkapasitörlerde organik elektrolitler tercih edilir. Bu elektrolitler, yüksek çalışma gerilimleri sayesinde sulu elektrolitlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu sunarlar. Elektrolitlerde bulunan çözücüler, iletken tuzlar ve safsızlıklar çalışma gerilim aralığını etkileyen kritik faktörlerdir. Organik elektrolitler yüksek çalışma potansiyeli aralığına sahiptir, ancak içerdikleri büyük molekül yapılı iyonlar düşük iletkenlik ve düşük dielektrik sabiti ile sonuçlanır. Bu büyük iyonlar, elektrot malzemelerinin gözeneklerine nüfuz etmekte zorlanır ve sonuç olarak yüksek iç direnç ile daha düşük kapasitans değerlerine sebep olur. Elektrot gözenekleri ile uyumlu büyüklükte iyonlar içeren elektrolitlerin kullanımı bu açıdan önemlidir.

En yaygın kullanılan organik elektrolitler arasında tetraetilamonyum tetrafluoroborat ($TEABF_4$)/propilen karbonat (PC), tetraetilamonyum tetrafluoroborat ($TEABF_4$)/asetonitril (ACN), 1-etil 3-metilimidazolyum tetrafluoroborat ($EMIMBF_4$)/asetonitril (ACN), PMMA/PC/$LiClO_4$/HQ, 1-etil 1-metilpirolidinyum ($MEPYBF_4$)/propilen karbonat (PC), trietilmetilamonyum ($TEMABF_4$)/propilen karbonat (PC), tetrametilen-pirolidinyum ($TMPYBF_4$)/propilen karbonat (PC), $LiClO_4$/PC ve $LiPF_6$/EC/DEC bulunur.

Organik elektrolitlerin psödokapasitans özellikleri sınırlıdır ve kullanım sürecinde hızlı bozulmaları dezavantaj oluşturur.

3.3.3 İyonik Sıvı Elektrolit İçeren Süperkapasitörler

İyonik sıvılar, erime sıcaklıkları 100 °C'nin altında olan tuzlardır ve organik katyonlar ile organik/inorganik anyonların birleşiminden oluşurlar. İyonik sıvılar, yapısal özelliklerinin kolayca modifiye edilebilmesi sebebiyle elektrolit olarak araştırmalarda yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin alev almaz yapıları, yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılıkları ve yüksek çalışma gerilimleri (>3 V) önemli avantajlarıdır. İyonik sıvılar, organik elektrolitlere göre daha üstün performans sunabilir.

Süperkapasitörlerde kullanılan iyonik sıvılar, amonyum, sülfonyum, imidazolyum, pirolidinyum ve fosfonyum gibi katyonlar ile hekzaflorofosfat (PF_6), tetrafloroborat (BF_4), bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI), bis(florosülfonil)imid (FSI) ve disiyanamid (DCA) gibi anyonlardan oluşmaktadır.

4
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilen malzemeler temel olarak; karbon-esaslı malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler olarak üç gruba ayrılırlar. Oldukça yüksek güç yoğunluğu ve uzun döngü ömrü gibi sayısız avantaja sahip olmalarına rağmen karbon malzemelerin düşük enerji yoğunluklarında kullanımı sınırlıdır. Ancak bu gözenekli karbon malzemeler, düşük maliyetleri, yerleşik üretim teknikleri, kontrol/modifiye edilebilir yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, gözenek şekli ve yüzey kimyası sayesinde diğer elektrot malzemelerinden (iletken polimerler ve metal oksitler) çok daha avantajlıdır. Aktif karbon üretiminde oldukça yüksek sayıda farklı hammadde kullanılmaktadır. Bunlar bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, lignoselülozik maddeler, meyve çekirdekleri v.b), fosil kökenli (kömür, linyit, turba, petrol koku) ve polimerik maddeler olarak sınıflandırılabilir. Modifikasyona uygun yüzey kimyasının yanı sıra gelişmiş özellikleri nedeniyle, karbon bazlı malzemeler, etkin yüksek enerjili ve yüksek güçlü enerji depolama cihazlarının yapımında kullanılabilmektedirler. Bu konuda karbon nanotüpleri (CNT'ler), grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (GO ve rGO), aktif karbon (AC) gibi karbon bazlı malzemeler, olağanüstü termal, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı elektrokimyasal enerji depolanması amacıyla süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanımına ilişkin uygulama alanında büyük ilgi görmüştür. Hızla genişleyen enerji pazarlarının, özellikle elektrikli araç ve büyük ölçekli enerji depolama pazarlarının taleplerini karşılamak amacıyla, yapı-özellik ilişkilerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılması temelinde fonksiyonel karbon malzemelerinin rasyonel bir şekilde tasarlanmasını gerektirmektedir. Karbon malzemelerin boyutsal değişimleri ve hibridizasyonları, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının performanslarının iyileştirilmesinde rol alan anahtar faktörlerdir. Ayrıca karbon-esaslı malzemeler çeşitli diğer malzeme gruplarıyla

birleştirilebilir veya esnek enerji depolama cihazları oluşturmak için çeşitli mikro yapılar oluşturabilir. Bu nedenle enerji dönüşümü ve depolama yeteneklerine sahip umut verici ve uygun maliyetli karbon-esaslı malzemelerin keşfi ve üretimi son derece büyük bir önem taşımaktadır [164].

Literatörde karbon esaslı-malzemelerin süperkapasitör uygulamalarında son derece başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin Xie ve ark. MgO'i altlık olarak kullanarak, benzenden karbon nanokafes yapısı elde etmişlerdir. Elde edilen bu malzeme geleneksel süper kapasitör elektrot malzemelerinden daha üstün, yüksek kararlılıkla geniş bir şarj-deşarj oranları aralığında yüksek spesifik kapasitans sergilemiştir. Bu mükemmel performansın malzemenin geniş spesifik yüzey alanı, iyi gözenekliliği ve düzenli yapısından ileri geldiği belirtilmiştir. Kapasitif özelliğin 312–2053 $m^2 \cdot g^{-1}$ aralığında ayarlanabilir geniş spesifik yüzey alanlarına sahip malzemelerin morfolojisi ve yapıları tarafından ayarlanabileceği saptanmıştır. Çift elektrotlu bir sistemde en iti malzemenin üzere 260 $F \cdot g^{-1}$'lık bir spesifik kapasitans sergilediği belirlenmiştir.10 $A \cdot g^{-1}$ gibi yüksek bir akım yoğunluğu uygulandığında bile 1000 döngü boyunca bu malzemenin iyi bir performans gösterdiği saptanmıştır. Spesifik kapasitansın ilk 1000 döngü boyunca 173'ten 156 $F \cdot g^{-1}$'e düştüğü ve sonraki 9000 döngü boyunca neredeyse sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen karbon esaslı malzemenin yüksek kapasitans ve döngü stabilitesi sağladığı saptanmıştır [165].

Liu ve ark. pamuk liflerini karbon kaynağı olarak kullanarak karbon esaslı elektrot malzemesi elde etmişlerdir. Çalışmalarında NaOH ve ürenin selüloz üzerinde şişme etkisini kullanarak pamuk lifleri ön işlemden geçişmiş sonrasında ise yaptıkları kalsinasyon ile gözenekli mikrotübüler bir yapı elde etmişlerdir. Bio-şişirme yöntemi düzenli gözeneklere sahip (2,63 nm boyutlarında) bir yapının oluştuğunu ve bu yapının yüksek yüzey alanına (584,49 $m^2 \cdot g^{-1}$) sahip olduğu saptanmıştır. Elektrokimyasal testler sonucunda gözenekli yapının 0,3 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 221,7 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerine sahip olduğu ve 2 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğu altında 6000 döngü sonrası sadece %4,6 kapasitans düşüşü sergilediği gözlemlenmiştir. Gözenekli mikroyapılar arasında boşlukların bulunmasını bu sonuçta etkili olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca çalışmada elde edilen veriler geleneksel yöntemlerde kullanılan malzemelerle karşılaştırılmıştır [166].

Zhou ve ark. elektrik iletkenliği zayıf olmasına rağmen yüksek iyon geçirgenliği, gözenekli yapıları ve düşük üretim maaliyetleri sebebiyle tercih edilen heteroatom katkılı düzenli gözeneklere sahip karbonlu malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırmak için yapıya karbon nanotüpler ekleyerek bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışma sonunda yüksek iyon transferi ve depolama miktarının yapıya karbon nanotüp eklenmesi ile arttığı görülmüştür. Azot atomunun yapıya katkılanması ile yüksek bağ gücü bulunan üç boyutlu hibrit bir yapı elde edilmiş ve bunun sonucunda 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 293,1 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans ve 30 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 207 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 10000 döngü sonrası malzemenin kapasitansının %99'unu koruduğu görülmüştür. Ayrıca üretilen simetrik süperkapasitörün 874,98 $W \cdot kg^{-1}$ güç yoğunluğuna ve 27,46 $Wh \cdot kg^{1}$ enerji yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen bu üç boyutlu hibrit yapının gelişmiş süperkapasitörlerin üretimi için yenilikçi bir yöntem olduğu belirtilmiştir [167].

Appi ve ark. yürüttükleri çalışmada yüksek yüzey alanı, stabil kimyasal özellikleri ve yüksek iletkenliği ile ön plana çıkan iki boyutlu grafeni üre yardımı ile indirgeyerek daha çevresel olan indirgenmiş grafen oksit elde etmişlerdir. Bu çalışmada yürütülen elektrokimyasal ölçümler sonrası 0,1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 327,2 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri elde edilirken, elektrotun 312,69 $W \cdot kg^{-1}$ güç yoğunluğunda 46,96 $Wh \cdot kg^{-1}$ enerji yoğunluğu gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca malzemenin 50000 döngü sonrası kapasitansının %87,8'ini koruduğu saptanmıştır [168].

Liu ve ark. düşük ağırlık ve sahip olduğu kısa iyon difüzyon yolu ile iyi bir elektrot malzemesi olan içi boş gözenekli karbonun (HPCF) aktif bölgelerini ıslak spin, kimyasal köpük stratejisi ve karbonizasyon- aktivasyon yöntemlerini kullanarak karbon esaslı bir malzeme üretmişlerdir. Kullandıkları yöntemle üretilen HPCF malzemesinin düzenli mezo-mikro gözenekler içerdiği saptanmıştır ve bu malzeme süpekapasitörlerde elektrot malzemesi olarak test edilmiştir. Elde edilen yapıda, birbiri ile bağlantılı makro gözenekler sayesinde elektrolitin elektrot içerisine sızmasının kolaylaşırtığı ve mezo gözenekler sayesinde iyon geçişini sağlandığı belirtilmiştir. Elde edilen ürünün (HPCF-10) kendisi ve psödokapasitatif özellik gösteren Mn_3O_4 katkılı halinin elektrokimyasal sonuçlarına bakıldığında ise 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda sırasıyla 283 $F \cdot g^{-1}$ ve 353 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerleri, 10000

şarj-deşarj sonrası ise sırasıyla %100 ve %90,5 kapasitans değerlerini korunduğu görülmüştür. HPCF-10 ve katkılı HPCF-10 malzemelerinin sırasıyla 17,8–8,4 $Wh \cdot kg^{-1}$ enerji yoğunluğu ve 2,5–29,7 $kW \cdot kg^{-1}$ güç yoğunluğuna ulaştığı da saptanmıştır [169].

Lobato-Peralta ve ark. tarım atığı olarak nitelendirilebilecek mısır kabuğunu potasyum karbonatla farklı oranlarda doyurarak (1:1-1:3) ve farklı sıcaklıklarda (500-800 ℃) karbonizasyon ve aktivasyon işlemini gerçekleştirerek aktif karbon üretmiş ve sonrasında da bu malzemeleri süperkapasitör elektrot malzemesi olarak test etmişlerdir. Potasyum karbonatla 1:2 oranında ve 650 ˚C'de yapılan işlem sonrası elde edilen aktif karbonda en iyi yüzey alanı (1115 $m^2 \cdot g^{-1}$) ve süngerimsi gözenekli yapı elde edilmiştir. Bu ürünün ürün 5 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında 269 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri verdiği saptanmıştır. Çalışmada ayrıca, bu malzeme kullanılarak simetrik süperkapasitör hazırlanmış ve elektrolit olarak 0,5 M H_2SO_4 kullanılmıştır. Yapılan testlerde yaklaşık 10 $Wh \cdot kg^{-1}$ enerji yoğunluğuna erişilmiştir. Ayrıca 20000 döngü sonrası sistemin stabil olduğu ve kapasitans değerinin %99,5'ini koruduğu gözlemlenmiştir [21].

Chen ve ark. elastik ve giyilebilir elektrot malzemesi olan selüloz bazlı karbon fiberin düşük fiziksel özelliklerini iyileştirmek için fibrilli kağıt hamurunun termal karbonizasyon, çift aktivasyon yöntemlerini birlikte kullanarak selüloz bazlı aktif karbon fiber kağıt (ACFP) elde etmişlerdir. Elde edilen ACPF malzemesinin, 808 ile 1106 $m^2 \cdot g^{-1}$ aralığında yüzey alanı, 1640 ile 1786 $S \cdot m^{-1}$ aralığında iletkenlik, ve 4,6 ve 6,4 MPa aralığında değişen çekme gerilimi değerlerine sahip olduğu ve esnek yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ürün ayrıca 165 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri göstermiştir. Ayrıca, bu malzemeye elektroaktif malzemeler eklenerek elektrokimyasal özellikleri artırılmıştır. ACFP'de bulunan selüloz bazlı aktif karbon yüksek enerji depolamaya olacak sağlarken, yapıda karbon fiberlerin malzemede düşük termal genişleme katsayısı ve yüksek elektrik iletkenliğine neden olduğu saptanmıştır [170].

Farma ve ark. KOH (%5), karbon nanotüp (%5) ve palm yağından elde edilmiş karbonlardan (%90) oluşan bir bileşim kullanarak kullanarak yeşil monolitler üretmişlerdir. Bu ürünlere daha sonra farklı sıcaklıklarda (600-800 ℃) karbonizasyon ve CO_2 aktivasyonu yapılarak aktif yeşil monolitler elde edilmiştir (ACM). Çalışma sonrası prosesteki sıcaklık değişkenlikleri sebebiyle mikroyapıda,

elektrik iletkenliğinde ve gözenek yapısında büyük farklılıklar ortaya çıktığı görülmüştür. Yapılan elektrokimyasal testler neticesinde 700 ℃ (ACM7) ve 800 ℃ (ACM8) sıcaklıklarda yürütülen karbonizasyon ile üretilen malzemelerin yüksek kapasitans değerleri olduğu görülmüştür. ACM7 ve ACM8'in kapasitans değerlerinin 77 $F \cdot g^{-1}$ ve 85 $F \cdot g^{-1}$; enerji yoğunluğunun 2,2 $Wh \cdot kg^{-1}$ ve 2,1 $Wh \cdot kg^{-1}$ ve güç yoğunluklarının 156 $W \cdot kg^{-1}$ ve 161 $W \cdot kg^{-1}$ değerlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Sonuç olarak karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının birbirine yakın tutulması sonucunda biokütle esaslı karbonlarda daha iyi elektrokimyasal özellikler elde edilebileceği belirlemiştir [171].

He ve ark. kısa gözenek yapıları sebebiyle elektrod malzemesi olarak tercih edilen oluklu grafen nanolevhaları çok daha ucuza üretmek için farklı bir yöntem geliştirmişlerdir. Yürüttükleri çalışmalarında ilk kez direkt bir petrol ziftinden oluklu grafen nanolevhalar üretilmiştir. Deneysel çalışmalarında petrol zifti KOH ile karıştırıldıktan sonra nano yapılı MgO levhanın üzerine dökülerek karbonize edilmiştir. Böylece petrol zifti polimerize olurken birbirine bağlı filmler elde edilmiştir. Filmlerin asit ile yıkanması sonucu ince film yapısında oluklu grafen yapılar elde edilmiştir. Yapının 2132 $m^2 \cdot g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen grafenin elektrot, 6 M KOH'un elektrolit olarak kullanılması ile kurulan süperkapasitörün 0,05 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğu değerinde 280 $F \cdot g^{-1}$, 20 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğu değerinde 233 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğu değerinde 1000 şarj- deşarj döngüsü sonrası hala kapasitansının %96,8'ini koruduğu da gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yürütülen çalışma ile ucuz petrol ziftinden büyük miktarda elektrot malzemesi elde edilmesi için yenilikçi bir yöntem ortaya konulmuştur [172].

Han ve ark. çalışmalarında nanotüple aktifleştirilen karbon kompozit elektrotların üretimi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem 110 ℃'de viskoz hale gelen yumuşatılmış ziftin çok duvarlı karbon nanotüplerle karışımından sonra 900 ℃'de kimyasal aktivasyonunu içermektedir. Nanotüplerde bulunan meso/makro gözeneklere yumuşatılmış ziftin dolduğu ve ısıl işlem sonunda iyi diperse edilmiş karbon nanotüpler ve grafitik karbonlar ihtiva eden bir elektrot elde edildiği gösterilmiştir. Bu malzemenin süperkapasitör tesleri sonucunda 11,9 $Wh \cdot kg^{-1}$ enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Sonuç olarak karbon nanotüp temelli kompozit elektrotların üretimi uygun bir yöntem sunulmuştur [173].

Beaucamp ve ark. sürdürülebilir elektrot malzemesi üzerinde çalışmışlardır. Lignin-esaslı hidrojelleri poly(ethylene) glycol diglycidyl ether (PEGDGE)'i çapraz bağlayıcı olarak elde etmişlerdir ve üründeki farklı çapraz bağlayıcı oranlarının olduğu bölgelerin hidrojellerin yapısal ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlacıların oranının arttığı bölgelerde gözenek büyüklüğünün arttığını saptamışlardır. Hidrojel yapıya hidrofilik yapıların eklenmesi, çapraz bağlayıcıların artması durumunda hidrojelin şişme kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Çalışmanın sonunda dondurularak kurutulmuş lignin hidrojellerinin karbonizasyonu gerçekleştirilerek gözenekli karbon aerojeller elde edilmiş ve bu karbon esaslı malzeme süperkapasitörlerde test edilmiştir. Simetrik süperkapasitörde yapılan testlerde 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 8,7 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri elde edilmiştir. Böylece ligninin yüksek performanslı süperkapasitör için uygun bir hammalzeme olduğu belirlenmiştir [174].

Yang ve ark. kömür katran ziftinin (CTP) gözenekli karbon olarak elektrot malzemesinde daha verimli kullanılabilmesi için çalışma yürütmüşlerdir. Normalde CTP'de bulunan aromatik hidrokarbonlar hidrofobik olduklarından sulu ortamda iyi dağılma gösteremezken aynı zamanda aktivasyon oranının düşük ve orantılı olmamasına sebebiyet verdiği belirtilmiştir. Dolayısıyla bu hidrokarbonların ısıl işlem proseslerinde bölgesel yoğunlaşmalarından dolayı da gözenek yapısı olumsuz etkilendiği vurgulanmıştır. Bu nedenle CTP'nin, H_2O_2 ve HNO_3 ile modifikasyonu yapılmıştır. Daha sonra aktivasyon işlemi yapılarak her iki modifiye edilen ürünün gözenekli karbon yapısına sahip olması sağlanmıştır. HNO_3 ile modifiye yapılmış ürünün 2087 $m^2 \cdot g^{-1}$'lik yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür belirlenmiş ve üç elektrotlu sistemde 0,5 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 318,1 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değerine sahip olduğu saptanmıştır [175].

Zhang ve ark. süperkapasitörlerin kapasitans, kararlılık ve boşalma performansı üzerinde etkisi bilinen küçük meso gözeneklerin oranının değiştirilerek güç yoğunluğu, enerji yoğunluğu arasında değişiklik yapılabileceğini ancak bu işlemin zor olması sebebiyle ucuz kömür katranı ziftinde bulunan hafif bileşik tolüen çözünürün miktarını değiştirerek küçük meso gözenek oranının değiştirilebileceğini ortaya koymuştur. Küçük mezo gözenek oranının tolüende çözünür madde miktarı ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada 4 $mA \cdot cm^{-2}$ akım yoğunluğunda küçük meso gözenek oranın yaklaşık %31,3

olduğunda en iyi enerji yoğunluğu (0,15 $mWh \cdot cm^{-2}$) ve güç yoğunluğu (5,40 $mW \cdot cm^{-2}$) dengesininin elde edildiği saptanmıştır [176].

Yang ve ark. linyit bazlı gözenekli karbon üretim yöntemi geliştirerek enerji depolama sistemleri için uygun bir materyal elde etmişlerdir. Öncelikle linyitte bulunan organik küller asit banyosu ile giderildikten sonra oksidasyon yapılmıştır. Böylece oksijen içeren yapılar ortaya çıkmıştır ve sonrasında sistemde H_3PO_4 kullanarak malzemeye fosfor katkılamışlar ve daha iyi bir gözenekli yapı elde etmişlerdir. Ardından gerçekleştirilen KOH aktivasyonu ile yapıdaki mikroyapıların fazlalaşması sağlanmıştır. Elde edilen ürünün 2852 $m^2 \cdot g^{-1}$'lık yüksek yüzey alanına ve %15,73 oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Oksijen oranın yüksek olması sebebi ile şarj kapasitesi ve aktif bölgelerin sayısı yükselmiştir. 6 M KOH elektrolit kullanılarak hazırlanan üç elektrotlu süper kapasitörün 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 320 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans sergilerken; 30 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 272 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri gösterdiği belirlenmiştir. Simetrik süperkapasitörlerde ise 0,05 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 39 $F \cdot g^{-1}$ ve 10,75 $Wh \cdot kg^{-1}$ enerji yoğunluğu elde edilmiştir. 2 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda yapılan testlerde 25000 döngü sonucunda kapasitansının %88'ini koruduğu görülmüştür [177].

