T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK ATIKLARDAN KARBON ESASLI MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ESNEK TİP SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINDA KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Ümit ÇEVİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Eş Danışman

Doç. Dr. Burak BİROL

Temmuz, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK ATIKLARDAN KARBON ESASLI MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ESNEK TİP SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINDA KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

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

Prof. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Burak BİROL
Yıldız Teknik 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 Kahve Posasından Esnek Süperkapasitör Elektrodu Üretimi ve Karakterizasyonu 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.

Ümit ÇEVİK

İmza

Bu çalışma, 123M490 kod numaralı “TÜBİTAK 1001” projesi kapsamında desteklenmiştir.

Dedeme

ve

aileme

TEŞEKKÜR

Öncelikli olarak sürecin başından sonuna kadar yardımlarını benden esirgemeyen ve yanımda olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Metin GENÇTEN ve eş danışmanım Doç. Dr. Burak BİROL'a sonsuz teşekkürü bir borç bulurum.

Çalışmamın tamamında benden bilgilerini esirgemeyen Arş. Gör. Ozan AYDIN, Arş. Gör. Berk ÇOBAN, Arş. Gör. Dr. İrem Cemre TÜRÜ ve Kamil KUTLU ya sonsuz saygı ve teşekkür ederim.

Bu süreçte sürekli olarak beni destekleyen iş arkadaşlarıma ve patronuma minnettar olduğumu belirtirim.

Son olarak, beni bugün olduğum birey haline getiren sevgili anne-babama, büyükanne-büyükbabama, kız kardeşime ve arkadaşlarıma sınırsız sevgileri ve koşulsuz destekleri için en derin şükranlarımı sunmak isterim.

Ümit ÇEVİK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 19
1.1 Literatür Özeti 19
1.2 Tezin Amacı 22
1.3 Hipotez 22
2 ENERJİ 23
2.1 Enerji 23
2.1.1 Yenilenemez enerji kaynakları 23
2.1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları 24
2.2 Enerji Depolama Sistemleri 25
2.3 Süperkapasitör 26
2.3.1 Süperkapasitör Türleri 27
2.3.2 Elektrot Çeşitleri 29
2.3.3 Elektrolitler 29
2.3.4 Esnek Süperkapasitörler 30
2.4 Aktif Karbon ve Esnek Süperkapasitörde Kullanımı 31
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35
3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Cihazlar 35
3.2 Kahve Posasından Aktif Karbon Hazırlanması 37
3.3 Aktif Karbonun Fonksiyonelleştirilmesi 38

3.4 Keçe Elektrotların PE Yüzeyine Tutturulması ve EFB Yöntemi ile Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbonun Bu Keçe Elektrotlar Yüzeyine Biriktirilmesi 40
3.5 Karakterizasyon Yöntemleri ve Elektrot Üretimi 41
3.5.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) 41
3.5.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 42
3.5.3 Galvanostatik Şarj-Deşarj 42
3.5.4 Bükme-Burma Testleri 43
4 SONUÇ **45**
4.1 Aktif Karbonun Karakterizasyonu 45
4.2 Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbonun Karakterizasyonu 48
4.3 EFB Deneyi Sonuçları ve Karakterizasyonu 59
4.4 Keçe Elektrotların Karakterizasyonu 78
4.5 Galvanostatik Şarj ve Deşarj Testleri 81
4.6 Bükme ve Burma testleri 91
4.7 Genel Değerlendirme ve Öneriler 95
KAYNAKÇA **96**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **106**

SİMGE LİSTESİ

>	Büyüktür
x	Büyütme oranı
°	Derece
<	Küçüktür
μ	Mikro

KISALTMA LİSTESİ

µF	mikrofarad
A	Amper
AK	Aktif Karbon
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
Cdl	Çift tabaka kapasitansı
cm	Santimetre
CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametri)
DYPE	Düşük Yoğunluklu Poli Etilen
EÇTK	Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitör
EDS	Enerji Dağılım Spektrumu
EFB	Elektro Foretik Biriktirme
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
F	Farad
FAK	Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbon
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
GCD	Galvanostatik Şarj-Deşarj
Hz	Hertz
İPA	İzoPropil Alkol
KOH	Potasyum HidroOksit
M	Molar derişim
mA	miliamper
mV	milivolt
Na2SO4	Sodyum Sülfat
PFAK	Fosforik asit ile Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbon
Rct	Şarj transfer direnci
Rs	Çözelti direnci
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

SFAK	Sitrik asit ile Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbon
SPFAK	Fosforik ve Sitrik asit ile Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbon
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
V	Volt
W	Warburg empedansı
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği **.....26**