He ve ark sıvılaştırılmış ziftten üretilen ince grafen filme nano-ZnO altlık yöntemi kullanılarak 3 boyutlu grafen nanokapsül üretmişlerdir. Burada nano-ZnO ile KOH aktivasyonu yapılarak oksijen köprüleri kurulmuş ve elde edilen bu yapının ince grafen filmle etkileşimi ile nihai ürün olan 3 boyutlu grafen nanokapsül üretilmiştir. Bu üründeki grafen ağı elektron iletimini iyileştirirken, elektrolit iyonlarının difüzyon yolunu kısaltmaktadır. Çok sayıda gözenekli kanallar ve aktif bölgeler sebebiyle gerçekleşen iyon transferi kolaylaştığı ve böylece kapasitans değerinn de arttığı belirtilmiştir. Elektrotlar 0,05 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 277 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans değeri göstermiştir Ayrıca hazırlanan süperkapasitörün 15000 döngü sonrasında bile %97,4 oranında kapasitans değerini koruduğu saptanmıştır [178].

Tao ve ark. 9 farklı kompozit tuzu ($NH_4Cl/(NH_4PO_3)n$, $(NH_4)_2C_2O_4/(NH_4PO_3)n$, $NH_4HCO_3/(NH_4PO_3)n$, $NH_4Cl/CaCl_2/NaCl$, $NH_4Cl/KCl/LiCl$, $(NH_4)_2C_2O_4/CaCl_2/NaCl$, $(NH_4)_2C_2O_4/KCl/LiCl$, $NH_4HCO_3/CaCl_2/NaCl$ ve $NH_4HCO_3/KCl/LiCl$ ile kömür katranı ziftinin hava atmosferinde ısıtılmasıyla karbon-esaslı azot katkılı tozlar sentezlemişlerdir. Tuzlarla birlikte elde edilen üründe %10,39 oranında N içeriğine sahip ürünün ve 374,3 $F \cdot g^{-1}$ kapasitans

değerine ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen gözenekli karbidin $(NH_4)_3PO_4$ elektrolitle oluşturulduğu süperkapasitörün yüksek enerji yoğunluğuna (24,1 $Wh \cdot kg^{-1}$) sahip olduğu görülmüştür [179].

Aktif karbonlar, diğer karbon malzemelere göre yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımı ve düşük maliyeti sebebiyle ticarileşmeyi başaran süperkapasitör elektrot malzemesidir. Aktif karbonun yüzey özellikleri kullanılan hammaddenin türüne ve üretim aşamasında uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine göre değişiklik göstermektedir. Aktif karbonun enerji depolama uygulamalarında kullanımında, yüzey alanı, gözenek yapısı, (boyutu, hacmi ve şekli) ve direnç/iletkenlik davranışı elektrokimyasal performansa etki eden en önemli özelliklerdir. Elektrokimyasal performansı etkileyen bu parametreler, aktif karbon üretiminde yer alan karbonizasyon ve aktivasyon adımları ile kontrol edilebilmektedir. Ancak, bütün bu avantajlarına karşın, aktif karbon temelli süperkapasitörlerin enerji yoğunlukları ve kapasitans kararlılıkları istenilen düzeyde değildir. Bu durumun iki temel sebebi; gözenekli karbon malzemelerin göreceli düşük iletkenliği ve elektrolit ile ıslanabilir/erişilebilir yüzey alanının gerçek yüzey alanından düşük olmasıdır [180]. Buna rağmen yüzeye iliştirilen fonksiyonel gruplar elektrot yüzeylerini suyu sever hale getirip elektrolit iyonlarının emilimini artırıp iyon transferini iyileştirip ve mikro gözeneklerin ıslanabilmesini sağlamaktadır [181].

Meng ve ark.kömür katranı zifti (CTP) ve talaşının (SD) karbonizasyonu sonrası KOH aktivasyonu ile birlikte tarımsal atıkların değerlendirilmesi ve düşük maaliyetli elektrot ürünü elme etmişlerdir. Bu işlemlerden sonra yüksek üretilen aktif akrbonun düzenli gözenek yapısına ve 2224 $m^2 \cdot g^{-1}$'lik yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada en uygun bileşimin 7 % CTP and 33 % SD olarak kullanılmasıyla elde edildiği saptanmıştır. Bu elektrotun 6 MOH elektrolit ile kullanımı sonrası elde edilen süperkapasitörün kapasitans değerinin 0,5 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 251 $F \cdot g^{-1}$ olduğu görülmüştür. Ayrıca 2 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 7000 döngü sonunda kapasitansın %93'nün korunduğu görülmüştür [182].

Yang ve ark. bambu bazlı aktif karbonu, KOH aktivasyonu ile üreterek 3000 $m^2 \cdot g^{-1}$'den daha yüksek bir yüzey alanı değerine ulaşmışlardır. Bu malzeme ile sulu bir elektrolitte yüksek spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu elde

etmişleridir. 3000 döngüden sonra bile kapasitansının %91'inden fazlasının korunduğu ve süper kapasitör uygulamaları için elde edilen malzemenin mükemmel döngüsel stabilite sunduğu gözlemlenmiştir [175].

Ticari aktif karbonların uygun gravimetrik yapıya sahip olmalarına rağmen düşük paket yoğunluğu gösterdiği bilinmektedir. Ticari aktif karbonlar ile Yao ve ark. tarafından yapılan çalışmada yapıya azot katkılanarak mezo ve makro gözenekleri kısmen doldurularak, aktif karbonun hem gravimetrik hem de volümetrik özelliklerini iyileştirmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak elde edilen ürün 1 $A \cdot g^{-1}$ akım yoğunluğunda 384 $F \cdot cm^{-3}$ kapasitans değerine ulaşmıştır, ki bu değer azot katkısından önce 128 $F \cdot cm^{-3}$ olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak elde edilen enerji yoğunluğunun da yapılan işlem ile yaklaşık 3 katına çıktığı saptanmıştır [183].

Pirolize fuel oil (PFO) da bol miktarda elde edilen karbon bazlı bir atık ürün olması ve bu atıktan karbon zift ve zift esaslı karbonlu malzemelerin başarılı bir şekilde üretilebilmesi nedeniyle çalışmamızda tercih edilmiştir [36]. PFO'nun bir karbon esaslı malzeme hammaddesi olarak kullanıldığı ve son ürünün elektrokimyasal enerji depolanmasında test ettiği çalışmalar incelendiğinde ise bu malzeme özelinde sadece piller üzerine çalışma yürütüldüğü belirlenmiştir. Bu hammaddeden sentezlenen karbon-esaslı malzemenin süperkapasitör uygulamasına ilişkin bir çalışma ise literatürde bulunmamıştır. Li-iyon pillerde PFO'dan üretilen karbonlu malzemenin elektrot olarak kullanılması ile bu malzemenin piyasada bulunan ticari yumuşak (soft) karbonlardan daha yüksek kapasite değerine (366,5 $mAh \cdot g^{-1}$) ulaşılabileceği ortaya konulmuştur. Çalışmada yumuşak karbonlarda bu değerin 236,4 $mAh \cdot g^{-1}$ olduğu da vurgulanmıştır [39].

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneylerde Kullanılan Hammadde, Kimyasal ve Cihazlar

Yapılan çalışmada elektrot maddesi olarak PFO kaynaklı karbon malzeme kullanılmıştır. Süperkapasitör üretimi için sülfürik asit (H_2SO_4, %95-98 (kütlece), Isolab), potasyum hidroksit (KOH ,%85 (kütlece), AFG), polivinilidin florür (PVDF), N-methyl pyrrolidone (NMP, 99.5% chemsolute) kimyasalları kullanılmıştır. Üretimde faydalanılan sarf malzeme ve cihazlar ise toz öğütme için Borox agat havan, BilimMed hassas tartı, grafit folyo, DefneLab film aplikatörü, Nükleon marka otoklav, CR2032 tipi pil, DefneLab pil kapatma cihazı, manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica, BilimMed, IKA-Rct) ve manyetik balık, ependorf ve karıştırma işlemi için çeşitli cam beherlerdir.

5.2 Karakterizasyonda Kullanılan Ekipmanlar

Ürünlerin yapısal, morfolojik ve fonksiyonel özelliklerinin kapsamlı bir şekilde incelenebilmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Defektlerin ve yapısal düzensizliklerin tespiti için Raman spektroskopisi (Renishaw) uygulanmıştır. Ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi (Perkin Elmer Spectrum 100) kullanılmıştır. Ayrıca, 4000–500 cm^{-1} dalga boyu aralığında attenüe total refleksiyon (ATR) tekniği ile fonksiyonel gruplar tanımlanmış, yapının bağ durumları ve bağlanma bölgeleri incelenmiştir. Numunelerin yüzey kimyasal bileşimi ve elemental analizi için Phoibos analizör + XR50M X-ışını kaynağı kombinasyonu ile XPS analizi yazpılmıştır. Yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiş ve ikincil elektron görüntüleri (Zeiss Supra VP 40) kullanılarak morfolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Son olarak, özgül

yüzey alanları, −196 °C'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle çok noktalı Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak ASAP 2020 cihazından elde edilen raporlardan öğrenilmiştir. BET sonuçları, aktif yüzey alanı ve iyon taşınımı hakkında bilgi sağlamaktadır.

5.2.1 Raman Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun maddeyle etkileşiminin incelenmesidir ve spektroskopik yöntemler, emisyon, absorpsiyon, floresans veya saçılma olaylarına dayanmaktadır. Malzeme karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan Raman spektroskopisi, bu tekniğin mucidi C. V. Raman'ın onuruna adlandırılmıştır. Raman spektroskopisi, saçılma temelli bir yöntemdir ve Raman etkisine dayanmaktadır. Raman etkisi, saçılan ışınımın küçük bir kısmının frekansının, gelen monokromatik ışınımın frekansından farklı olmasını ifade eder. Bu teknik, gelen ışığın titreşen moleküllerle etkileşimi sonucunda oluşan elastik olmayan (inelastik) saçılmaya dayanır ve moleküler titreşim modlarını inceler [184].

Raman spektroskopisinde, örnek monokromatik bir lazer ışınıyla aydınlatılır. Bu ışın, örneğin molekülleriyle etkileşime girerek saçılan ışığın oluşmasını sağlar. Saçılan ışığın frekansı, gelen ışının frekansından farklıdır ve bu esnek olmayan (inelastik) saçılma, Raman spektrumunun elde edilmesine yol açar. Monokromatik ışın örneğe çarptığında, moleküllerle etkileşimin ardından her yöne doğru saçılır. Saçılan ışığın büyük bir kısmı, gelen ışının frekansına eşit frekansta olup Rayleigh saçılımını oluşturur. Ancak çok küçük bir kısmı, gelen ışının frekansından farklı frekansta saçılır ve bu da Raman saçılımı olarak adlandırılır. Eğer saçılan ışığın frekansı, gelen ışının frekansından düşükse spektrumda Stokes çizgileri; yüksekse anti-Stokes çizgileri gözlemlenir. Ölçümler genellikle, saçılan ışığın gelen ışına dik açıyla izlendiği konumdan yapılır [185][186].

Raman spektroskopisi, saçılan ışığın örnekteki titreşimsel enerji modları hakkında bilgi sağladığı bir analiz tekniğidir. Bu yöntem, malzemenin kimyasal ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde etkili bir araç olup, aynı zamanda maddelerin tanımlanmasına yardımcı olur.

5.2.2 FT-IR Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisinin temel prensibi, atomların titreşim ve rotasyon hareketlerine dayanır ve bu yöntem, çeşitli alanlarda iç moleküler yapıların tespiti için evrensel ve yaygın olarak kullanılan bir spektroskopik tekniktir. FT-IR spektroskopisi, kalıcı dipol momentine sahip moleküler bağlar ve fonksiyonel gruplar hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Bu teknik, moleküllerin kimyasal bağlarının titreşim modlarına karşılık gelen belirli frekanslarda kızılötesi ışığı absorplaması prensibiyle çalışır. Ortaya çıkan absorpsiyon spektrumu, moleküler bir parmak izi görevi görerek çeşitli organik ve inorganik maddelerin tanımlanması ve karakterizasyonunu mümkün kılar.

Moleküllerin ana kimyasal özelliklerini belirleyen fonksiyonel gruplar, farklı bileşiklerin parçası olsalar bile aynı dalga sayısı aralığında IR ışınımını absorplar. Bu durum, bir molekülün IR ışınımını absorpladığı dalga sayısı ile test edilen malzemenin yapısı arasında net bir ilişki olduğunu gösterir; dolayısıyla IR spektrumundaki bantlar tanınarak maddenin kimliği belirlenebilir. Bu özellik, kızılötesi spektroskopiyi kimyasal analizlerde faydalı bir araç haline getirir. Analitik amaçlar için en yaygın kullanılan spektral bölge, 4000–400 cm^{-1} aralığını kapsayan orta kızılötesi (mid-IR) bölgesidir [187].

FT-IR teorisi ve çalışma prensipleri hakkında detaylı açıklamalar Smith tarafından sunulmuştur. FT-IR spektroskopisi, moleküler titreşimlerle etkileşen ve dipol momenti oluşturan kızılötesi radyasyonun kullanılması esasına dayanır. FT-IR cihazlarındaki gelişmeler, daha önce analiz edilmesi zor olan örneklerin incelenmesine olanak tanıyan çeşitli hassas tekniklerin geliştirilmesini sağlamıştır. Bunlar arasında transmisyon spektroskopisi (TS), zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) ve fotoakustik spektroskopi (PAS) en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Her teknik farklı malzeme türlerini incelemek için tasarlanmış olup kendine özgü avantaj ve dezavantajlara sahiptir; spektrum kalitesi ise teknik seçimi, ışık kaynağı, dedektör gibi faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, analiz yönteminin uygunluğunu belirlemek ve spesifik duruma uyarlamak son derece önemlidir.

Çeşitli FT-IR tekniklerinin gelişimi, örnek hazırlama süresini önemli ölçüde azaltmış ve bu yöntemleri laboratuvarlar ile diğer pratik uygulamalar için cazip bir seçenek haline getirmiştir.

Yaptığımız çalışmada Perkin Elmer Spectrum 100 spektroskopisi kullanılmış ve 4000–500 cm^{-1} dalga boyu aralığında attenüe total refleksiyon (ATR) tekniği ile analizler yapılmıştır.

5.2.3 XPS Spektroskopisi

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), malzeme yüzeylerinin kimyasal yapısını ve elementsel durumlarını incelemek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz yöntemidir. Bu teknik, malzemenin yüzeyinden yayılan fotoelektronların kinetik enerjisini ölçmeye dayanır. Numune yüzeyine belirli enerjiye sahip X-ışınları gönderildiğinde, yüzeydeki atomların dış yörüngelerindeki elektronlar uyarılarak yüzeyden koparılır. Bu elektronların taşıdığı enerji, X-ışınının enerjisinden elektronun bağlanma enerjisi çıkarılarak elde edilir. Böylece, her elemente özgü bağlanma enerjileri kullanılarak yüzeyde bulunan elementlerin kimyasal bileşimi ve bağ yapıları ayrıntılı bir şekilde ortaya konabilir [188].

XPS özellikle 1-10 nanometre kalınlığındaki ince katmanların analizinde etkili olup, malzemenin yalnızca yüzey özelliklerine odaklanır. Kimyasal çevreyi hassas bir şekilde belirleyerek, oksidasyon durumları ve organik-inorganik bileşenlerin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, XPS spektrumunda piklerin yüksekliği ve alanı yardımıyla yüzeydeki elementlerin miktarları da hesaplanabilir [189]. Bu avantajları sayesinde, XPS yarı iletken teknolojisi, kataliz, metalurji, biyomalzeme ve çevre bilimlerindeki uygulamalarda önemli bir analiz yöntemi olarak kabul edilir.

XPS analizlerinin zarar verici olmaması, karmaşık yüzey kimyasını ayrıntılı biçimde çözebilmesi ve yüksek duyarlılıkla kimyasal ve elementel bilgi vermesi başlıca faydalarıdır. Ancak, cihazın maliyeti yüksek olup analizlerin vakum ortamında yapılması gerektiği gibi bazı sınırlamalar da vardır. Genel olarak, XPS spektroskopisi, yüzey kimyası ve malzeme analizinde güvenilir ve kapsamlı bilgiler sunan kritik bir teknolojidir.

5.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), mikro yapı morfolojisinin ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılan çok yönlü cihazlardan biridir. Elektron mikroskobisinin temellerini anlamak için öncelikle ışık optiğinin temel prensiplerini bilmek gereklidir. Çıplak göz, yaklaşık 1/60˚ görüş açısına sahip nesneleri ayırt edebilir. Bu, en uygun görüş mesafesi olan 25 cm'de ~0,1 mm'lik bir çözünürlüğe karşılık gelir. Optik mikroskopi ise lensler aracılığıyla görüş açısını büyüterek ~2.000 Å (Angström) çözünürlük sınırına ulaşır. Işık mikroskopisi, bilimsel araştırmalar için hem geçmişte hem de günümüzde büyük önem taşımaktadır [190].

1890'larda yapılan çeşitli deneylerde elektronların manyetik alan tarafından saptırılabileceğinin keşfedilmesinden bu yana, elektron mikroskobu, ışık kaynağının yüksek enerjili elektron demeti ile değiştirilmesiyle geliştirilmiştir. Bu sayede, geleneksel optik mikroskopların çözünürlük sınırları aşılarak nanometre ölçeğinde analizler mümkün hale gelmiştir. SEM, özellikle malzeme yüzeylerinin detaylı görüntülenmesi ve elementel bileşim analizleri için yaygın olarak kullanılır. Bu nedenle, karbon bazlı tozların yüzey morfolojileri SEM ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon (BET) yöntemleriyle incelenmiştir.

5.2.5 BET Analiz Cihazı

Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yöntemi, malzeme yüzey alanını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir adsorpsiyon tekniğidir. Bu yöntem, gözenekli malzemelerin, katalizörlerin, metal-organik kafeslerin ve diğer nano-yapılı malzemelerin karakterizasyonunda standart hale gelmiştir. BET teorisi ile yüzey üzerine gaz moleküllerinin çok katmanlı adsorpsiyonu ve bu sayede malzemenin özgül yüzey alanı hesaplanabilir. Bu yöntemde, bir gazın (çoğunlukla azot, N_2) malzeme yüzeyine tutunma izotermleri esas alınır.

Adsorpsiyon izotermleri, belirli bir sıcaklıkta adsorban gaz moleküllerinin bir katı yüzeye tutunma oranının, gazın kısmi basıncına bağlı olarak değişimini gösterir. BET yöntemi, özellikle tip II ve tip IV izotermlerini esas alır. Tip II İzoterm, tek katman adsorpsiyonu sonrası çok katman adsorpsiyonunun başladığı durumları gösterir. Tip IV İzoterm ise gözenekli malzemelerde kapiler kondensasyonun olduğu izoterm tipi olup, gözenek yapısı hakkında bilgi verir. BET teorisi, bu

izotermlerden elde edilen verileri kullanarak adsorplanan gaz miktarını ve yüzey alanını hesaplar.

BET yöntemi, adsorpsiyon izoterminden belirli bir basınç aralığında ölçülen adsorban gaz miktarını kullanır. Bu basınç aralığı genellikle 0,05 - 0,35 (P/P_0) arasında seçilir. Hesaplama temelinde, gaz moleküllerinin yüzeyde tek katman oluşturduğu varsayımı yatmakla birlikte, çok katmanlı adsorpsiyon göz önünde bulundurulur. Yüzey alanı, hesaplanan tek katman adsorpsiyon kapasitesine dayanır.

Bu ölçümler için genellikle ASAP 2020 cihazı tercih edilir. Bu cihaz, azot gazı adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yaparak yüksek hassasiyetle yüzey alanı, gözenek hacmi ve dağılımını belirler. Ölçüm öncesinde numune, üzerindeki su buharı ve kalıntıların uzaklaştırılması için vakum altında 100-300 °C arasında degaz işlemine tabi tutulur. Bu işlemler, daha doğru ve güvenilir ölçümler yapılmasını sağlar ve malzemenin kapasitans, enerji yoğunluğu gibi özellikleri hakkında bilgi edinilmesine olanak tanır.

5.3 Elektrokimyasal Testler ve Cihazlar

Süperkapasitörler üzerinde elektrokimyasal testler Gamry Potansiyostat/Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon ve kapasitans değerleri Döngüsel Voltametri (CV) yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ayrıca hem kısa hem de uzun döngü şarj-deşarj performansları ölçülmüştür. Elektrot yüzeyindeki reaksiyonları ve elektrolit direncini incelemek amacıyla uzun döngü şarj-deşarj testlerinden önce ve sonra Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) uygulanmıştır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), süperkapasitörlerin elektrot yüzeyindeki reaksiyonları ve elektrolit direncini incelemek amacıyla açık devre potansiyelinde, uzun döngü şarj-deşarj testlerinden önce ve sonra uygulanmıştır.

6
SONUÇ

6.1 Hammadde Hazırlama İşlemi

Sunulan çalışmada düşük maliyetli ve ham petrolün rafine edilmesi sonucu elde edilen atık bir ürün olan PFO'dan elde edilen karbon-esaslı malzemelerin elektrot malzemesi olarak değerlendirilmesi ile çevre dostu ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir süperkapasitör elde edilmesi planlanmıştır. Yüksek aromatik içeriğe ve düşük saflığa sahip olması bakımından PFO malzemesi karbon esaslı malzeme üretiminde kullanılabilen umut verici bir endüstriyel yan üründür [34][35][36][37].

Bu araştırmada kullanılan PFO, bir petrol rafinerisinden temin edilmiş olup, özellikleri elementel analiz (LECO-CHNS), TOF-MS (JEOL-JMS-S3000) ve GC-MS yöntemleriyle belirlenmiştir. Elementel bileşime göre PFO, %91,20 karbon, %7,52 hidrojen, %0,12 azot ve %1,16 oksijen içermektedir. Moleküler ağırlık dağılımı TOF-MS ile 50–1000 m/z aralığında, 100'den fazla lazer atışı birikimiyle ölçülmüş ve PFO'nun 183 Da'ya (kütle-yük oranı) sahip olduğu bulunmuştur. GC-MS analizleri ise PFO'nun ağırlıklı olarak asfaltenler, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve diaromatik bileşenlerden oluştuğunu göstermiştir [191].

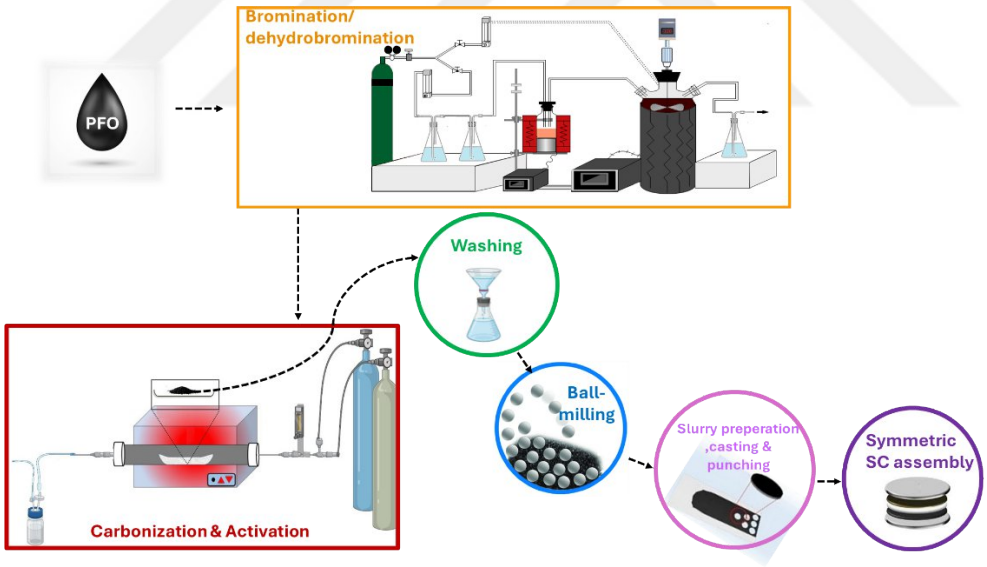
Doç. Dr. Gamzenur Özsin tarafından yapılan doktora çalışmasında PFO numunesine bromlama ve dehidrobrominasyon içeren iki aşamalı bir işlem uygulanmıştır. İlk olarak, PFO 110 °C'de 3 saat boyunca 50 mL/dakika azot atmosferinde brom buharı ile bromlanmıştır; bu işlemde brom, oligomerizasyon için kurban reaktif ajan olarak kullanılmıştır [36][192][193]. Eklenen brom miktarı PFO ağırlığına göre %10 veya %20 olarak ayarlanmıştır. Bromlama sonrası örnek, temel zift elde etmek amacıyla 320 °C'de 3 saat dehidrobrominasyona tabi tutulmuştur. Sonrasında, süperkapasitör elektrot malzemesi elde etmek amacıyla PFO kaynaklı temel ziftlerin karbonizasyonu ve CO_2 aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Bromlama/dehidrobrominasyon reaksiyonu ile üretilen temel ziftler, 1000 °C'de karbonize edilmiştir. Karbonizasyon süresince sürekli 20

cm³/dakika hızında N_2 akışı sağlanmıştır. Isıtma hızı 10 °C/dak olup, karbonizasyon 1 saat uygulanmıştır. Ayrıca, aktivasyonun etkilerini incelemek için örnekler aynı sıcaklıkta (1000 °C) 30 dakika boyunca 100 cm³/dakika CO_2 akışı altında aktivasyona tabi tutulmuştur [191]. Şekil 6.1'de bu süreçlere ait görsel bulunmaktadır.

Tamamen kurutulmuş toz örnekleri süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmıştır.

Sonuç olarak, üretim parametrelerine göre üç farklı karbon malzeme hazırlanmış ve kodlanmıştır:

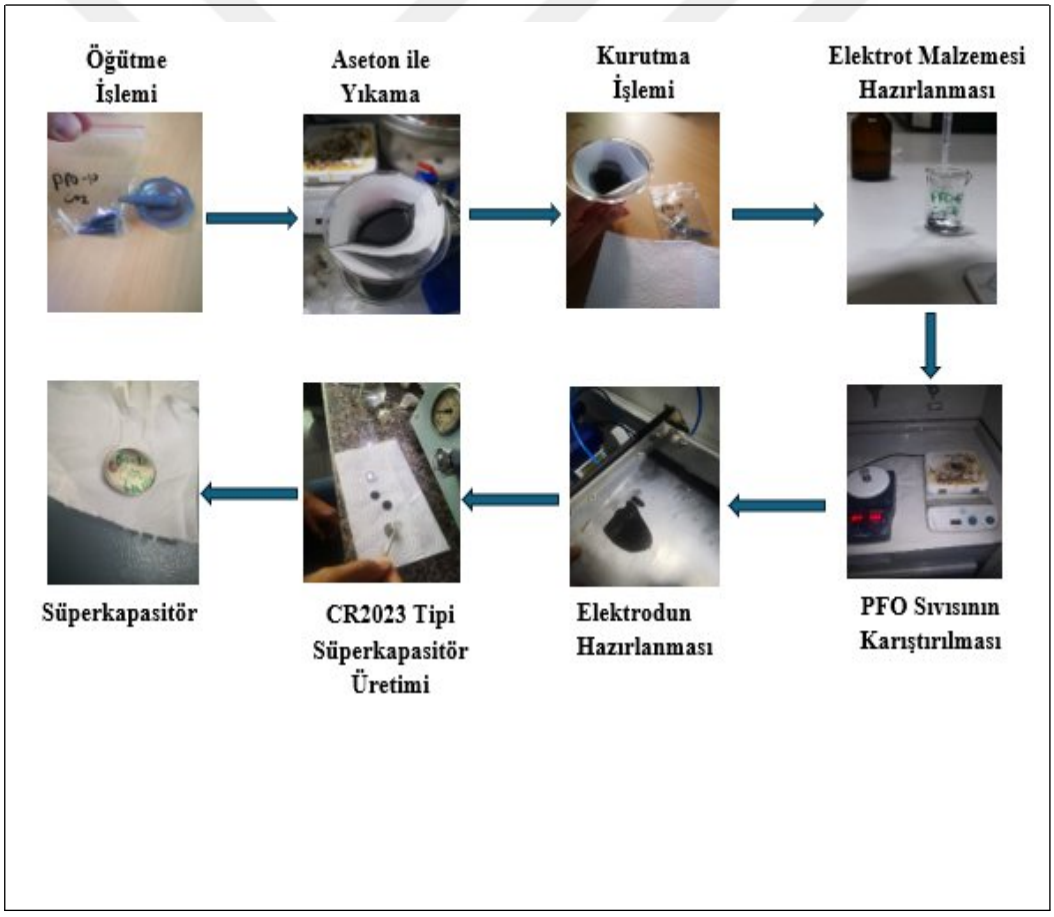
- PFOBr10-N_2 (%10 brom, N_2 atmosferinde karbonizasyon, 1000 °C, 60 dakika),
- PFOBr10-N_2-CO_2 (%10 brom, N_2 atmosferinde karbonizasyon, 1000 °C, 60 dakika ve CO_2 aktivasyonu, 1000 °C, 30 dakika),
- PFOBr20-N_2-CO_2 (%20 brom, N_2 atmosferinde karbonizasyon, 1000 °C, 60 dakika ve CO_2 aktivasyonu, 1000 °C, 30 dakika).



Şekil 6.1 Elektrot malzemesi üretim şeması (Brominasyon/dehidrobrominasyon ve karbonizasyon) [191]

Süperkapasitörlerin hazırlanması aşamasında ilk olarak PFO tozlar öğütülmüş, aseton ile yıkanmış ve 105 °C'de 4 saat kurutmaya tabi tutulmuştur. Bu çalışmanın

ikinci bölümünde, karbon bazlı tozlara %10 ağırlık oranında polivinilidenflorür (PVDF) bağlayıcı olarak eklenmiştir. Ardından, her PFO-PVDF karışımına 1 ml N-metilpirrolidon (NMP) çözücü ilave edilerek oluşan karışımlar manyetik karıştırıcı ile 15 dakika boyunca karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. İyice karıştırılan bu karışımlar, 200 mikron kalınlığında grafit tabaka altlıklara yayılmıştır. Daha sonra, elde edilen bu elektrotlar 90 °C'de 12 saat süreyle otoklavda tekrar kurutmaya tabi tutulduktan sonra, elektrot malzemelerden çapı 1,6 mm olan dairesel parçalar kesilerek süperkapasitör elektrotu elde edilmiştir. Elektrotlar arasına ise Whatman ayırıcılar yerleştirildi. Şekil 6.2'de PFO tozların öğütme işleminden düğme tipi süperkapasitör üretimine kadar geçen geçen üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Süperkapasitör Hazırlama Aşamaları

Çalışmada her PFO tozu için 6 M KOH ve 1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. Son olarak, CR2032 tip madeni para hücre süperkapasitörler, bir pil

presi kullanılarak basınç altında monte edilmiştir. PFO türü ve elektrolit çözeltisine bağlı olarak toplamda altı farklı süperkapasitör üretilmiş ve Tablo 6.1'de gösterildiği şekilde kodlanmıştır.

Tablo 6.1 Çalışmada Kullanılan Elektrot ve Süperkapasitörlerin Kodlanması

Zift hazırlama& malzeme üretiminde ısıl işlem koşulları	Karbon elektrot	Elektrolit	Süperkapasitör kodu
10 wt. % Br, Karbonizasyon @N2, 1000℃, 60 dk	PFOBr10-N_2	6 M KOH	PFOBr10-N_2-eKOH
10 wt. % Br, Karbonizasyon @N2, 1000℃, 60 dk	PFOBr10-N_2	1 H_2SO_4	PFOBr10-N_2- eH_2SO_4
10 wt. % Br, Karbonizasyon @N2, 1000℃, 60 dk & aktivasyon @CO2, 1000℃, 30 dk	PFOBr10-N_2-CO_2	6 M KOH	PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH
10 wt. % Br, Karbonizasyon @N2 1000℃, 60 dk aktivasyon @CO2 1000℃, 30 dk	PFOBr10-N_2-CO_2	1 M H_2SO_4	PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4
20 wt. % Br, Karbonizasyon @N2 1000℃, 60 dk aktivasyon @CO2 1000℃, 30 dk	PFOBr20-N_2-CO_2	6 M KOH	PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH
20 wt. % Br, Karbonizasyon @N2 1000℃, 60 dk aktivasyon @CO2 1000℃, 30 dk	PFOBr20-N_2-CO_2	1 M H_2SO_4	PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4

6.2 PFO- Esaslı Karbonların Karakterizasyonu

6.2.1 Raman Sonuçları

Raman spektroskopisi, örneklerin yapısal düzenliliğini değerlendirmek ve karşılaştırmak amacıyla kullanılmış olup, elde edilen spektrumlar Şekil 6.3'te sunulmuştur. Tüm örneklerde beklenildiği gibi D bandı ve G bandı olarak bilinen iki karakteristik tepe gözlemlenmiştir. Raman spektrumlarında D bandı genellikle 1350 cm^{-1} civarında, G bandı ise yaklaşık 1550 cm^{-1}'de ortaya çıkar [194][195]. G bandı, sp^2 karbon atomlarındaki E2g titreşim modunun birinci mertebeden saçılımıyla ilişkilidir ve grafitik kafes içerisindeki optimum titreşimleri, özellikle iyi düzenlenmiş grafitik bölgelerdeki C-C valans titreşimlerini yansıtır. Bu bant,

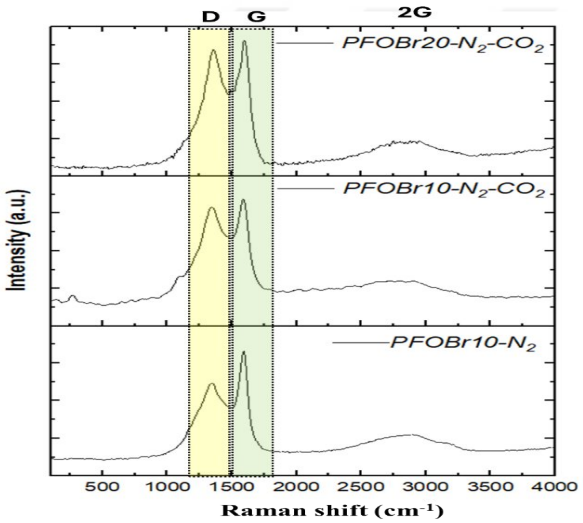
grafitin düzenlilik derecesini ve karbon yapısının kristalinliğini gösterirken, aynı zamanda karbon kafesindeki iç gerilmeleri de yansıtabilir; çünkü G bandındaki kaymalar malzeme içindeki gerilimleri işaret eder.

Öte yandan, D bandı karbon malzemedeki yapısal kusurlar ve düzensizliklerden kaynaklanır. Bu bant, bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki düzensizlikler, boşluklar ve kenar kusurları gibi grafitik kafesteki bozukluklardan ortaya çıkar. D bandı, sp^2 karbon bölgelerindeki düzensizliğin varlığını gösterir ve grafitik yapının tam olarak kristalin olmadığını, kusurlar içerdiğini belirtir. Bu kusurlar malzemenin simetrisinde bozulmaya yol açar ve D bandının görünmesine neden olur. D bandı özellikle amorf karbon veya düzensiz grafitik malzemelerde belirgindir [196][197][198]. Sonuç olarak, G bandı grafitik yapının düzenlilik ve kristalinlik derecesini yansıtırken, D bandı Raman spektroskopisinde kusur ve düzensizliklerin varlığını ortaya koyar. Düzensizlik genellikle D bandının G bandına oranı (I_D/I_G) ile nicelenir [199][200]. Bu oran karbon malzemelerde yapısal düzensizliklerin ve grafitleşme düzeyinin göstergesidir. I_D/I_G oranı düşük olduğunda (örneğin 0,7-0,9 civarında), karbon malzeme daha düzenli, grafitik ve sp^2 bağlıdır. Yüksek olduğunda (örneğin 1,0-1,2 ve üzerine), malzeme daha fazla düzensizlik, amorf yapı veya sp^3 bağları içerir. Örnek olarak, grafitten grafen oksite geçişte I_D/I_G oranı artar (örneğin 0,73'ten 1,00'a), çünkü sp^2 bağlar bozulup sp^3 yapılar artar, düzensizlik artar. Grafen oksitte bu değer genellikle 1'in üzerinde veya yakınındadır (örneğin 1,12, 1,20 gibi) ve bu da yapının düzensizlikler içerdiğini, oksidasyon ve fonksiyonel grup eklenmesiyle sp^3 bağlarının arttığını gösterir.

PFOBr10-N_2 örneğinin I_D/I_G oranı 0,748 olarak bulunurken, ek CO_2 işlemi uygulanan PFOBr10-N_2-CO_2 örneğinde bu oran 0,936'ya yükselmiştir. CO_2 aktivasyonu sırasında karbon yüzeyinde oyma işlemi gerçekleşmiş, böylece boşluklar ve bozuk bağlar gibi daha fazla kusur alanı oluşmuştur. Bu kusurlar malzemedeki düzensizliği artırmıştır. Ayrıca, CO_2 aktivasyonu karbon yüzeyine oksijen içeren fonksiyonel grupların kazandırılmasıyla yapının karmaşıklığını ve düzensizliğini daha da artırabilir.

Diğer yandan, PFOBr10-N_2-CO_2 örneği, ilk karbonizasyon aşamasında PFOBr20-N_2-CO_2 örneğine kıyasla daha amorf bir karbon yapısı oluşturmuş, daha küçük ve daha az düzenli alanlara sahip olmuştur. Bu nedenle, PFOBr10-N_2-CO_2, PFOBr20-N_2-CO_2'ye göre daha az poliaromatik bileşen içermekte ve karbonizasyon sonrası

daha az grafitik karbon oluşmaktadır. CO_2 aktivasyonu sırasında, %10 brom içeren temel zift, %20 brom içeren temel zift'e göre daha az düzenli yapıya sahip olduğundan daha yoğun bir yapısal bozulmaya uğramıştır. CO_2 aktivasyonu yalnızca daha fazla gözenek ve kusur yaratmakla kalmayıp, daha küçük ve daha az stabil karbon bölgelerini de daha kolay tahrip etmiştir. Bu durum, Raman spektroskopisinde PFOBr10-N_2-CO_2 örneği için en yüksek I_D/I_G oranı olan 0,936 ile kendini göstererek yapısal kusurların arttığını ve grafitik kafesin daha az düzenli olduğunu göstermektedir. Zift hazırlama sürecinde %20 brom kullanıldığında ise, daha yüksek oligomerizasyon ve aromatik yapı nedeniyle I_D/I_G oranı 0,916'ya düşmüştür.

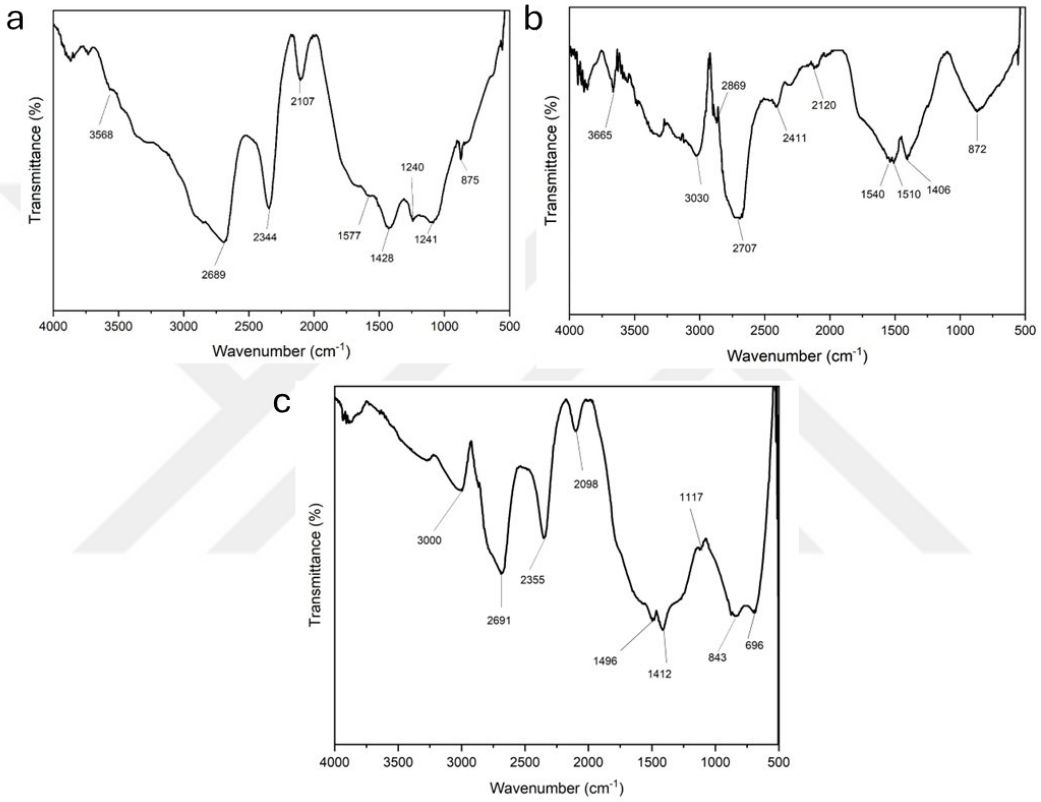


Şekil 6.3 Numunelerin Raman Spektrumları

6.2.2 FT-IR Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 6.4'de sırasıyla PFOBr10-N_2, PFOBr10-N_2-CO_2 ve PFOBr20-N_2-CO_2 tozlarının FT-IR analiz sonuçları gösterilmiştir. FT-IR grafiklerinden, PFO örneklerinin benzer desenlere sahip olduğu anlaşılmaktadır. PFOBr10-N_2, PFOBr10-N_2-CO_2 ve PFOBr20-N_2-CO_2 örneklerinde sırasıyla 875 cm^{-1}, 843 cm^{-1} ve 872 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen tepe noktaları, C-H dış düzlem titreşim bantlarına işaret etmektedir (Şekil 18a-c). PFOBr10-N_2 örneğinde (Şekil 18a) 1240 cm^{-1}, 1241 cm^{-1} ve 1428 cm^{-1}'deki bantlar C-O titreşimlerine karşılık gelir. Ayrıca, PFOBr10-N_2 örneğinde 2344 cm^{-1}'de C=C bağlarından kaynaklanan bir bant oluşumu gözlenmiştir [201]. PFOBr10-N_2-CO_2 örneğinde 1406 cm^{-1} ve PFOBr20-N_2-CO_2 örneğinde 1117 cm^{-1} ile 1412 cm^{-1}'deki bantlar da C-O

titreşimlerini gösterebilir [201][202][203]. PFOBr10-N_2-CO_2'de 3030 cm^{-1} ve PFOBr20-N_2-CO_2'de 3000 cm^{-1}'de görülen bantlar C-H gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. PFOBr20-N_2-CO_2 örneğinde 2355 cm^{-1}'de oluşan tepe ise CH_2-CO grubuna karşılık gelmektedir [202]. Ayrıca, PFOBr10-N_2 ve PFOBr10-N_2-CO_2 örneklerinde (Şekil 18a ve 18b) 3568 cm^{-1}'de gözlenen bantlar O-H gerilme titreşimlerini işaret etmektedir [204].