Şekil 2.2 Küresel süperkapasitör pazar beklentisi, USD Gelir, 2019-2025 27

Şekil 2.3 Süperkapasitör tiplerinin çalışma mekanizmaları şematik gösterimi a)Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri, b) pseudokapasitörler ve c) hibrit süperkapasitör 28

Şekil 2.4 Kapasitörlerin sınıflandırılması.....28

Şekil 3.2 Fonksiyonelleştirme işlemi için kullanılan deney düzeneği.....39

Şekil 3.3 Fonksiyonelleştirilmiş aktif karbona ait görsel 39

Şekil 3.4 EFB deneyleri için kullanılan düzenek 41

Şekil 3.5 Bükme ve burma testleri için kullanılan cihaz 44

Şekil 4.1 Farklı koşullarda elde edilen N_2 adsorpsiyon–desorpsiyon izotermleri a) 800℃ – 4 saat, b) 900℃ – 4 saat, c) 1000℃ – 4 saat, d) 900℃ – 6 saat, e) 900℃ – 8 saat.....47

Şekil 4.2 Aktif karbona ait Raman spektrumu 48

Şekil 4.3 FT-IR spektrumları a) kahve atığı ve b) aktif karbon 49

Şekil 4.4 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan a) kütlece %40, b) kütlece %30, c) kütlece %20, d) kütlece %10 sitrik asit derişimlerinde SFAK'lara ait FT-IR spektrumları.....50

Şekil 4.5 Kütlece %40 sitrik asit çözeltisinde a) 90 ºC, b) 80 ºC, c) 60 ºC ve d) 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan SFAK'lara ait FT-IR spektrumları ..51

Şekil 4.6 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan a) kütlece %85, b) kütlece %80, c) kütlece %70, d) kütlece %60 ve e) kütlece %50 fosforik asit derişimlerinde PFAK'lara ait FT-IR spektrumları 53

Şekil 4.7 Kütlece %85 fosforik asit çözeltisinde a) 90 ºC, b) 80 ºC, c) 60 ºC ve d) 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan PFAK'lara ait FT-IR spektrumları.....54

Şekil 4.8 SPFAK ait olan FT-IR spektrumu.....55

Şekil 4.9 Kahve atığı, aktif karbon, SFAK, PFAK ve SPFAK'lara ait olan XRD paternleri.....56

Şekil 4.10 PFAK numunelere ait,a) C1s, b) O1s, c) P2p, SFAK numunelere ait,d) C1s, e) O1s, f) P2p ve SPFAK numunelere ait,g) C1s, h) O1s, ı) P2p XPS spektrumları.....57

Şekil 4.11 2500 büyütmedeki SEM görüntüleri a) Kahve atığı, b) üretilen aktif karbon, c) PFAK, d) SFAK 58

Şekil 4.12 Numunelere ait SEM görüntüleri (×25000) a) boş keçe ve optimum parametrelerde EFB işlemi yapılan b) PFAK, c) SFAK, d) SPFAK 60

Şekil 4.13 30 V, 5 dk ve 5 g/L EFB koşullarında a) PFAK, b) SFAK ve c) SPFAK kaplanmış numunelerin farklı potansiyel aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar 62

Şekil 4.14 PFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait ait dönüşümlü voltamogramlar 63

Şekil 4.15 PFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 64

Şekil 4.16 PFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar..... 65

Şekil 4.17 PFAK numunelerin EFB konsantrasyon optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 65

Şekil 4.18 PFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar 66

Şekil 4.19 PFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 67

Şekil 4.20 SFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar 69

Şekil 4.21 SFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 69

Şekil 4.22 SFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar..... 70

Şekil 4.23 SFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 70

Şekil 4.24 SFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar 71

Şekil 4.25 SFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 72

Şekil 4.26 SPFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogram..... 73

Şekil 4.27 SPFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 74

Şekil 4.28 SPFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar..... 75

Şekil 4.29 SPFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 75

Şekil 4.30 SPFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar 76

Şekil 4.31 SPFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri 77

Şekil 4.32 Kaplanmamış keçe elektrot farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar 78

Şekil 4.33 PFAK ile kaplanmış elektrota ait farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar 79

Şekil 4.34 SFAK ile kaplanmış elektrota ait farklı tarama hızlarındaki voltamogram**lar** **80**

Şekil 4.35 SPFAK ile kaplanmış elektrota ait farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar 81