Şekil 6.4 FT-IR spectrumları (a) PFOBr10-N_2, (b) PFOBr10-N_2-CO_2, and (c) PFOBr20-N_2-CO_2

PFOBr10-N2'de özellikle 2344 cm^{-1} civarında raporlanan C=C bağlarından kaynaklanan bant ve zayıf C–O sinyalleri daha konjuge sp^2 (grafitik) alanların korunduğunu ve yüzeyde oksijenli fonksiyonel grupların daha az olduğunu düşündürür. Bu, iletkenlik için avantajlı; yüzey polaritesi/pseudokapasitif katkı ise sınırlı olur.

CO_2 ile aktive edilen numunelerin belirgin C–O/O–H bantları gösteriyor olması kenar/defekt yoğunluğunun ve oksijenli fonksiyonel grupların arttığını, yani yüzey polaritesi ve ıslanabilirliğin yükseldiğini gösterir. Bu durum, elektrolit temasına ve

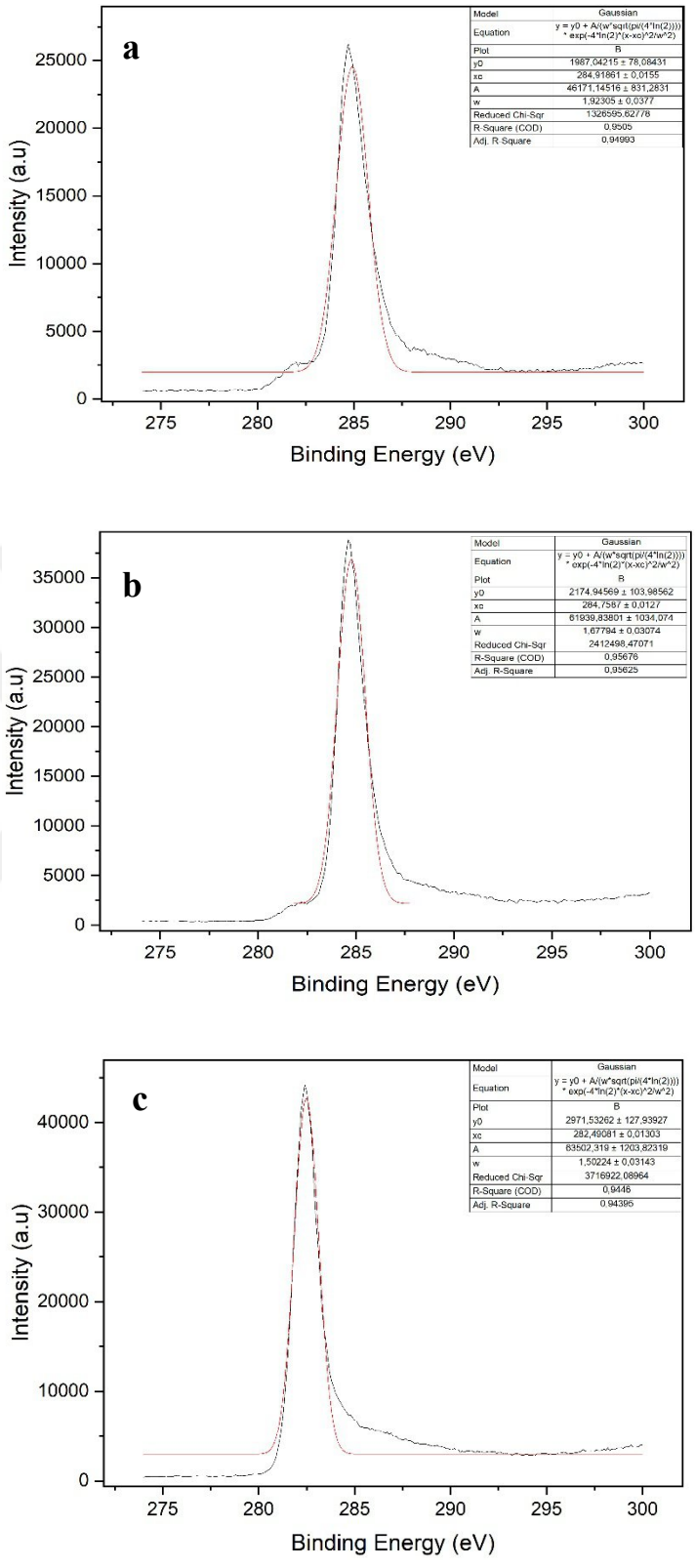
pseudokapasitif katkının artmasına, fakat sp² sürekliliği azaldığı için iletkenlikte bir miktar düşüş olmasına sebep olabilir.

PFOBr20-N2-CO2'de bulunan CH_2–CO bantları, karbonil/esterimsi grupların en yüksek düzeyde oluştuğuna işaret etmektedir. Bu numunenin en defektli yüzey karakterine sahip olduğu söylenebilir. Çift tabaka ve faradik özelliklerin birlikte artması beklenir.

6.2.2 XPS Sonuçları

Bu çalışmada, karbon esaslı malzemenin üç farklı numunesi için C 1s bölgesine ait XPS ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Gauss tipi pik uydurma (fitting) yöntemiyle analiz edilmiştir. XPS analizleri, özellikle karbon temelli malzemelerin yüzey bileşimi ve kimyasal durumlarının belirlenmesinde kritik bir yöntemdir.

Üç farklı karbon esaslı numunenin C 1s XPS spektrumları incelendiğinde, tüm numunelerde 284–285 eV bağlanma enerjisi civarında belirgin bir ana pik gözlemlenmektedir (Şekil 6.5). Bu enerji aralığı, sp² hibritleşmiş C–C bağlarına karşılık gelmektedir ve malzemelerin grafitik yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, her üç spektrumda da piklerin dar Full Width at Half Maximum (FWHM) değerlerine (≈1,5–1,9 eV) sahip olması, yüzeydeki karbon bağlarının homojenliğine işaret etmektedir [205][206].



Şekil 6.5 C 1s XPS spektrumları (a) PFOBr10-N_2 (b) PFOBr20-N_2-CO_2 (c) PFOBr10-N_2-CO_2

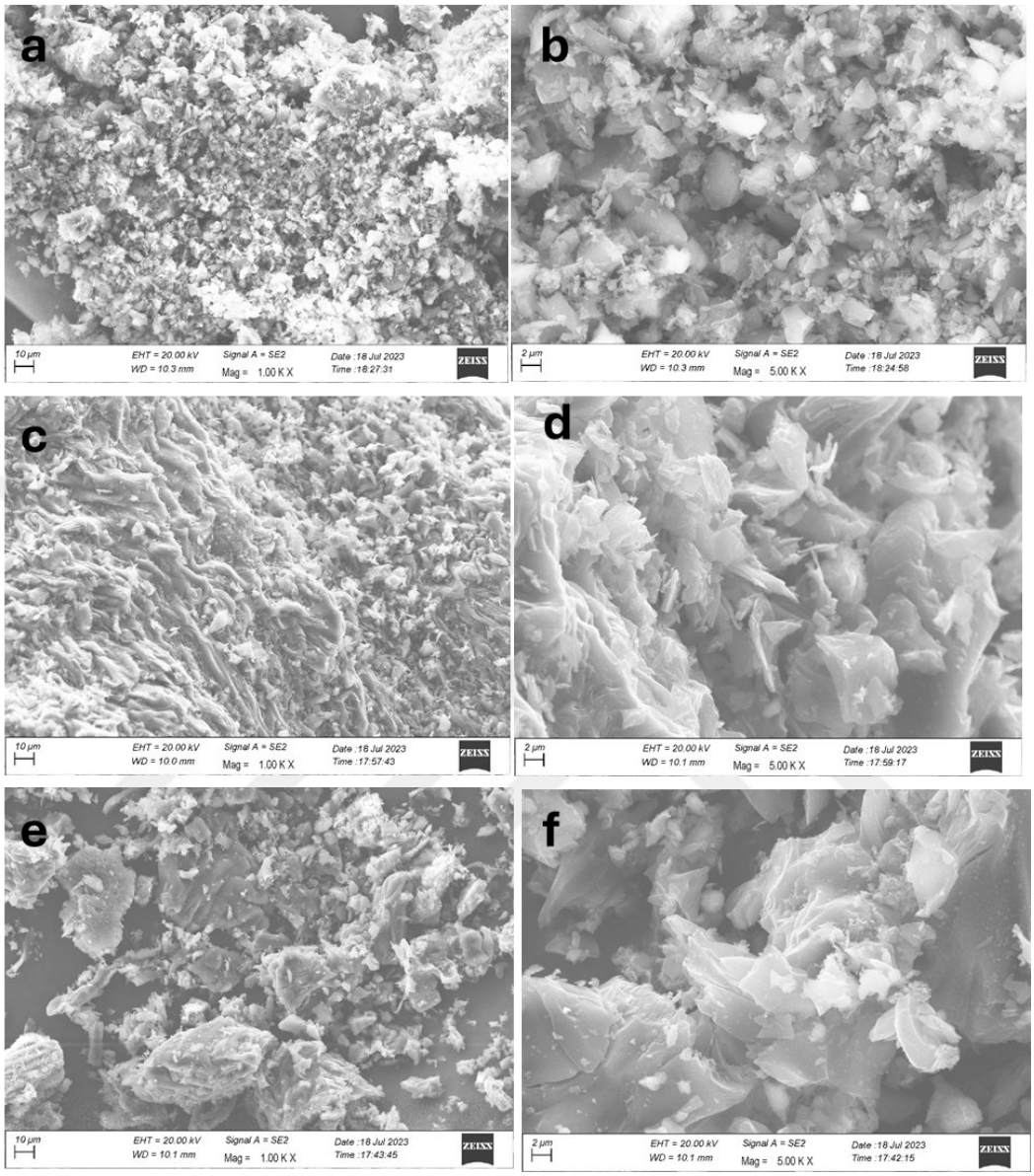
Numuneler arasında pik şiddetlerinde (yoğunluk) farklılıklar bulunmaktadır. İkinci numunede (Şekil 6.5 (b)) pik yoğunluğu en yüksek seviyede kaydedilmiş olup bu durum, yüzeyde daha yoğun karbon içeriği veya daha düzgün yüzey kimyası ile açıklanabilir. Üçüncü numune (Şekil 6.5 (c)) ise nispeten daha dar pik genişliği ile yüksek kristal kalitesine işaret etmektedir.

Yapılan Gauss tipi pik uydurmalarında R^2 değerlerinin 0,94–0,96 aralığında olması, modelin deneysel verilere yüksek uyum sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar, numunelerin yüzey karbon yapısında belirgin oksidasyon veya bozulma olmadığını ortaya koymaktadır.

C 1s bölgesinden elde edilen veriler, karbon esaslı malzemenin karakterizasyonu için yeterli ve güvenilirdir.

6.2.3 SEM Sonuçları

SEM ile morfolojik analiz sonucu elde edilen mikrograflar Şekil 6.6'da 1000x ve 5000x büyütmelerde sunulmuştur. Şekil 6.6'daki SEM görüntüleri (a-f), her iki yüzeyin de düzensiz olduğunu göstermektedir. Yüzeylerde farklı şekil ve boyutlarda çok sayıda boşluk mevcuttur. CO_2 aktivasyonu, yüzey pürüzlülüğünü hafifçe artırarak daha dokulu ve engebeli bir morfoloji oluşturmuştur; bu durum yüksek büyütmede daha belirgindir. CO_2 aktivasyonu karbon matrisinde çatlaklar ve yapısal kusurların oluşumunu ve büyümesini sağlamıştır. Bu özellikler malzeme içinde kırık çizgileri veya boşluklar olarak görünür. Ayrıca, daha büyük karbon bölgelerinin aşınması gözlemlenmiş; CO_2, özellikle kusur bölgelerinde daha stabil alanları parçalayarak yapıyı parçalamıştır. Tüm örneklerde, değişken kalınlık ve yönelimde tabakalı bir morfoloji görülmüş, bazı tabakalar üst üste binmiş veya yığılmıştır. Ayrıca, PFO kaynaklı karbonize ve/veya aktive edilmiş örneklerin sentezi sırasında oluşan kırışıklıklar, katlanmalar veya buruşukluklar da gözlenmiştir. Bu tür kusurlar ve düzensizlikler, özellikle elektrokimyasal enerji depolama açısından fonksiyonel özellikleri etkilemesi açısından dikkat çekicidir. Elektrot malzemelerinin morfolojisi ve gözenekliliği, elektrotun kapasitans performansını büyük ölçüde etkiler; özellikle gözenekli yapılar, iyon ve elektron taşınımını kolaylaştırdığı için avantaj sağlar [207].



Şekil 6.6 SEM Mikrografları (a) PFOBr10-N_2 (1000×), (b) PFOBr10-N_2 (5000×), (c) PFOBr20-N_2-CO_2 (1000×), (d) PFOBr20-N_2-CO_2 (5000×), (e) PFOBr10-N_2-CO_2 (1000×), ve (f) PFOBr10-N_2-CO_2 (5000×)

6.2.4 BET Analizi Sonuçları

N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonunun ardından hesaplan BET yüzey alanı değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir. Tabloya göre, %10 brom içeren zift örneğinin karbonizasyon sonrası CO_2 aktivasyonuyla yüzey alanında belirgin bir azalma (7,30'dan 2,08 $m^2 \cdot g^{-1}$'ye) ve gözenek hacminde düşüş, buna karşılık ortalama gözenek genişliğinde ise artış (18,64 nm'den 26,05 nm'ye) gözlemlenmiştir. Bu

değişim, zift yüzeyi ile CO_2 arasındaki etkileşimler sırasında daha küçün gözeneklerin tıkanması ve çökmesiyle daha büyük gözeneklerin oluşmasıyla açıklanabilir. Yüzey ve gözenek yapısındaki bu değişiklikler, aşırı CO_2 aktivasyon reaksiyonlarının sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşmasını desteklendiğini göstemriştir. Ayrıca, yüksek aromatik içerikli zift örneklerinin termal olarak daha stabil olduğu ve aktivasyon sürecinde daha az değişime uğrayarak yeni ve küçük gözeneklerin oluşumunu engellediği genel olarak kabul edilmektedir. Bu durum, yüzey alanının artmasına katkı sağlayan küçük gözeneklerin oluşumunu sınırlar.

Brom miktarının etkisine gelince, oligomerizasyon sırasında %20 brom kullanılması daha yüksek aromatik yapı oluşumuna yol açmaktadır. Sonuç olarak, daha yüksek brom oranıyla üretilen karbonize ve aktive edilmiş zift, CO_2 aktivasyonu sonrası gözenek gelişimi, CO_2 için etkili reaksiyon alanları ve uygun gözenek boyutu dengesi sayesinde yüzey alanı ve gözenek hacminde hafif bir artış göstermiştir. Temel zift hazırlanırken artan oligomerizasyon derecesi, birbirine bağlı gözenek ağlarının oluşumuna neden olarak yüzey alanını biraz artırmakta ve gözenek hacmini büyüterek iyon taşınımını ve erişilebilirliği iyileştirmektedir. Daha yüksek brom konsantrasyonunun etkisi, mevcut gözeneklerin daralması ve karbon yapısının yeniden düzenlenmesiyle açıklanabilir; çünkü ortalama gözenek genişliği 26,05 nm'den 21,07 nm'ye düşerken, yüzey alanı ve gözenek hacminde artış gözlenmiştir. Gözenek boyutları, tüm örneklerin 2–50 nm aralığında olması sebebiyle mezogözeneğe sahip olduğunu göstermektedir [208]. Yüzey alanı daha yüksek olan PFOBr10-N_2 örneği, daha fazla aktif alan sunma eğiliminde olup, böylece daha iyi iyon taşınımı ve daha yüksek elektrokimyasal performans sağlayabilir [209].

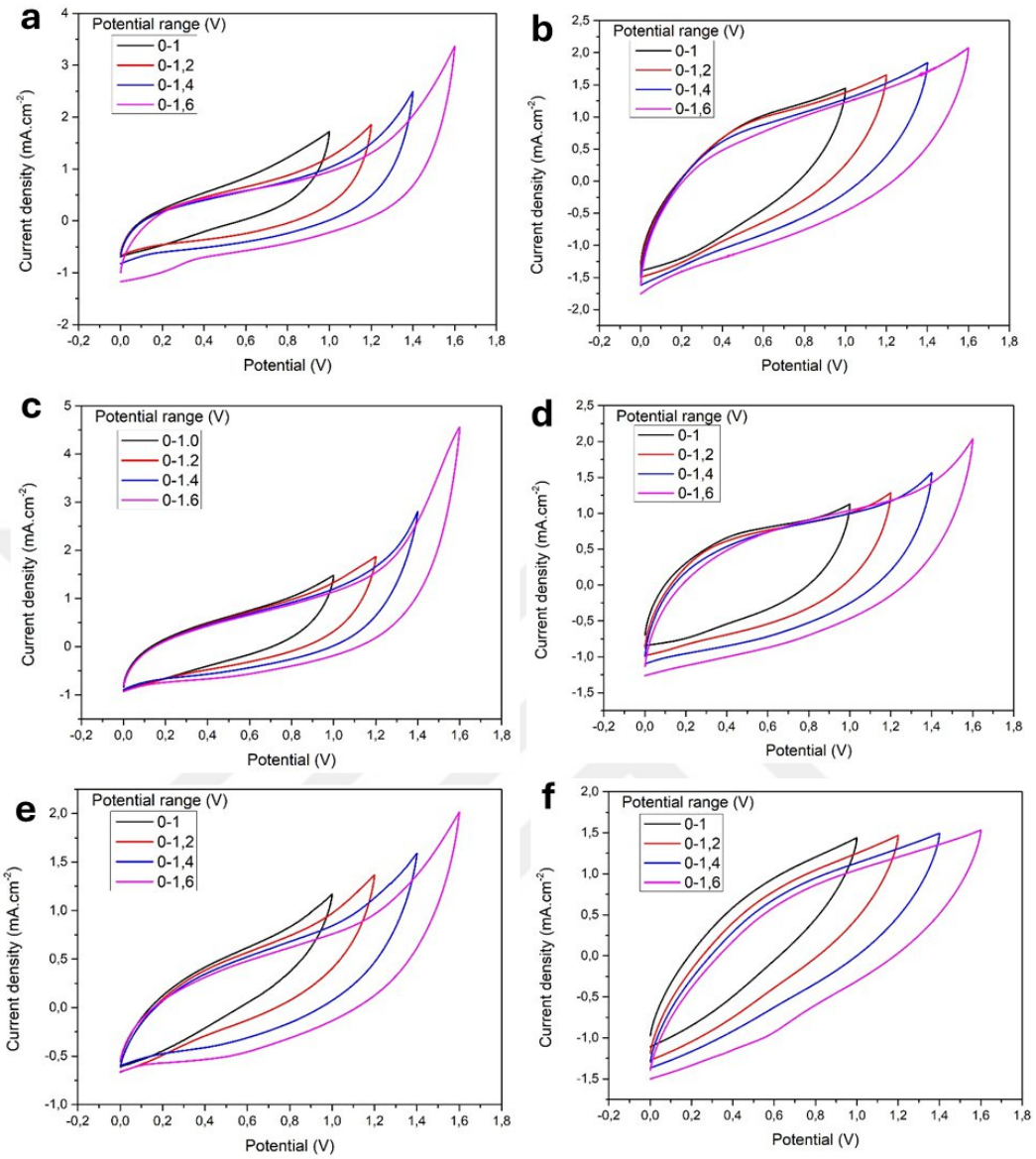
Tablo 6.2 PFO Numunelerinin BET Sonuçları

Tozlar	**Yüzey alanı ($m^2 \cdot g^{-1}$)**	**Ort. Gözenek genişliği (nm)**	**Gözenek hacmi ($cm^3 \cdot g^{-1}$)**
PFOBr10-N_2	7,30	18,64	$72 \cdot 10^{-5}$
PFOBr10-N_2-CO_2	2,08	26,05	$25 \cdot 10^{-5}$
PFOBr20-N_2-CO_2	3,47	21,07	$30 \cdot 10^{-5}$

6.3 Elektrokimyasal Test Sonuçları

6.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV)

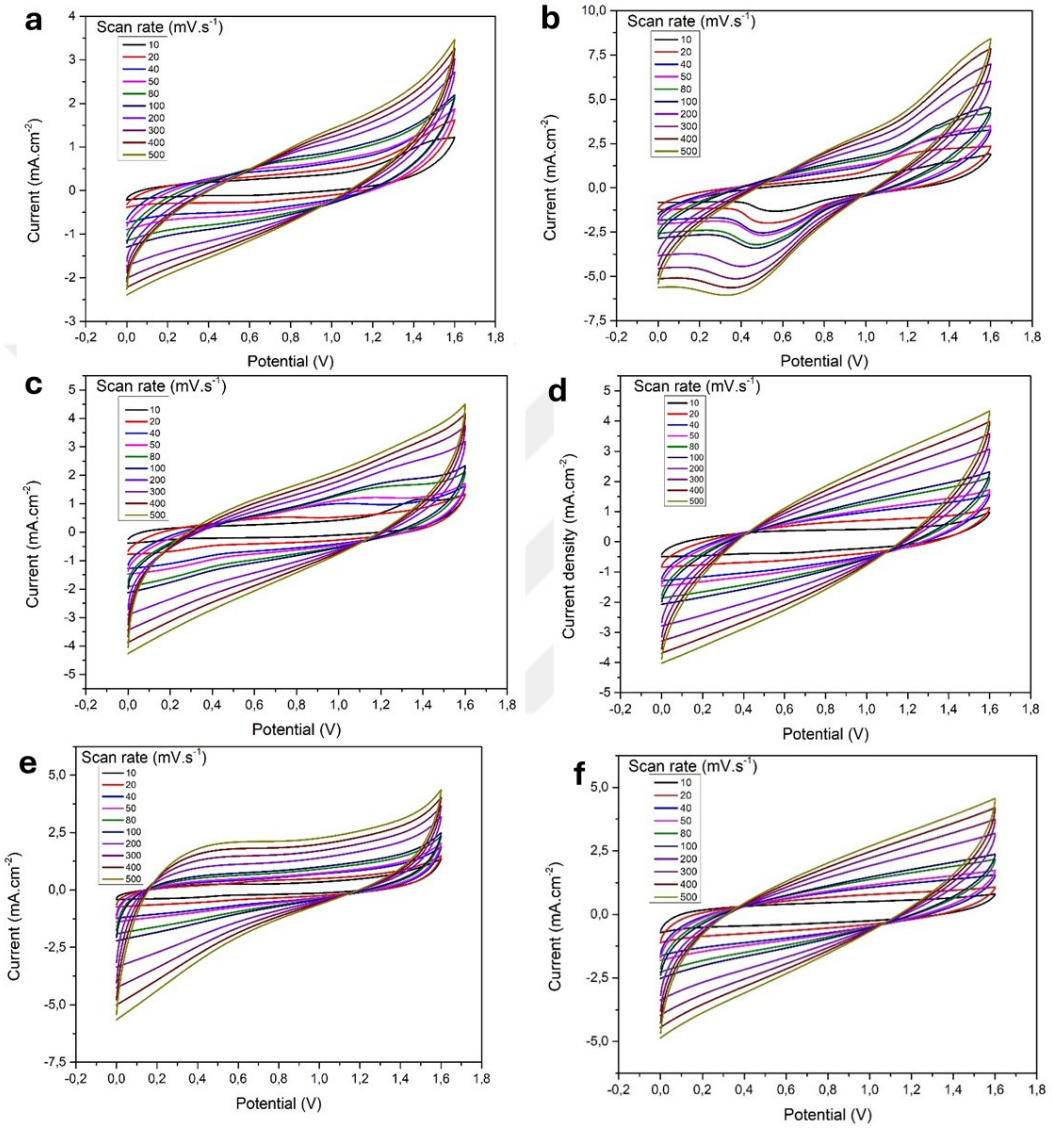
Dönüşümlü voltametri analizleri, farklı karbonize elektrot aktif malzemeleri kullanılarak hazırlanan simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için yapılmıştır. En uygun potansiyel aralığını belirlemek için, 50 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızıyla farklı potansiyel aralıklarında döngüsel voltamogramlar kaydedilmiş ve bu sonuçlar Şekil 6.7 (a-f) içinde gösterilmiştir. İncelenen potansiyel aralıkları sırasıyla 0-0,8 V, 0-1,0 V, 0-1,2 V, 0-1,4 V ve 0-1,6 V olmuştur. 0-1,6 V potansiyel aralığında süperkapasitörler daha yüksek kapasitif performans sergilemiş ve gaz oluşumunun gözlemlenmemesi, seçilen potansiyel aralığının elektrokimyasal karakterizasyon için uygun olduğunu göstermiştir [210].



Şekil 6.7 Farklı Gerilim Aralıklarında Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar (a) PFOBr10-N_2-eKOH, (b) PFOBr10-N_2- eH_2SO_4, (c) PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH, (d) PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4, (e) PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH (f) PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4

Tarama hızlarının etkisini incelemek amacıyla, en uygun potansiyel aralığı belirlendikten sonra süperkapasitörler farklı tarama hızlarında test edilmiştir. Potansiyel aralığı optimizasyonu doğrultusunda, 0-1,6 V aralığında 10 mV·s^{-1}'den 500 mV·s^{-1}'ye kadar değişen tarama hızlarında döngüsel voltametri testleri yapılmıştır. Döngüsel voltamogramlarda (CV) görüldüğü üzere, tarama hızı arttıkça pik akımları da paralel şekilde artış göstermiştir (Şekil 6.8, a-f). Pik akımları ile tarama hızları arasındaki ilişki yaklaşık olarak doğrusaldır. Bu durum,

elektrot/elektrolit arayüzünde etkin iyon taşınımı ve yük transferinin gerçekleştiğini ve tarama hızına bağlı olmaksızın süperkapasitörün performansının iyi bir kararlılık sergilediğini göstermektedir.



Şekil 6.8 Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar (a) PFOBr10-N_2-eKOH (b) PFOBr10-N2- eH_2SO_4 (c) PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH (d) PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4 (e) PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH, and (f) PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4

Oksidasyon-indirgeme davranışı özellikle PFOBr10-N_2-eKOH ve PFOBr10-N_2-eH_2SO_4 simetrik süperkapasitörlerinde gözlemlenmiştir (Şekil 21a ve 21b). Tarama hızı arttıkça kapasitans değerlerinde azalma gözlemlenmiştir; bunun nedeni, yüksek tarama hızlarında iyonların elektrot yüzeyiyle etkileşim süresinin kısalmasıdır.

Düşük tarama hızlarında, elektrolit içindeki iyonlar elektrottaki tüm erişilebilir gözeneklere nüfuz ederek tam bir giriş reaksiyonu gerçekleştirir. Ancak tarama hızı yükseldikçe, iyonların elektrot yüzeyiyle gerçek etkileşimleri azalır ve bu durum kapasitans değerinde belirgin bir düşüşe yol açar [211].

Süperkapasitörler, özellikle PFOBr10-N_2-eKOH ve PFOBr10-N_2-eH_2SO_4 kodlu örneklerde, 0-1,6 V potansiyel aralığında güçlü dikdörtgen şekilli CV profilleri sergilemiştir ve bu örneklerde çok az redoks reaksiyonu gözlemlenmiştir. Bu durum, elektriksel çift tabaka kapasitansı (EDLC) ile sınırlı psödo kapasitansın sinerjik etkileşimi olduğunu göstermektedir [212][213].

Hazırlanmış superkapasitörlerin yüzey kapasitansları, potansiyel aralığı (V), tarama hızı (v) ve elektrot yüzey alanı (a) parametreleri kullanılarak (6.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır [214].

$$C_S = \int \frac{IdV}{\Delta V * v * a} \tag{6.1}$$

Tablo 6.3'de, 0,5 mA·cm^{-2} akım yoğunluğunda ve en uygun tarama hızı olan 10 mV·s^{-1}'de elde edilen yüzey kapasitans test sonuçları verilmiştir. Ayrıca elektrotların enerji ve güç yoğunlukları da hesaplanmıştır. Enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P) sırasıyla özgül kapasitans (Cs), deşarj süresi (Δt) ve potansiyel aralığı (ΔV) parametreleri kullanılarak (6.2) ve (6.3) eşitlikleri yardımıyla hesaplanmıştır [215][216].

$$E = \frac{C_s * (\Delta V)^2}{2} \tag{6.2}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \tag{6.3}$$

En yüksek kapasitans değeri, 0,5 mA·cm^{-2} akım yoğunluğunda 133,50 mF·cm^{-2} ve 10 mV·s^{-1} tarama hızında 83 mF·cm^{-2} ile PFOBr20-N2-CO2+eH2SO4 süperkapasitörüne aittir. Aynı zamanda, 0,5 mA·cm^{-2} akım yoğunluğunda 47,4

$\mu Wh \cdot cm^{-2}$ enerji yoğunluğu ve 1483,3 $\mu W \cdot cm^{-2}$ güç yoğunluğu elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.3'de verilmiştir.

Çalışmada farklı elektrolitlerin etkisi incelenmiştir; çünkü süperkapasitörlerde enerji depolama ve salınım mekanizması iyon hareketine dayanır ve bu nedenle elektrolit seçimi genel verimlilik ve performans açısından kritik öneme sahiptir. Sulu elektrolitler, üstün hız kabiliyeti ve yüksek kimyasal kararlılıkları sayesinde tercih edilmektedir. Bu elektrolitler, elektrot yüzeyindeki iyonik iletkenliği artırarak süperkapasitörün enerji depolama kapasitesini ve çevrim ömrünü iyileştirir. Dolayısıyla, elektrolit türü süperkapasitörün elektrokimyasal performansında belirleyici rol oynar [13][217][218]. Elde edilen sonuçlara göre, H_2SO_4 elektroliti kullanıldığında yüzey kapasitansı artmıştır. Bu artış, iyonik hareketliliğin iyileşmesiyle daha hızlı iyon difüzyonunun sağlanması ve şarj/deşarj hızlarının olumlu etkilenmesine bağlanabilir. H_2SO_4'ün elektrotlarla uyumu tüm örneklerde görülmüş olup, uzun vadeli güvenilirlik potansiyeline işaret etmektedir. Ayrıca, kapasitif mekanizma ve karbon yüzeyi ile kimyasal etkileşimlerin de PFO-esaslı karbon elektrotların süperkapasitörlerin performansını etkilemiştir.

Karbonizasyon sürecinin ardından azot atmosferinde gerçekleştirilen ek CO_2 aktivasyonunun kapasitans değerlerinde azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, yüzey kimyasındaki değişimlerin yanı sıra azalan yüzey alanının iyon penetrasyonunu kısıtlaması ve buna bağlı olarak iç direncin artması nedeniyle, her iki elektrolitin de karbon yapısı içerisindeki iyon hareketini destekleme kapasitesini olumsuz etkilediği düşünülebilir.

Liu ve arkadaşlarının çalışmasında da belirtildiği gibi, farklı elektrolitler ve gözenekli karbon elektrotlar arasındaki karşılaştırmalarda, H_2SO_4 elektrolitlerinde KOH'a kıyasla geliştirilmiş elektrokimyasal performans gösterebilmektedir [219]. Bu durum, elektriksel çift tabaka kapasitansı ile psödo kapasitansın sinerjik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, mikrogözenekli karbonlarda ortalama gözenek boyutu 0,6 nm'den küçük olduğunda, çözünen çıplak veya hidratlı K^+ iyonlarının dar gözenek girişlerinden geçebildiği, ancak SO_4^{2-} iyonlarının daha büyük iyonik boyutları nedeniyle elektriksel çift tabaka kapasitansı oluşturamadığı da belirtilen çalışmada ortaya koyulmuştur. Ortalama gözenek boyutu 0,6 nm'yi aştığında ise SO_4^{2-} iyonlarının nüfuz edebildiği ve ardından hidratlı H^+ iyonlarının varlığının etkili olduğu ifade edilmiştir. Benzer şekilde, Taer ve arkadaşları, aktif

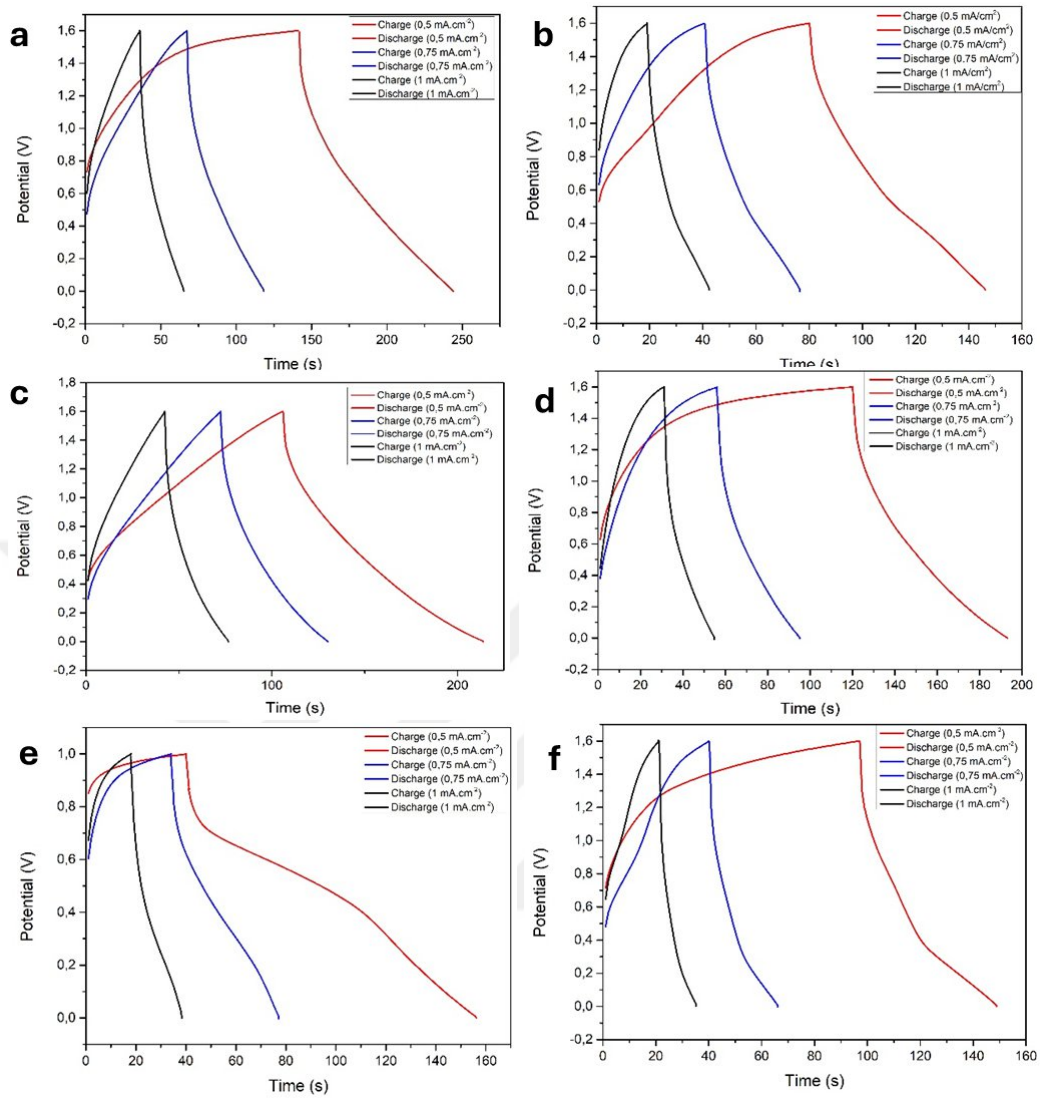
karbonun elektrokimyasal performansı üzerinde iyonik hareketlilik ve iletkenliğin etkisini, sulu KOH ve H_2SO_4 elektrolitlerinin karşılaştırılmasıyla desteklemişlerdir [220].

Tablo 6.3 Süperkapasitörlerin Alansal Kapasitansı, Enerji Yoğunluğu ve Güç Yoğunluğu Sonuçları

Elektrotlar	Alansal kapasitans (Akım yoğunluğu 0,5 mA·cm^{-2})	Alansal kapasitans (Tarama hızı 10 mV·s^{-1})	Enerji yoğunluğu (Akım yoğunluğu 0,5 mA·cm^{-2})	Güç yoğunluğu (Akım yoğunluğu 0,5 mA·cm^{-2})
PFOBr10-N_2-eKOH	53,19 mF·cm^{-2}	47 mF·cm^{-2}	18,9 µWh·cm^{-2}	945 µW·cm^{-2}
PFOBr10-N_2- eH_2SO_4	75,70 mF·cm^{-2}	67 mF·cm^{-2}	26,9 µWh·cm^{-2}	903,8 µW·cm^{-2}
PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH	46,67 mF·cm^{-2}	52 mF·cm^{-2}	16,9 µWh·cm^{-2}	935,4 µW·cm^{-2}
PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4	72,51 mF·cm^{-2}	56 mF·cm^{-2}	25,7 µWh·cm^{-2}	911,7 µW·cm^{-2}
PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH	39,72 mF·cm^{-2}	37 mF·cm^{-2}	14,1 µWh·cm^{-2}	996,5 µW·cm^{-2}
PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4	133,50 mF·cm^{-2}	83 mF·cm^{-2}	47,4 µWh·cm^{-2}	1483,3 µW·cm^{-2}

6.3.2 Şarj-Deşarj Testleri

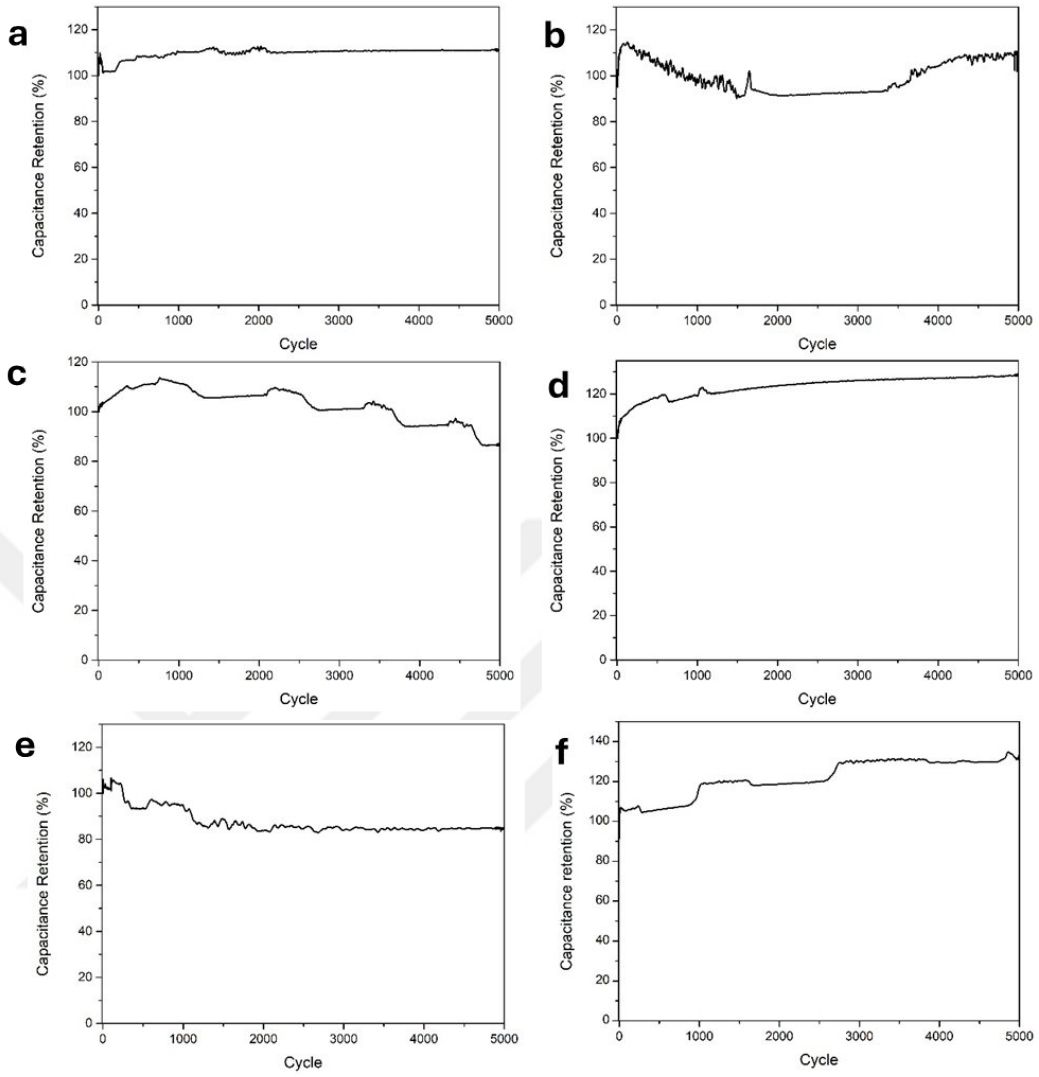
Süperkapasitörlere, 0,5 mA·cm^{-2}, 0,75 mA·cm^{-2} ve 1 mA·cm^{-2} akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri uygulanmıştır. Tüm süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj (GCD) test sonuçları Şekil 6.9 (a-f) kapsamında sunulmuştur. Bu testler, 0–1,6 V potansiyel aralığında yürütülmüş ve elde edilen veriler ışığında spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu ile birlikte süperkapasitörlerin şarj-deşarj davranışları detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Potansiyel-zaman eğrilerinde görülen düzensiz ve zamana bağlı varyasyonlar, elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşen elektrokimyasal redoks reaksiyonlarının neden olduğu psödokapasitif davranışın varlığına işaret etmektedir Buna karşılık, potansiyelin zamana bağlı doğrusal dalgalanmaları ise, elektriksel çift tabaka kapasitansının (EDLC) varlığını ve yük ayrışmasının bu tabaka arayüzünde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.9 Farklı Akımlarda Elde Edilen Şarj-Deşarj Eğrileri (a) PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4, (b) PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH, (c) PFOBr10-N_2-eH_2SO_4, (d) PFOBr10-N_2-eKOH, (e) PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4, and (f) PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH

Tablo 6.3 incelendiğinde, PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4 kodlu süperkapasitörün test edilen örnekler arasında en yüksek enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğunu sergilediği açıkça görülmektedir. Bu sonuç, söz konusu süperkapasitörün hem enerji depolama kapasitesi hem de hızlı enerji salınımı açısından üstün performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Üretilen süperkapasitörlerin uzun vadeli dayanıklılık ve performans stabilitesini değerlendirmek amacıyla, 2 mA·cm^{-2} akım yoğunluğunda kapsamlı ve uzun süreli galvanostatik şarj-deşarj testleri

gerçekleştirilmiştir. Bu döngüsel testler, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığını belirlemede ve süperkapasitörlerin kullanım ömrünü tahmin etmede kritik öneme sahiptir. Elektrotların döngüsel kararlılığı, cihaz performansının korunması ve uzun süreli uygulamalarda güvenilirliğin sağlanması açısından temel bir faktördür. Dolayısıyla, elde edilen döngüsel kararlılık verileri, süperkapasitörlerin pratikteki kullanılabilirliği ve ticari uygulamalardaki sürdürülebilirliği açısından önemli bir değerlendirme kriteri olarak kabul edilmektedir. Yapılan testler sonucunda, 5000 şarj-deşarj çevrimi sonrasında kapasitans değerinin büyük oranda korunduğu tespit edilmiştir. Özellikle PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4, PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH, PFOBr10-N_2-eKOH ve PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH süperkapasitörleri, sırasıyla %111, %110, %128 ve %131 kapasitans koruma oranlarıyla %100'ün üzerinde değerler sergilemiştir (Şekil 6.10a,b,d,f). Bu sonuçlar, süperkapasitörlerin uzun ömür ve yüksek performans açısından oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir.

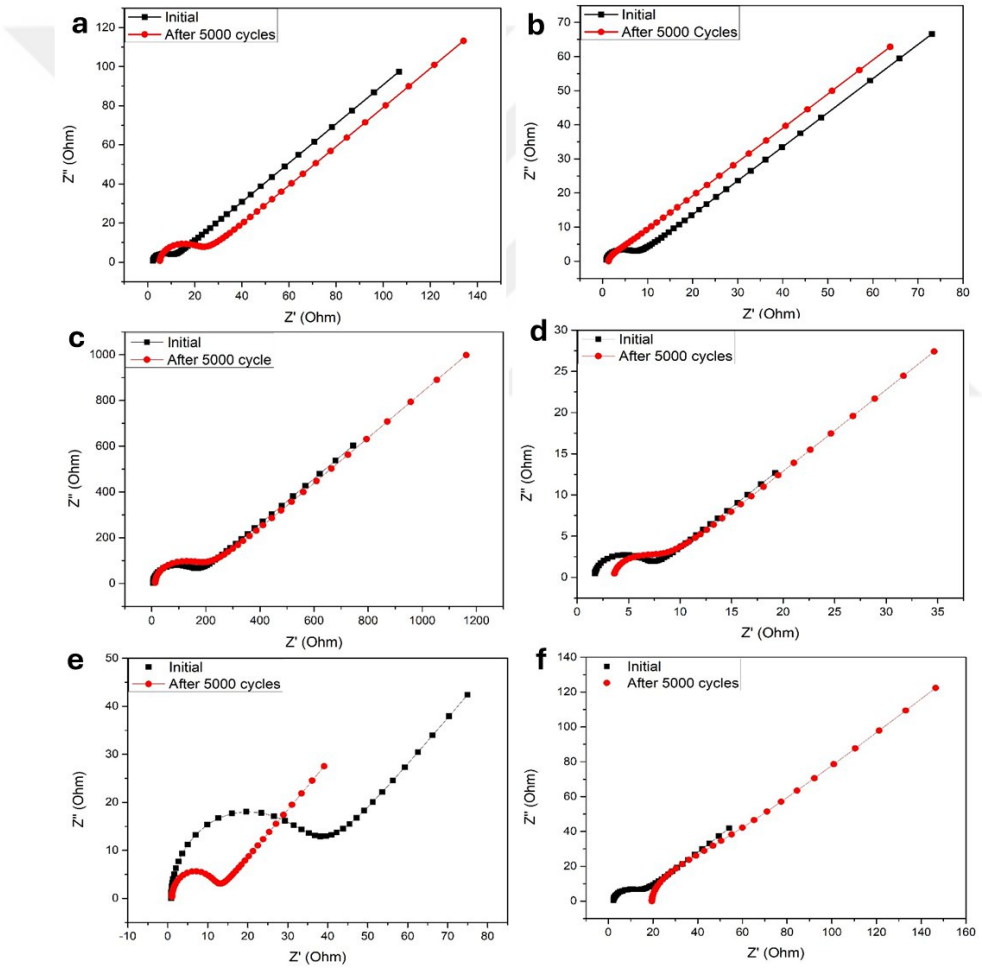


Şekil 6.10 Kapasitans Tutma Oranı (a) PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4, (b) PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH, (c) PFOBr10-N_2-eH_2SO_4, (d) PFOBr10-N_2-eKOH, (e) PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4, ve (f) PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH

Süperkapasitörün uzun süreli şarj-deşarj işlemi sonrasında kapasitansını koruması ve hatta artırması, süperkapasitörde kendiliğinden bir aktivasyon sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu aktivasyon sonucu oluşan aktif bölgeler, elektrot ile elektrolit arasındaki etkileşimi iyileştirmektedir [221][222]. PFOBr10-N_2-eH_2SO_4 (Şekil 6.10c) ve PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4 (Şekil 6.10e) kodlu süperkapasitörlerin kapasitans koruma oranları ise sırasıyla %86 ve %84 olarak belirlenmiştir.

6.3.3 EIS Testleri

Elektrokimyasal özellikleri daha detaylı değerlendirmek için, açık devre potansiyelinde 10.000 Hz ile 0,1 Hz frekans aralığında ve 10 mV genlikli AC gerilim kullanılarak Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.11 (a-f), EIS verilerinin uyumlu grafiğini göstermektedir. X ekseninin kesişim noktalarından elde edilen R_s değerleri, çözeltinin direncini ve elektrot-elektrolit arayüzündeki direnci ifade etmektedir [223][224]. İlk ölçüm ile 5000 çevrim sonrası R_s değerlerinin farklı olması, çözeltinin iletkenliğinde önemli bir değişim olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.11 EIS Eğrileri (a) PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4, (b) PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH, (c) PFOBr10-N_2-eH_2SO_4, (d) PFOBr10-N2-eKOH, (e) PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4, and (f) PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH

Ayrıca, R_{ct} olarak adlandırılan yük transfer direnci, süperkapasitörün elektrokimyasal reaksiyon direncini temsil eder ve elektrot-elektrolit reaksiyonunun hızını gösterir [225]. C_{dl} değerleri ise elektrot-elektrolit arayüzündeki elektron transfer direncini belirtir [226]. Bu çalışmada, çoğu süperkapasitörün çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) 5000 çevrim sonrası artış eğilimi göstermiştir; bu da yük depolamanın çift tabaka kapasitansında önemli bir rol oynadığını kanıtlamaktadır [223][227][228].

Difüzyon mekanizması Warburg direnci (W) ile tanımlanır [229]. 5000 çevrim sonrası W değerindeki azalma, çevrim sayısının artmasıyla gözeneklerin kapanması nedeniyle iyon difüzyonunun elektrota ulaşmasının zorlaştığını göstermektedir. Tablo 6.4'de görüldüğü üzere, PFOBr10-N_2-eKOH ve PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4 örneklerinde W değerindeki azalma belirginken, diğer süperkapasitörlerde W değerleri 5000 çevrim sonrası artış göstermiştir.

Tablo 6.4 EIS Spektrumlarının Sonuçlarına Ait Devre Elemanları Değerleri

Elektrotlar	Rs/Ω	Rct/Ω	Cdl/mF	W
PFOBr10-N_2-eKOH- başlangıç	1,680	4,979	0,032	22,26x10^{-3}
PFOBr10-N_2-eKOH -5000 döngü sonra	3,590	4,069	0,034	10,3x10^{-3}
PFOBr10-N_2- eH_2SO_4- başlangıç	4,638	142,2	0,006	1,48x10^{-3}
PFOBr10-N_2- eH_2SO_4-5000 döngü sonra	12,84	160,5	0,005	0,89x10^{-3}
PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH- başlangıç	2,254	10,78	0,026	6,763x10^{-3}
PFOBr20-N_2-CO_2+eKOH-5000 döngü sonra	19,49	22,12	0,769	7,384x10^{-3}
PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4- başlangıç	0,848	32,93	0,194	21,25x10^{-3}
PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4-5000 döngü sonra	1,023	10,68	0,060	32,44x10^{-3}
PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH- başlangıç	0,863	5,326	0,029	12,95x10^{-3}
PFOBr10-N_2-CO_2+eKOH -5000 döngü sonra	1,379	2,664	0,654	13,62x10^{-3}
PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4- başlangıç	2,144	7,445	0,021	9,153x10^{-3}
PFOBr10-N_2-CO_2+eH_2SO_4-5000 döngü sonra	5,144	16,35	0,024	7,883x10^{-3}

6.4 Genel Değerlendirme

Bu çalışmada, PFO'nun bromlama ve dehidrobrominasyon işlemleri sonucunda elde edilen temel ziftlerin karbonizasyonu ve aktivasyonu yoluyla yeni karbon esaslı malzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu karbonlu malzemelerin kimyasal

ve yapısal özellikleri, Raman ve FT-IR spektroskopisi, SEM ve BET yüzey alanı analizleri gibi farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Analizler sonucunda elde edilen karbon esaslı malzemeler, süperkapasitör uygulamalarında aktif elektrot materyalleri olarak kullanılmıştır. Bu elektrotların elektrokimyasal performansları, CV, GCD, EIS ve uzun süreli çevrim stabilite testleri aracılığıyla kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Böylece, sentetik süreç ve karakterizasyon sonuçları arasındaki ilişki ortaya konularak, yeni karbon bazlı malzemelerin süperkapasitör teknolojilerindeki potansiyeli sistematik biçimde araştırılmıştır. En yüksek yüzey kapasitansı, 10 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında 83 $mF \cdot cm^{-2}$ değerine ulaşan PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4 kodlu süperkapasitör tarafından elde edilmiştir. Test edilen tüm süperkapasitörler arasında, bu konfigürasyon en yüksek enerji yoğunluğu (47,4 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$) ve güç yoğunluğu (1483,3 $\mu W \cdot cm^{-2}$) değerlerini göstermiştir. 5000 çevrimlik uzun şarj-deşarj testi sonrası, tüm üretilen süperkapasitörlerde kapasitansın yüksek oranda korunduğu gözlemlenmiştir.

PFO'dan üretilen karbon esaslı malzemeler, sahip oldukları nispeten düşük yüzey alanlarına rağmen, H_2SO_4 elektroliti ile uyumlu olarak yüksek kapasitans değerleri göstermiştir. Bu bulgu, malzemelerin sınırlı fiziksel yüzey alanını, yük depolama kapasitesini artıran yapısal ve kimyasal özellikleri sayesinde etkili bir şekilde telafi ettiğini ortaya koymaktadır. Özellikle elektrot malzemelerinin yüzey kimyası ve gözeneklilik yapısının, iyonların elektrot yüzeyine erişimini kolaylaştırarak enerji depolama performansını iyileştirdiği düşünülmektedir. Bu yaklaşım, PFO'nun karbon bazlı malzemelere dönüştürülmesi yoluyla rafineri yan ürünleri ve atıklarının sürdürülebilir bir şekilde değerlendirilmesine yönelik önemli bir yenilik sunmaktadır. Ayrıca, çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, düşük maliyetli ve çevresel açıdan sürdürülebilir karbon esaslı elektrotların üretiminin endüstriyel ölçekte ölçeklenmesi sürecinde PFO'nun potansiyel bir hammadde kaynağı olduğunu göstermektedir. Böylece hem atık yönetiminde hem de enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesinde PFO'nun geri dönüşümünün kritik bir rol oynayabileceği vurgulanmıştır. Bu durum, enerji depolamada performans ve sürdürülebilirlik ekseninde önemli fırsatlar sunan yeni nesil karbon malzemelerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

Tablo 6.5, literatürdeki çeşitli çalışmalarda elde edilen süperkapasitörlerin kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri ile bu çalışmada ulaşılan en yüksek değerlerin karşılaştırmasını sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, bu araştırmada üretilen süperkapasitörlerin performansının literatürde bildirilenlerle benzer düzeyde olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuç, sentezlenen malzemelerin, kurulumu yapılan süperkapasitörlerin performans açısından rekabetçi olduğunu ve potansiyel taşıdığını göstermektedir: Bu nedenle PFO-esaslı karbonlu malzemelerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak uzun döngüler boyunca etkin şekilde kullanılabileceğini belirlenmiştir. Farklı aktivasyon yöntemlerinin uygulanması, proses koşullarının optimize edilmesi ve çeşitli elektrolitlerin kapsamlı şekilde değerlendirilmesi, bu aktif malzemenin gelecekteki araştırmalarında yeni fırsatlar ve derinlemesine incelemeler yapılmasının önünü açmaktadır.

Tablo 6.5 Literatürdeki Farklı Çalışmalar ile Bulguların Kıyaslanması

Elektrotlar	**Konfigürasyon**	**Elektrolit**	**Akım yoğunluğu (veya Tarama hızı)**	**Kapasitans**	**Enerji yoğunluğu**	**Güç yoğunluğu**	**Ref.**
ACAGSpP//ACAGSpP (ACAGSpP: Activated carbon, agarose hydrogel, and carbon black)	Çift elektrot, Simetrik	1 M H_2SO_4	50 mV.s^{-1} 0,5 mA·cm^{-2}	24,2 mF·cm^{-2} 21 mF·cm^{-2}	9,5 µWh·cm^{-2}	315 µW·cm^{-2}	[230]
AC//AC (AC: Activated carbon, acetylene black and PVDF)	Çift elektrot simetrik	0,5 M Na_2SO_4	0,2 A·g^{-1}	135 F·g^{-1}	10 Wh·kg^{-1}	-	[231]
BN-HGA//BN-HGA (BN-HGA: Boron and Nitrogen co-doped holey graphene aerogel)	Çift elektrot simetrik	H_3PO_4-PVA jel	1 mA·cm^{-2}	345 mF·cm^{-2}	38 µWh·cm^{-2}	22,8 mW·cm^{-2}	[232]
CNF-CNT-PANI// CNF-CNT-PANI (Carbon nanotube fiber (CNF)- porous carbon nanotubes (CNTs)-polyaniline (PANI))	Çift elektrot simetrik	H_3PO_4-PVA jel	0,5 mA·cm^{-2}	67,31 mF·cm^{-2}	-	-	[233]
PANI/S-GO/N-GO (S-GO: Sulfur doped graphene oxide, N-GO: Nitrogen doped graphene oxide)	Çift elektrot asimetrik	1 M H_2SO_4	10 mV·s^{-1}	79,7 mF·cm^{-2}	0,86 Wh·kg^{-1}	104 W·kg^{-1}	[234]
PANI/S-GO/Cl-GO (S-GO: Sulfur doped graphene oxide, Cl-GO: Chloride doped graphene oxide)	Çift elektrot asimetrik	1 M H_2SO_4	10 mV·s^{-1}	62,4 mF·cm^{-2}	2,65 µWh·cm^{-2}	2386 µW·cm^{-2}	[210]
PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4 PFOBr20-N_2-CO_2+eH_2SO_4	Çift elektrot simetrik	1 M H_2SO_4	10 mV·s^{-1} 0.5 mA·cm^{-2}	83 mF·cm^{-2} 133,5 mF·cm^{-2}	47,4 µWh·cm^{-2}	1483,3 µW·cm^{-2}	Bu çalışma

KAYNAKÇA

[1] A. ’Aydın, “Süperkapasitörlerde Kullanılan A-Co(OH)2 Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Süperkapasitör Özelliğinin İyileştirilmesi,” Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2012.

[2] A. Juno Rose, A. Samage, D. Ghosh, and S. K. Nataraj, “Preparation of sustainable and binder-free electrode materials for high energy asymmetric supercapacitor applications: A cleaner alternative,” *J Clean Prod*, vol. 417, p. 137956, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137956.

[3] D.-W. Wang, F. Li, Z.-G. Chen, G. Q. Lu, and H.-M. Cheng, “Synthesis and Electrochemical Property of Boron-Doped Mesoporous Carbon in Supercapacitor,” *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 7195–7200, Nov. 2008, doi: 10.1021/cm801729y.

[4] B. A. Bhanvase, D. P. Barai, S. H. Sonawane, N. Kumar, and S. S. Sonawane, “Intensified Heat Transfer Rate With the Use of Nanofluids,” in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, pp. 739–750, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00042-0.

[5] T. Selvaraj, V. Perumal, S. F. Khor, L. S. Anthony, S. C. B. Gopinath, and N. Muti Mohamed, “The recent development of polysaccharides biomaterials and their performance for supercapacitor applications,” *Mater Res Bull*, vol. 126, p. 110839, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110839.

[6] S. S. Siwal, Q. Zhang, N. Devi, and V. K. Thakur, “Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, p. 505, Feb. 2020, doi: 10.3390/polym12030505.

[7] A. Stott *et al.*, “Exceptional rate capability from carbon-encapsulated polyaniline supercapacitor electrodes,” *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, vol. 3, no. 3, pp. 389–397, Sep. 2020, doi: 10.1002/eem2.12083.

[8] C. Bauer, A. Bilican, S. Braxmeier, G. Reichenauer, and A. Krueger, “Sustainable supercapacitor electrodes based on preagglomerated carbon onions and a green binder,” *Carbon N Y*, vol. 197, pp. 555–562, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.carbon.2022.06.041.

[9] X. Jiang *et al.*, “3D Printing MXene-Based Electrodes for Supercapacitors,” *Chem Asian J*, vol. 19, no. 23, Dec. 2024, doi: 10.1002/asia.202400568.

[10] W. Wang, Y. Shen, Z. Ma, X. Wei, H. Fan, and Q. Bai, “High-performance supercapacitors based on self-supporting thick carbon electrodes from renewable biomass wood,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 40, p. e00824, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.susmat.2024.e00824.

[11] L. Li, C. Jia, X. Zhu, and S. Zhang, “Utilization of cigarette butt waste as functional carbon precursor for supercapacitors and adsorbents,” *J Clean Prod*, vol. 256, p. 120326, May 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120326.

[12] Y. Lian *et al.*, “Polyethylene waste carbons with a mesoporous network towards highly efficient supercapacitors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 366, pp. 313–320, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.02.063.

[13] M. Lu *et al.*, “In-situ tailored hierarchical structures of high-mass-loading hydroxide electrode for superior areal performance supercapacitors,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 43, p. e01258, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.susmat.2025.e01258.

[14] J. Zhou *et al.*, “A Universal Strategy For N-Doped 2D Carbon Nanosheets With Sub-Nanometer Micropore For High-Performance Supercapacitor,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 569–576, Oct. 2021, doi: 10.1002/eem2.12137.

[15] N. C. F. Machado *et al.*, “Waste-polystyrene foams-derived magnetic carbon material for adsorption and redox supercapacitor applications,” *J Clean Prod*, vol. 313, p. 127903, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127903.

[16] E. Pameté *et al.*, “Dry Electrode Processing for Free-Standing Supercapacitor Electrodes with Longer Life, Higher Volumetric Outputs, and Reduced Environmental Impact,” *Energy & Environmental Materials*, Aug. 2024, doi: 10.1002/eem2.12775.

[17] R. R. Salunkhe *et al.*, “Fabrication of symmetric supercapacitors based on MOF-derived nanoporous carbons,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 46, pp. 19848–19854, 2014, doi: 10.1039/C4TA04277H.

[18] Md. I. Ul Hoque, S. W. Donne, and R. Holze, “Graphene Nanocomposite Materials for Supercapacitor Electrodes,” *Encyclopedia*, vol. 4, no. 1, pp. 101–116, Jan. 2024, doi: 10.3390/encyclopedia4010009.

[19] Y. Zhou *et al.*, “High-performance hierarchical MnO2/CNT electrode for multifunctional supercapacitors,” *Carbon N Y*, vol. 184, pp. 504–513, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.08.051.

[20] B. Pant, G. P. Ojha, J. Acharya, H. R. Pant, and M. Park, “Lokta paper-derived free-standing carbon as a binder-free electrode material for high-performance supercapacitors,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 33, p. e00450, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.susmat.2022.e00450.

[21] D. R. Lobato-Peralta *et al.*, “Sponge-like nanoporous activated carbon from corn husk as a sustainable and highly stable supercapacitor electrode for energy storage,” *Diam Relat Mater*, vol. 138, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110176.

[22] A. Achazhiyath Edathil, B. Rezaei, K. Almdal, and S. S. Keller, “In Situ Mineralization of Biomass-Derived Hydrogels Boosts Capacitive Electrochemical Energy Storage in Free-Standing 3D Carbon Aerogels,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 7, no. 2, Mar. 2024, doi: 10.1002/eem2.12591.

[23] Q. Dou and H. S. Park, “Perspective on High-Energy Carbon-Based Supercapacitors,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 286–305, Sep. 2020, doi: 10.1002/eem2.12102.

[24] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.

[25] Novachem, "Pyrolysis Fuel Oil," https://www.novachem.com/wp-

content/uploads/PyrolysisFuelOil_bg_amer_en., 2021.

[26] D. of E. and S. A. United Nations, *Energy Statistics Yearbook 2020: Production of oil products from refineries - by type*. New York: United Nations Publications, 2022.

[27] M. Popl, M. Kuraš, and I. Mostecký, "Hydrogenated pyrolysis oil as a jet fuel component," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 8, no. 3, pp. 221–223, Mar. 1972, doi: 10.1007/BF00730301.

[28] N. D. Ristic *et al.*, "Compositional Characterization of Pyrolysis Fuel Oil from Naphtha and Vacuum Gas Oil," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 2, pp. 1276–1286, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03242.

[29] V. O. Samoilov *et al.*, "The production of a liquid organic hydrogen carrier (LOHC) and jet fuel fractions by hydroprocessing of pyrolysis fuel oil (PFO)," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 49, pp. 1386–1400, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.090.

[30] H. K. Shin, M.-K. Seo, Y. H. Bang, and S.-J. Park, "Effects of heat treatment time on aromatic yield of pyrolysis fuel oil-derived pitches," *Carbon letters*, vol. 19, pp. 104–106, Jul. 2016, doi: 10.5714/CL.2016.19.104.

[31] K. I. Trusau, E. M. Asipionak, and A. I. Usevich, "Effect of the Heat Treatment of Pyrolysis Fuel Oil on the Naphthalene Yield and Quality," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 95, no. 5, pp. 707–716, May 2022, doi: 10.1134/S1070427222050111.

[32] E. M. Zakharyan, N. N. Petrukhina, A. I. Dmitriev, A. I. Nekhaev, B. P. Tumanyan, and A. L. Maksimov, "Synthesis of Hydrocarbon Resins by Thermal Polymerization of Unsaturated Compounds of Pyrolysis Fractions," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 54, no. 3, pp. 299–306, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10553-018-0927-6.

[33] J. G. Kim, J. H. Kim, J. S. Im, Y. S. Lee, and T. S. Bae, "Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure- and temperature-controlled thermal reactions," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 62, pp. 176–184, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.12.055.

[34] T. Tomaru *et al.*, "Preparation of spinnable mesophase pitch from pyrolyzed fuel oil by pressurized heat treatment and its application of carbon fiber," *Carbon N Y*, vol. 226, p. 119160, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.carbon.2024.119160.

[35] M. S. Kim *et al.*, "Shell–core structured carbon fibers via melt spinning of petroleum- and wood-processing waste blends," *Carbon N Y*, vol. 85, pp. 194–200, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.12.100.

[36] G. Özsin, A. E. Pütün, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S.-H. Yoon, "Environmental-friendly production of carbon fiber from isotropic hybrid pitches synthesized from waste biomass and polystyrene with ethylene bottom oil," *J Clean Prod*, vol. 239, p. 118025, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118025.

[37] J. H. Cho and B. C. Bai, "Effects of pressurized PFO-based pitch coking conditions on coke yield and graphite conductivity," *Carbon Letters*, vol. 31, no. 5, pp. 921–927, Oct. 2021, doi: 10.1007/s42823-020-00197-z.

[38] S. Ha *et al.*, "Pyrolysis fuel oil-derived hollow carbon nanocages as high-stability anode materials for potassium ion storage," *Chemical Engineering Journal*, vol.

491, p. 151959, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151959.

[39] S. Ko, C. W. Lee, and J. S. Im, “Petrochemical-waste-derived high-performance anode material for Li-ion batteries,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 36, pp. 125–131, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.01.036.

[40] J. G. Kim, F. Liu, C.-W. Lee, Y.-S. Lee, and J. S. Im, “Boron-doped carbon prepared from PFO as a lithium-ion battery anode,” *Solid State Sci*, vol. 34, pp. 38–42, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.05.005.

[41] Y. J. Han, J. U. Hwang, K. S. Kim, J. H. Kim, J. D. Lee, and J. S. Im, “Optimization of the preparation conditions for pitch based anode to enhance the electrochemical properties of LIBs,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 73, pp. 241–247, May 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.01.031.

[42] D. Kim, K. H. Kim, C. Lim, and Y.-S. Lee, “Carbon-coated SiOx anode materials via PVD and pyrolyzed fuel oil to achieve lithium-ion batteries with high cycling stability,” *Carbon Letters*, vol. 32, no. 1, pp. 321–328, Feb. 2022, doi: 10.1007/s42823-021-00314-6.

[43] C. H. Kwak, D. Kim, and B. C. Bai, “Correlation of EDLC Capacitance with Physical Properties of Polyethylene Terephthalate Added Pitch-Based Activated Carbon,” *Molecules*, vol. 27, no. 4, p. 1454, Feb. 2022, doi: 10.3390/molecules27041454.

[44] R. A. Huggins, *Energy Storage*. Boston, MA: Springer US, 2010. doi: 10.1007/978-1-4419-1024-0.

[45] S. Koohi-Fayegh and M. A. Rosen, “A review of energy storage types, applications and recent developments,” *J Energy Storage*, vol. 27, p. 101047, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101047.

[46] J. Sun, B. Luo, and H. Li, “A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future,” *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 3, no. 6, Jun. 2022, doi: 10.1002/aesr.202100191.

[47] A. Hamiz, “Kondansatör (Kapasitör) Nedir? Ne İşe Yarar, Çeşitleri”, https://maker.robotistan.com/kondansator-nedir, Kasım 2021

[48] Z. Špitalský, S. N. Georga, C. A. Krontiras, and C. Galiotis, “Dielectric Spectroscopy and Tunability of Multi-Walled Carbon Nanotube / Epoxy Resin Composites,” *Advanced Composites Letters*, vol. 19, no. 6, Nov. 2010, doi: 10.1177/096369351001900601.

[49] Ji. Chen, X. Huang, and H. Wang, “Lithium Battery, About Its History, Future Development, Environmental Impact and System Economics,” 2022. doi: 10.2991/assehr.k.220110.021.

[50] G. ’Katırcı, “Temperature-dependent electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of lithium thionyl chloride and Li-ion batteries,” May 2024.

[51] O. ’Bakar, “Numerical and experimental investigation of liquid cooling of lithium-ion batteries in an energy storage system,” 2024.

[52] K. Klejnowska, M. Sydow, R. Michalski, and M. Bogacka, “Life Cycle Impacts of Recycling of Black Mass Obtained from End-of-Life Zn-C and Alkaline Batteries Using Waelz Kiln,” *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 1, p. 49, Dec. 2022, doi:

10.3390/en16010049.

[53] G. Marin-Garcia, G. Vazquez-Guzman, J. M. Sosa, A. R. Lopez, P. R. Martinez-Rodriguez, and D. Langarica, "Battery Types and Electrical Models: A Review," in *2020 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*, IEEE, Nov. 2020, pp. 1–6. doi: 10.1109/ROPEC50909.2020.9258711.

[54] Ç. Özada, M. Ünal, and M. Yazıcı, "Süperkapasitör: Temelleri ve malzemeleri," *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 39, no. 2, pp. 1315–1332, Nov. 2023, doi: 10.17341/gazimmfd.1141220.

[55] S. Ali Shah *et al.*, "Growth of MoS2 nanosheets on M@N-doped carbon particles (M = Co, Fe or CoFe Alloy) as an efficient electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, p. 132126, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132126.

[56] M. Yaseen *et al.*, "A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 22, p. 7779, Nov. 2021, doi: 10.3390/en14227779.

[57] E. Dhandapani, S. Thangarasu, S. Ramesh, K. Ramesh, R. Vasudevan, and N. Duraisamy, "Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor — A review," *J Energy Storage*, vol. 52, p. 104937, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104937.

[58] A. Abdisattar *et al.*, "Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors," *Electrochem commun*, vol. 142, p. 107373, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.elecom.2022.107373.

[59] F. Wu *et al.*, "Polyacrylonitrile-polyvinylidene fluoride as high-performance composite binder for layered Li-rich oxides," *J Power Sources*, vol. 359, pp. 226–233, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.063.

[60] R. Drummond, C. Huang, P. S. Grant, and S. R. Duncan, "Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes," *J Power Sources*, vol. 433, p. 126579, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.107.

[61] P. Sagar, G. K. Gupta, M. Srivastava, A. Srivastava, and S. K. Srivastava, "*Tagetes erecta* as an organic precursor: synthesis of highly fluorescent CQDs for the micromolar tracing of ferric ions in human blood serum," *RSC Adv*, vol. 11, no. 32, pp. 19924–19934, 2021, doi: 10.1039/D1RA01571K.

[62] K. Dissanayake and D. Kularatna-Abeywardana, "A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications," *J Energy Storage*, vol. 96, p. 112563, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.112563.

[63] J. Wu, "Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics," *Chem Rev*, vol. 122, no. 12, pp. 10821–10859, Jun. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.

[64] N. Ma, D. Yang, S. Riaz, L. Wang, and K. Wang, "Aging Mechanism and Models of Supercapacitors: A Review," *Technologies (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 38, Mar. 2023, doi: 10.3390/technologies11020038.

[65] Md. S. Uddin, H. Tanaya Das, T. Maiyalagan, and P. Elumalai, "Influence of designed electrode surfaces on double layer capacitance in aqueous electrolyte: Insights from standard models," *Appl Surf Sci*, vol. 449, pp. 445–453, Aug. 2018,

doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.088.

[66] S. C. Gorgulu, I. Yazar, and T. H. Karakoc, “Review of supercapacitor technology and applications,” *Journal of Mechatronics and Artificial Intelligence in Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 131–143, Dec. 2024, doi: 10.21595/jmai.2024.24103.

[67] N. I. Jalal, R. I. Ibrahim, and M. K. Oudah, “A review on Supercapacitors: types and components,” *J Phys Conf Ser*, vol. 1973, no. 1, p. 012015, Aug. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1973/1/012015.

[68] A. ’Aydınlı, “Development of Nanocomposıte Electrodes and Separators for Supercapacıtors,” Master’s Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2022.

[69] Z. Wu, L. Li, J. Yan, and X. Zhang, “Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors,” *Advanced Science*, vol. 4, no. 6, Jun. 2017, doi: 10.1002/advs.201600382.

[70] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012, doi: 10.1039/C1CS15060J.

[71] H. Farsi, F. Gobal, and Z. Barzgari, “A study of hydrated nanostructured tungsten trioxide as an electroactive material for pseudocapacitors,” *Ionics (Kiel)*, vol. 19, no. 2, pp. 287–294, Feb. 2013, doi: 10.1007/s11581-012-0726-8.

[72] A. Srivastava *et al.*, “Fabrication Of $MnFe_2O_4$ /Rgo Nanostructure for Stable and Enhanced Super Capacitive Performance,” 2023. doi: 10.2139/ssrn.4332471.

[73] J. Liu, Z. Khanam, S. Ahmed, T. Wang, H. Wang, and S. Song, “Flexible Antifreeze Zn-Ion Hybrid Supercapacitor Based on Gel Electrolyte with Graphene Electrodes,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 14, pp. 16454–16468, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c02242.

[74] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, pp. 123–145, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.

[75] H. Y. ’İskender, “Synthesis Of A New Class Hybrid 2d Materials As Electrode For Symmetric Supercapacitor,” Master’s Thesis, Gebze Technical University Institute Of Nanotechnology, Kocaeli, 2023.

[76] Q. Lu, J. G. Chen, and J. Q. Xiao, “Nanostructured Electrodes for High-Performance Pseudocapacitors,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 7, pp. 1882–1889, Feb. 2013, doi: 10.1002/anie.201203201.

[77] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, and J. Thomas, “Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions,” *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 702–730, 2015, doi: 10.1039/C4EE03229B.

[78] X. Lu, C. Wang, F. Favier, and N. Pinna, “Electrospun Nanomaterials for Supercapacitor Electrodes: Designed Architectures and Electrochemical Performance,” *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 2, Jan. 2017, doi: 10.1002/aenm.201601301.

[79] S. Chen, M. Xue, Y. Li, Y. Pan, L. Zhu, and S. Qiu, “Rational design and synthesis of $Ni_x Co_{3-x} O_4$ nanoparticles derived from multivariate MOF-74 for

supercapacitors," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 40, pp. 20145–20152, 2015, doi: 10.1039/C5TA02557E.

[80] C. An, Y. Zhang, H. Guo, and Y. Wang, "Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives," *Nanoscale Adv*, vol. 1, no. 12, pp. 4644–4658, 2019, doi: 10.1039/C9NA00543A.

[81] Y. Shan and L. Gao, "Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co3O4 nanocomposites for supercapacitors," *Mater Chem Phys*, vol. 103, no. 2–3, pp. 206–210, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.038.

[82] H. Kuan-Xin, W. Quan-Fu, Z. Xiao-gang, and W. Xin-Lei, "Electrodeposition of Nickel and Cobalt Mixed Oxide/Carbon Nanotube Thin Films and Their Charge Storage Properties," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 8, p. A1568, 2006, doi: 10.1149/1.2208735.

[83] K. R. Prasad, K. Koga, and N. Miura, "Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 10, pp. 1845–1847, May 2004, doi: 10.1021/cm0497576.

[84] S. S.' 'Kadam, C. E.' 'Patil, and A. G. 'Patil, "Metal oxide-based supercapacitor: A review," Balwant College, 2022, pp. 81–87.

[85] N.-L. Wu, S.-Y. Wang, C.-Y. Han, D.-S. Wu and L.-R. Shiue, "Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes," *J Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 173–178, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00482-2.

[86] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, "Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V2O5·nH2O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution," *J Solid State Chem*, vol. 148, no. 1, pp. 81–84, Nov. 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8367.

[87] I.-H. Kim, J.-H. Kim, B.-W. Cho and K.-B. Kim, "Pseudocapacitive Properties of Electrochemically Prepared Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 8, p. A1451, 2006, doi: 10.1149/1.2203936.

[88] K. S. Ryu, K. M. Kim, N.-G. Park, Y. J. Park, and S. H. Chang, "Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes," *J Power Sources*, vol. 103, no. 2, pp. 305–309, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00862-X.

[89] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.

[90] K. Ryu, "Redox supercapacitor using polyaniline doped with Li salt as electrode," *Solid State Ion*, vol. 152–153, pp. 861–866, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00386-7.

[91] D. Villers *et al.*, "The Influence of the Range of Electroactivity and Capacitance of Conducting Polymers on the Performance of Carbon Conducting Polymer Hybrid Supercapacitor," *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 6, p. A747, 2003, doi: 10.1149/1.1571530.

[92] S. Hashmi, "Polypyrrole and poly (3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte," *Solid State Ion*, vol. 152–153, pp. 883–889, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00390-9.

[93] S. Suematsu, Y. Oura, H. Tsujimoto, H. Kanno, and K. Naoi, "Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis," *Electrochim Acta*, vol. 45, no. 22–23, pp. 3813–3821, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00466-7.

[94] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, and C. Mingazzini, "N- and P-doped Polydithieno [3, 4-B: 3′, 4′-D] thiophene: A narrow band gap polymer for redox supercapacitors," *Electrochim Acta*, vol. 40, no. 12, pp. 1871–1876, Sep. 1995, doi: 10.1016/0013-4686(95)00096-W.

[95] T. Kshetri, D. T. Tran, D. C. Nguyen, N. H. Kim, K. Lau, and J. H. Lee, "Ternary graphene-carbon nanofibers-carbon nanotubes structure for hybrid supercapacitor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122543, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122543.

[96] S. Xiong *et al.*, "A high-performance hybrid supercapacitor with NiO derived NiO@Ni-MOF composite electrodes," *Electrochim Acta*, vol. 340, p. 135956, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135956.

[97] Y. Zhu *et al.*, "Ultra-long lifespan asymmetrical hybrid supercapacitor device based on hierarchical NiCoP@C@LDHs electrode," *Electrochim Acta*, vol. 334, p. 135589, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135589.

[98] Z. Ji *et al.*, "High-performance hybrid supercapacitor realized by nitrogen-doped carbon dots modified cobalt sulfide and reduced graphene oxide," *Electrochim Acta*, vol. 334, p. 135632, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135632.

[99] "B. McEnaney," *Carbon Materials for Advanced Technologies*, 1st ed. 1999.

[100] H. O.' 'Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Processing and Applications.* Noyes Publications, 1993.

[101] A. S. Fialkov, "Carbon application in chemical power sources," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 36, no. 4, pp. 345–366, Apr. 2000, doi: 10.1007/BF02756940.

[102] Y. Wang *et al.*, "Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review," *J Mater Sci*, vol. 56, no. 1, pp. 173–200, Jan. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05157-6.

[103] Q. Abbas, M. Mirzaeian, M. A. Abdelkareem, A. Al Makky, A. Yadav, and A. G. Olabi, "Structural tuneability and electrochemical energy storage applications of resorcinol-formaldehyde-based carbon aerogels," *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 5, pp. 5478–5502, Apr. 2022, doi: 10.1002/er.7556.

[104] M. A. Abdelkareem, Qaisar. Abbas, M. Mouselly, H. Alawadhi, and A. G. Olabi, "High-performance effective metal–organic frameworks for electrochemical applications," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 7, no. 3, p. 100465, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jsamd.2022.100465.

[105] S. Saini, P. Chand, and A. Joshi, "Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review," *J Energy Storage*, vol. 39, p. 102646, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102646.

[106] M. Sevilla and R. Mokaya, "Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1280, 2014, doi: 10.1039/C3EE43525C.

[107] J. Wang *et al.*, "Fabrication of porous carbon spheres for high-performance

electrochemical capacitors," *RSC Adv*, vol. 4, no. 15, p. 7538, 2014, doi: 10.1039/c3ra44305a.

[108] D. Guo *et al.*, "Hydrangea-like multi-scale carbon hollow submicron spheres with hierarchical pores for high performance supercapacitor electrodes," *Electrochim Acta*, vol. 176, pp. 207–214, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.032.

[109] H. Qu, X. Zhang, J. Zhan, W. Sun, Z. Si, and H. Chen, "Biomass-Based Nitrogen-Doped Hollow Carbon Nanospheres Derived Directly from Glucose and Glucosamine: Structural Evolution and Supercapacitor Properties," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 6, pp. 7380–7389, Jun. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04842.

[110] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 72–88, 2013, doi: 10.1039/C2NR32040A.

[111] R. Dubey and V. Guruviah, "Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage," *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 4, pp. 1419–1445, Apr. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-02874-0.

[112] Z. Qi, X. Lv, W. Zhao, S. Zhu, and J. Jiao, "BN/SiC Coating on SiC Tows Prepared by Chemical Vapor Infiltration," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 678, no. 1, p. 012062, Nov. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/678/1/012062.

[113] W. Zhang *et al.*, "Perylene diimide as a cathodic electrochemiluminescence luminophore for immunoassays at low potentials," *Nanoscale*, vol. 11, no. 43, pp. 20910–20916, 2019, doi: 10.1039/C9NR06812K.

[114] J. Tian, Y. Shi, W. Fan, and T. Liu, "Ditungsten carbide nanoparticles embedded in electrospun carbon nanofiber membranes as flexible and high-performance supercapacitor electrodes," *Composites Communications*, vol. 12, pp. 21–25, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.coco.2018.12.003.

[115] R. Zhao, X. Lu, and C. Wang, "Electrospinning based all-nano composite materials: Recent achievements and perspectives," *Composites Communications*, vol. 10, pp. 140–150, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.coco.2018.09.005.

[116] Y. Huang, J. Liang, and Y. Chen, "An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors," *Small*, vol. 8, no. 12, pp. 1805–1834, Jun. 2012, doi: 10.1002/smll.201102635.

[117] Z. Huang, L. Li, Y. Wang, C. Zhang, and T. Liu, "Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review," *Composites Communications*, vol. 8, pp. 83–91, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.coco.2017.11.005.

[118] S. W. Cranford, D. B. Brommer, and M. J. Buehler, "Extended graphynes: simple scaling laws for stiffness, strength and fracture," *Nanoscale*, vol. 4, no. 24, p. 7797, 2012, doi: 10.1039/c2nr31644g.

[119] Z. Zuo and Y. Li, "Emerging Electrochemical Energy Applications of Graphdiyne," *Joule*, vol. 3, no. 4, pp. 899–903, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.01.016.

[120] X. Gao, H. Liu, D. Wang, and J. Zhang, "Graphdiyne: synthesis, properties, and applications," *Chem Soc Rev*, vol. 48, no. 3, pp. 908–936, 2019, doi: 10.1039/C8CS00773J.

[121] J. Lee, M.-S. Park, and K. J. Kim, “Highly enhanced electrochemical activity of Ni foam electrodes decorated with nitrogen-doped carbon nanotubes for non-aqueous redox flow batteries,” *J Power Sources*, vol. 341, pp. 212–218, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.005.

[122] H. Funabashi, S. Takeuchi, and S. Tsujimura, “Hierarchical meso/macro-porous carbon fabricated from dual MgO templates for direct electron transfer enzymatic electrodes,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 45147, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep45147.

[123] M. Ciszewski, E. Szatkowska, A. Koszorek, and M. Majka, “Carbon aerogels modified with graphene oxide, graphene and CNT as symetric supercapacitor electrodes,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 6, pp. 4897–4903, Mar. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-6137-2.

[124] D. Wang, W. Fan, S. Yuan, and T. Liu, “Improving hierarchical porous structure of carbon aerogels for more efficient ion transport for supercapacitors with commercial level mass loading,” *Electrochim Acta*, vol. 323, p. 134811, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134811.

[125] D. A. El-Moneim, M. F. A. Dawood, Y. S. Moursi, A. A. Farghaly, M. Afifi, and A. Sallam, “Positive and negative effects of nanoparticles on agricultural crops,” *Nanotechnology for Environmental Engineering*, vol. 6, no. 2, p. 21, Aug. 2021, doi: 10.1007/s41204-021-00117-0.

[126] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, and S. Judd, “Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review,” *Sep Purif Technol*, vol. 197, pp. 345–359, May 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.015.

[127] “pyrolysis,” in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014. doi: 10.1351/goldbook.P04961.

[128] F. Caturla, M. Molina-Sabio, and F. Rodríguez-Reinoso, “Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl2,” *Carbon N Y*, vol. 29, no. 7, pp. 999–1007, 1991, doi: 10.1016/0008-6223(91)90179-M.

[129] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, and V. Gómez-Serrano, “Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H2SO4,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 94, pp. 131–137, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.019.

[130] M. Molina-Sabio, M. T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, and A. Sepúlveda-Escribano, “Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon,” *Carbon N Y*, vol. 34, no. 4, pp. 505–509, 1996, doi: 10.1016/0008-6223(96)00006-1.

[131] L. Yang, T. Huang, X. Jiang, and W. Jiang, “Effect of steam and CO2 activation on characteristics and desulfurization performance of pyrolusite modified activated carbon,” *Adsorption*, vol. 22, no. 8, pp. 1099–1107, Nov. 2016, doi: 10.1007/s10450-016-9832-7.

[132] H.-M. Lee, H.-G. Kim, K.-H. An, and B.-J. Kim, “The Effect of CO₂ Activation on the Electrochemical Performance of Coke-Based Activated Carbons for Supercapacitors,” *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 15, no. 11, pp. 8797–8802, Nov. 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.11524.

[133] E. Yagmur, Y. Gokce, S. Tekin, N. I. Semerci, and Z. Aktas, “Characteristics and

comparison of activated carbons prepared from oleaster (Elaeagnus angustifolia L.) Fruit using KOH and ZnCl2," *Fuel*, vol. 267, p. 117232, May 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117232.

[134] Z. Yang, R. Gleisner, D. H. Mann, J. Xu, J. Jiang, and J. Y. Zhu, "Lignin Based Activated Carbon Using H3PO4 Activation," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 12, p. 2829, Nov. 2020, doi: 10.3390/polym12122829.

[135] V. Subramanian, C. Luo, A. M. Stephan, K. S. Nahm, S. Thomas, and B. Wei, "Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 20, pp. 7527–7531, May 2007, doi: 10.1021/jp067009t.

[136] Harry Marsh, *Introduction to Carbon Technologies*. Universidad de Alicante, 1997.

[137] J.-B. Donnet, *Carbon Black Science and Technology*, 2nd Edition. CRC Press, 1993.

[138] K. 'Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physiochemical Properties*. Wiley–Interscience, 1988.

[139] F. Beck, M. Dolata, E. Grivei, and N. Probst, "Electrochemical supercapacitors based on industrial carbon blacks in aqueous H2SO4," *J Appl Electrochem*, vol. 31, no. 8, pp. 845–853, Aug. 2001, doi: 10.1023/A:1017529920916.

[140] R. Richner, S. Müller, and A. Wokaun, "Grafted and crosslinked carbon black as an electrode material for double layer capacitors," *Carbon N Y*, vol. 40, no. 3, pp. 307–314, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00100-2.

[141] R. R. 'Francisco and M. 'Harry, *Sciences of carbon materials*. Servicio de Publicaciones ; Universidad de Alicante, 2000.

[142] Nishino, "183rd Meeting of the Electrochemical Society," in *Proceedings of the 183rd Meeting of the Electrochemical Society*, Honolulu: The Electrochemical Society, 1993, p. 1.

[143] K.' 'Otsuka and C. L.' 'Segal, "Advanced Capacitor World Summit: Building the Technology Applications and New Business Opportunities for High Performance Electrochemical Capacitors (ECs)," Washington DC, 2003.

[144] C. Kong *et al.*, "Hierarchical porous graphene nanosheets derived from moso bamboo with superior supercapacitor performance," *J Power Sources*, vol. 607, p. 234574, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234574.

[145] D. Yang and C. Bock, "Laser reduced graphene for supercapacitor applications," *J Power Sources*, vol. 337, pp. 73–81, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.108.

[146] D.-Y. Wu *et al.*, "Micro-corrugated graphene sheet enabled high-performance all-solid-state film supercapacitor," *Carbon N Y*, vol. 160, pp. 156–163, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.019.

[147] J. Yan, J. Liu, Z. Fan, T. Wei, and L. Zhang, "High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets," *Carbon N Y*, vol. 50, no. 6, pp. 2179–2188, May 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.01.028.

[148] M. G. ' 'Sullivan, M. ' 'Bartsch, R. ' 'Kotz, and O. ' 'Haas, "Proceedings of the Electrochemical Society," in *Proceedings of the Electrochemical Society, vol. 96-25*, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1996, p. 192.

[149] A. Braun *et al.*, “Exponential growth of electrochemical double layer capacitance in glassy carbon during thermal oxidation,” *Carbon N Y*, vol. 41, no. 4, pp. 759–765, 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00390-1.

[150] D. Alliata, “In Situ Atomic Force Microscopy of Electrochemically Activated Glassy Carbon,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, no. 1, p. 33, 1999, doi: 10.1149/1.1390725.

[151] T. D.’ ’Tran and K.’ ’Kinoshita, “Proceedings of the Electrochemical Society,” in *Proceedings of the Electrochemical Society, vol. 98–15*, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1998, p. 548.

[152] U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, and J. Fricke, “Carbon Aerogels as Electrode Material in Supercapacitors,” *Journal of Porous Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 281–285, 1997, doi: 10.1023/A:1009629423578.

[153] C. Schmitt, H. Pröbstle, and J. Fricke, “Carbon cloth-reinforced and activated aerogel films for supercapacitors,” *J Non Cryst Solids*, vol. 285, no. 1–3, pp. 277–282, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00467-7.

[154] H. Pröbstle, C. Schmitt, and J. Fricke, “Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels,” *J Power Sources*, vol. 105, no. 2, pp. 189–194, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00938-7.

[155] R. Petričević, M. Glora, and J. Fricke, “Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells,” *Carbon N Y*, vol. 39, no. 6, pp. 857–867, May 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00190-1.

[156] S. ’Escribano, S. ’Berthon, J. L.’ ’Ginoux, and P.’ ’Achard, “Extended Abstracts: Eurocarbon’98,” Strasbourg, 1998, pp. 841–842.

[157] W. Li, G. Reichenauer, and J. Fricke, “Carbon aerogels derived from cresol–resorcinol–formaldehyde for supercapacitors,” *Carbon N Y*, vol. 40, no. 15, pp. 2955–2959, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00243-9.

[158] S. M. Sadrameli, “Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review,” *Fuel*, vol. 140, pp. 102–115, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.034.

[159] L.’ ’Koottungal, “International survey of ethylene from steam crackers,” *Oil & Gas Journal*, vol. 113, pp. 85–91, 2015.

[160] S. Jung, H. Jung, and Y. Ahn, “Optimal Economic–Environmental Design of Heat Exchanger Network in Naphtha Cracking Center Considering Fuel Type and CO2 Emissions,” *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 24, p. 9538, Dec. 2022, doi: 10.3390/en15249538.

[161] G. Šebor, J. Blažek, J. Lederer, M. Ričánek, and V. Novák, “Pyrolysis of high-boiling petroleum fractions,” *Fuel*, vol. 71, no. 11, pp. 1231–1237, Nov. 1992, doi: 10.1016/0016-2361(92)90048-S.

[162] A. Khosravi, M. Khani, and B. Shokri, “Plasma-assisted synthesis of carbon black with enhanced surface area and crystallinity from pyrolysis fuel oil: Optimizing process parameters,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 219, pp. 222–234, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.cherd.2025.06.010.

[163] T. M. Gruenberger *et al.*, “Tailor-Made Carbon Nanomaterials for Bulk Applications via High-Intensity Arc Plasma,” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon*

Nanostructures, vol. 13, no. sup1, pp. 67–75, Apr. 2005, doi: 10.1081/FST-200039210.

[164] Y. Tutel, S. Koylan, S. Tunca, and H. E. Unalan, "Nanometer-Thick Mn:NiO and Co:NiO Films for High Performance Nonenzymatic Biosensors," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 4, no. 12, pp. 13871–13883, Dec. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c03221.

[165] K. Xie *et al.*, "Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 347–352, Jan. 2012, doi: 10.1002/adma.201103872.

[166] Y. Liu, Z. Shi, Y. Gao, W. An, Z. Cao, and J. Liu, "Biomass-Swelling Assisted Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Fibers for Supercapacitor Electrodes," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 42, pp. 28283–28290, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11558.

[167] Y. Zhou *et al.*, "Hierarchical nitrogen-doped porous carbon/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitor," *Superlattices Microstruct*, vol. 130, pp. 50–60, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.spmi.2019.04.013.

[168] J. Affi *et al.*, "Electrochemical and capacitive behavior of reduced graphene oxide from green reduction of graphene oxide by urea for supercapacitor electrodes," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 22, p. 1638, Aug. 2023, doi: 10.1007/s10854-023-11076-4.

[169] C. Liu, L. Wang, Z. Xia, R. Chen, H.-L. Wang, and Y. Liu, "Carbon hollow fibers with tunable hierarchical structure as self-standing supercapacitor electrode," *Chemical Engineering Journal*, vol. 431, p. 134099, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.134099.

[170] J. Chen, J. Xie, C. Q. Jia, C. Song, J. Hu, and H. Li, "Economical preparation of high-performance activated carbon fiber papers as self-supporting supercapacitor electrodes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 137938, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137938.

[171] R. Farma *et al.*, "Physical and Electrochemical Properties of Supercapacitor Electrodes Derived from Carbon Nanotube and Biomass Carbon," *Int J Electrochem Sci*, vol. 8, no. 1, pp. 257–273, Jan. 2013, doi: 10.1016/S1452-3981(23)14018-1.

[172] X. He, N. Zhang, X. Shao, M. Wu, M. Yu, and J. Qiu, "A layered-template-nanospace-confinement strategy for production of corrugated graphene nanosheets from petroleum pitch for supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 297, pp. 121–127, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.153.

[173] J. Han, J. S. Chae, J. C. Kim, and K. C. Roh, "Facile preparation of composite electrodes for supercapacitors by CNT entrapment into carbon matrix derived from pitch at a softening point," *Carbon N Y*, vol. 163, pp. 402–407, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.03.033.

[174] A. Beaucamp, M. Muddasar, T. Crawford, M. N. Collins, and M. Culebras, "Sustainable lignin precursors for tailored porous carbon-based supercapacitor electrodes," *Int J Biol Macromol*, vol. 221, pp. 1142–1149, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.097.

[175] Y. Yang, P. Zuo, and S. Qu, "Adjusting hydrophily and aromaticity strategy for pitch-based hierarchical porous carbon and its application in flexible supercapacitor," *Fuel*, vol. 311, p. 122514, Mar. 2022, doi:

10.1016/j.fuel.2021.122514.

[176] G. Zhang *et al.*, "Small mesopore engineering of pitch-based porous carbons toward enhanced supercapacitor performance," *Chemical Engineering Journal*, vol. 399, p. 125818, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125818.

[177] Z.-H. Yang *et al.*, "Oxygen-enriched porous carbon derived from acid washed and oxidized lignite via H3PO4 hydrothermal for high-performance supercapacitors," *Fuel Processing Technology*, vol. 243, p. 107665, May 2023, doi: 10.1016/j.fuproc.2023.107665.

[178] X. He *et al.*, "ZnO template strategy for the synthesis of 3D interconnected graphene nanocapsules from coal tar pitch as supercapacitor electrode materials," *J Power Sources*, vol. 340, pp. 183–191, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.073.

[179] Y. Tao, D. Wu, T. Wang, P. Ren, and D. Jia, "A universal method of preparing high yield and N riched porous carbon by carbonizing coal tar pitch in air for supercapacitor," *J Power Sources*, vol. 573, p. 233114, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233114.

[180] Ü. İ. 'Işık, "Yüksek akım hızlarında kararlı, düşük maliyetli ve ölçeklendirilebilir grafen katkılı aktif karbon temelli süperkapasitörler," 2020.

[181] H. E. 'Ünalan, "Karbon Nanotüplerle Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi," 2017.

[182] X. Meng, Q. Cao, L. Jin, X. Zhang, S. Gong, and P. Li, "Carbon electrode materials for supercapacitors obtained by co-carbonization of coal-tar pitch and sawdust," *J Mater Sci*, vol. 52, no. 2, pp. 760–769, Jan. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0370-1.

[183] Y. Yao *et al.*, "Filling macro/mesoporosity of commercial activated carbon enables superior volumetric supercapacitor performances," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 350, p. 112446, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112446.

[184] J. M.' 'Chalmers, H. G. M.' 'Edwards, and M. D.' 'Hargreaves, *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*, 1st ed. John Wiley & Sons Ltd., 2012.

[185] D. 'Skoog, F. J. 'Holler, and S. R.' 'Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6th ed. Cengage Learning, 2006.

[186] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. Wiley, 2004. doi: 10.1002/0470011831.

[187] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2011. doi: 10.1201/b10777.

[188] J. Matthew, "Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and J. T. Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp," *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 13, pp. 1647–1647, Jan. 2004, doi: 10.1002/sia.2005.

[189] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, 2003. doi: 10.1002/0470867930.

[190] O. C.' 'Wells, *Scanning Electron Microscopy*. New York: McGraw-Hill, 1974.

[191] G. Özsin, "Farklı Organik Atıklardan Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi ve

Karakterizasyonu" Doktora Tezi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, 2017

[192] J. Yang, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S.-H. Yoon, "Preparation of isotropic spinnable pitch and carbon fiber by the bromination–dehydrobromination of biotar and ethylene bottom oil mixture," *J Mater Sci*, vol. 52, no. 2, pp. 1165–1171, Jan. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0412-8.

[193] B.-J. Kim *et al.*, "Preparation of Novel Isotropic Pitch with High Softening Point and Solvent Solubility for Pitch-based Electrospun Carbon Nanofiber," *Curr Org Chem*, vol. 17, no. 13, pp. 1463–1468, Jun. 2013, doi: 10.2174/1385272811317130013.

[194] A. Reyhani, A. Nozad Golikand, S. Z. Mortazavi, L. Irannejad, and A. Z. Moshfegh, "The effects of multi-walled carbon nanotubes graphitization treated with different atmospheres and electrolyte temperatures on electrochemical hydrogen storage," *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 16, pp. 4700–4705, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.061.

[195] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon N Y*, vol. 43, no. 8, pp. 1731–1742, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.

[196] A. K. Tawade, S. N. Tayade, D. P. Dubal, S. S. Mali, C. Kook Hong, and K. Kumar K. Sharma, "Enhanced supercapacitor performance through synergistic electrode design: Reduced graphene oxide-polythiophene (rGO-PTs) nanocomposite," *Chemical Engineering Journal*, vol. 492, p. 151843, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151843.

[197] M. Nazhipkyzy, D. Assylkhanova, N. Araylim, A. Seitkazinova, G. Özsin, and E. A. Varol, "Effective separation of petroleum oil-water mixtures via flexible and re-usable hydrophobic soot-coated melamine sponge," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 49, p. 103032, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103032.

[198] F. Fahmi, N. A. A. Dewayanti, W. Widiyastuti, and H. Setyawan, "Preparation of porous graphene-like material from coconut shell charcoals for supercapacitors," *Cogent Eng*, vol. 7, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.1080/23311916.2020.1748962.

[199] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy."

[200] M. P. Kumar, T. Kesavan, G. Kalita, P. Ragupathy, T. N. Narayanan, and D. K. Pattanayak, "On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route," *RSC Adv*, vol. 4, no. 73, pp. 38689–38697, 2014, doi: 10.1039/c4ra04927f.

[201] N. Mojoudi, N. Mirghaffari, M. Soleimani, H. Shariatmadari, C. Belver, and J. Bedia, "Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-55794-4.

[202] T. V. Nagalakshmi, K. A. Emmanuel, Ch. Suresh Babu, Ch. Chakrapani, and P. P. Divakar, "Preparation of Mesoporous Activated Carbon from Jackfruit PPI-1 Waste and Development of Different Surface Functional Groups," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 54, pp. 189–200, Jul. 2015, doi: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.54.189.

[203] M. Jahan and F. Feni, “Environmentally Friendly Bifunctional Catalyst for ORR and OER from Coconut Shell Particles,” *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 12, no. 05, pp. 106–123, 2022, doi: 10.4236/ampc.2022.125008.

[204] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, and W. Wang, “Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12805-6.

[205] H. Yu *et al.*, “Pre-cryocrushing of natural carbon precursors to prepare nitrogen, sulfur co-doped porous microcellular carbon as an efficient ORR catalyst,” *Carbon N Y*, vol. 173, pp. 800–808, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.11.069.

[206] S. Francis, A. Boucher, G. Jones, and A. Roldan, “Ostwald ripening microkinetic simulation of Au clusters on MgO(0 0 1),” *Appl Surf Sci*, vol. 572, p. 151317, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151317.

[207] S. Al-Rubaye, R. Rajagopalan, S. X. Dou, and Z. Cheng, “Facile synthesis of a reduced graphene oxide wrapped porous $NiCo_2O_4$ composite with superior performance as an electrode material for supercapacitors,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 36, pp. 18989–18997, 2017, doi: 10.1039/C7TA03251J.

[208] J. Cao *et al.*, “Synthesis of mesoporous nickel-cobalt-manganese sulfides as electroactive materials for hybrid supercapacitors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126928.

[209] Z. Ma, J. Zhao, Y. Fan, X. Qin, and G. Shao, “High surface area of crystalline/amorphous ultrathin MnO2 nanosheets electrode for high-performance flexible micro-supercapacitors,” *J Alloys Compd*, vol. 920, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166012.

[210] S. Yasa, O. Kumbasi, M. B. Arvas, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, “Construction of a ternary composite of S-doped GO, Cl-doped GO, and PANI for coin cell-type asymmetric supercapacitor,” *Ionics (Kiel)*, vol. 30, no. 5, pp. 3021–3031, May 2024, doi: 10.1007/s11581-024-05482-9.

[211] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and B. Wei, “Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO 2 nanostructures,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 43, pp. 20207–20214, Nov. 2005, doi: 10.1021/jp0543330.

[212] K. Subramani, N. Sudhan, R. Divya, and M. Sathish, “All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 11, pp. 6648–6659, 2017, doi: 10.1039/c6ra27331a.

[213] Z. Tan *et al.*, “Enhancing electrochemical performance of graphene fiber–based supercapacitors through activation and MnO2 loading,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, Dec. 2024, doi: 10.1007/s10008-024-06176-y.

[214] V. M. Kumar, S. R. Polaki, R. Krishnan, R. M. Sarguna, and T. Mathews, “Binder-free vertical graphene nanosheets templated NiO petals for high-performance supercapacitor applications,” *J Alloys Compd*, vol. 931, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167420.

[215] O. Aydin, B. Birol, and M. Gencten, “Production of ZnS based supercapacitor electrode material from ferrochrome ash waste,” *Ionics (Kiel)*, vol. 29, no. 8, pp. 3335–3352, Aug. 2023, doi: 10.1007/s11581-023-05018-7.

[216] S. Li *et al.*, “High-performance flexible asymmetric supercapacitor based on CoAl-

LDH and rGO electrodes," *Nanomicro Lett*, vol. 9, no. 3, Jul. 2017, doi: 10.1007/s40820-017-0134-8.

[217] A. P. Khedulkar, V. D. Dang, A. Thamilselvan, R. Doong, and B. Pandit, "Sustainable high-energy supercapacitors: Metal oxide-agricultural waste biochar composites paving the way for a greener future," *J Energy Storage*, vol. 77, p. 109723, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109723.

[218] J. Mei, T. Liao, H. Peng, and Z. Sun, "Bioinspired Materials for Energy Storage," *Small Methods*, vol. 6, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.1002/smtd.202101076.

[219] M. Liu *et al.*, "Understanding the pore-structure dependence of supercapacitive performance for microporous carbon in aqueous KOH and H2SO4 electrolytes," *Electrochim Acta*, vol. 401, p. 139422, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139422.

[220] E. Taer, F. Febriyanti, Apriwandi, R. Taslim, Agustino, and W. Sinta Mustika, "Investigation of H_2SO_4 and KOH aqueous electrolytes on the electrochemical performance of activated carbon derived from areca catechu husk," *J Phys Conf Ser*, vol. 1940, no. 1, p. 012033, Jun. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1940/1/012033.

[221] B. Yao *et al.*, "Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes," *Nano Energy*, vol. 2, no. 6, pp. 1071–1078, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.09.002.

[222] X. Lu *et al.*, "Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor," *Energy Environ Sci*, vol. 4, no. 8, pp. 2915–2921, Aug. 2011, doi: 10.1039/c1ee01338f.

[223] J. Zhu, W. Zhou, Y. Zhou, X. Cheng, and J. Yang, "Cobalt Sulfide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced Performance for Supercapacitors," *J Electron Mater*, vol. 48, no. 3, pp. 1531–1539, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11664-018-06910-z.

[224] J. Zhu, L. Xiang, D. Xi, Y. Zhou, and J. Yang, "One-step hydrothermal synthesis of flower-like CoS hierarchitectures for application in supercapacitors," *Bulletin of Materials Science*, vol. 41, no. 2, Apr. 2018, doi: 10.1007/s12034-018-1570-x.

[225] X. Meng, J. Deng, J. Zhu, H. Bi, E. Kan, and X. Wang, "Cobalt Sulfide/Graphene Composite Hydrogel as Electrode for High-Performance Pseudocapacitors," *Sci Rep*, vol. 6, Feb. 2016, doi: 10.1038/srep21717.

[226] H. Xia, L. Zhan, and B. Xie, "Preparing ultrafine PbS powders from the scrap lead-acid battery by sulfurization and inert gas condensation," *J Power Sources*, vol. 341, pp. 435–442, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.035.

[227] M. Gençten, H. Gürsu, and Y. Şahin, "Electrochemical investigation of the effects of V(V) and sulfuric acid concentrations on positive electrolyte for vanadium redox flow battery," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 9868–9875, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.200.

[228] H. Yildirim Kalyon, M. Gencten, S. Gorduk, and Y. Sahin, "Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications," *J Energy Storage*, vol. 48, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103699.

[229] N. He *et al.*, "Pyrolytic-carbon coating in carbon nanotube foams for better

performance in supercapacitors," *J Power Sources*, vol. 343, pp. 492–501, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.091.

[230] C. C. Lai, F. H. Hsu, S. Y. Hsu, M. J. Deng, K. T. Lu, and J. M. Chen, "1.8 v aqueous symmetric carbon-based supercapacitors with agarose-bound activated carbons in an acidic electrolyte," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, Jul. 2021, doi: 10.3390/nano11071731.

[231] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, "A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 v by using a neutral aqueous solution," *Electrochem commun*, vol. 12, no. 10, pp. 1275–1278, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.036.

[232] X. Zou *et al.*, "Boron and nitrogen Co-doped holey graphene aerogels with rich B–N motifs for flexible supercapacitors," *Carbon N Y*, vol. 159, pp. 94–101, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.12.018.

[233] J. hua Liu *et al.*, "A high performance all-solid-state flexible supercapacitor based on carbon nanotube fiber/carbon nanotubes/polyaniline with a double core-sheathed structure," *Electrochim Acta*, vol. 283, pp. 366–373, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.158.

[234] S. Yasa, O. Kumbasi, M. B. Arvas, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, "S-Doped Graphene Oxide/N-Doped Graphene Oxide/PANI: A Triple Composite for High-Performance Supercapacitor Applications," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 12, no. 5, p. 051002, May 2023, doi: 10.1149/2162-8777/acd3af.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. E. Yıldız, "Pfo-derived carbons for supercapacitor applications: Effects of production conditions, activation and electrolyte on the electrochemical performance", 4. Ulusal Karbon Konferansı, 28-29 Mart 2024, İstanbul, Türkiye

Makaleler

1. E. Yildiz, S. Yasa, G. Özsin, & M. Gencten, "Upcycling pyrolysis fuel oil into high-performance carbon electrodes for sustainable symmetric supercapacitors." *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 45, e01510, October 2025, https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01510

Projeler

1. E. Yildiz (Mühendis), G. Özsin (Yürütücü), "Petrol Rafinesi Yan Ürününden Karbon Esaslı Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Geliştirirlmesi ve Uygulaması" BAP Projesi, GAP-2024-548, 15.03.2024-15.03.2026,