Şekil 4.36 PFAK kaplı elektrota ait şarj-deşarj grafiği 82

Şekil 4.37 SFAK kaplı elektrota ait şarj-deşarj grafiği 83

Şekil 4.38 SPFAK kaplı elektrota ait şarj-deşarj grafiği 84

Şekil 4.39 Enerji-Güç yoğunluğu grafiği 85

Şekil 4.40 PFAK kaplı elektrota ait uzun döngü kalan kapasitans değeri grafiği . 86

Şekil 4.41 SFAK kaplı elektrota ait uzun döngü kalan kapasitans değeri grafiği . 87

Şekil 4.42 SPFAK kaplı elektrota ait uzun döngü kalan kapasitans değeri grafiği 87

Şekil 4.43 PFAK kaplı elektrodun uzun döngü öncesi ve sonrası EIS eğrileri 88

Şekil 4.44 SFAK kaplı elektrodun uzun döngü öncesi ve sonrası EIS eğrileri 89

Şekil 4.45 SPFAK kaplı elektrodun uzun döngü öncesi ve sonrası EIS eğrileri ... 90

Şekil 4.46 EIS hesaplamaları yapılırken kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli 90

Şekil 4.47 PFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları 92

Şekil 4.48 SFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları 93

Şekil 4.49 SPFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları 94

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hammaddeler 35

Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan ekipmanlar..... 36

Tablo 3.3 Çalışmada kullanılan karakterizasyon yöntemleri..... 37

Tablo 4.1 BET analizi sonuçları..... 46

Tablo 4.2 Kahve atığı, üretilen aktif karbon, PFAK, SFAK ve SPFAK'a ait kimyasal bileşim..... 59

Tablo 4.3 Boş keçe ile PFAK, SFAK ve SPFAK kaplı keçelerin kimyasal bileşimi (ağ.%) 60

Tablo 4.4 PFAK numunelerin EIS fit dataları 67

Tablo 4.5 SFAK numunelerin EIS fit dataları 72

Tablo 4.6 SPFAK Numunelerin EIS fit dataları 77

Tablo 4.7 EIS Analizinden Elde Edilen Elektrokimyasal Parametreler 91

ÖZET

Organik Atıklardan Karbon Esaslı Malzemelerin Üretimi ve Esnek Tip Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanımlarının İncelenmesi

Ümit ÇEVİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Burak BİROL

Bu tez çalışması kapsamında, yenilenebilir biyokütle kaynaklarının enerji depolama sistemlerindeki potansiyel kullanımını ortaya koymak amacıyla, kahve posasından elde edilen ve fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş aktif karbon (FAK) kullanılmıştır. Elde edilen bu aktif karbon, bağlayıcı maddeye ihtiyaç duyulmaksızın, literatürde ilk kez esnek ve gözenekli keçe yüzeylere elektroforetik biriktirme (EFB) yöntemi ile başarıyla biriktirilmiştir. Böylece hem çevre dostu hem de yüksek performanslı bir elektrot üretimi sağlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonlar fonksiyonelleştirildiği asite göre isimlendirilmiştir. Fosforik asit ile fonksiyonelleştirilmiş aktif karbon PFAK, sitrik asit ile fonksiyonelleştirilmiş aktif karbon SFAK, fosforik ve sitrik asit karışımı ile fonksiyonelleştirilmiş aktif karbon SPFAK olarak isimlendirilmiştir.

Ayrıca çevresel atıkların değerlendirilmesine yönelik bir yaklaşım olarak, doğada çözünmesi oldukça uzun süren düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) poşet atıkları, süperkapasitör cihazının dış katmanında yapısal destek malzemesi olarak

değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda, silikonla sabitlenen FAK kaplı keçe elektrotlar arasına cam fiber süzgeç kâğıdı separatör olarak yerleştirilmiş, ardından 1 M sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi elektrolit olarak eklenerek cihaz sandviç tipi bir yapı şeklinde tamamlanmıştır.

Geliştirilen bu süperkapasitör sistemi hem mekanik dayanıklılık hem de elektrokimyasal performans açısından detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları kapsamında dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemleri kullanılmıştır. Bu analizler sayesinde sistemin kapasitif davranışının farklı döngü sayıları altındaki değişimi gözlemlenmiş ve elektrot yapısının kararlılığı belirlenmiştir. Optimum üretim koşullarında SPFAK için 10 $mV.s^{-1}$'de 27.43 $F.g^{-1}$, 1 $A.g^{-1}$ de ise 29.77 $F.g^{-1}$ spesifik kapasitans ölçülmüştür. SPFAK elektrot için 10 $A.g^{-1}$'da yapılan uzun döngü testinde ise 10000 döngü sonunda başlangıç kapasitansının %120 oranında korunduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de enerji verimliliği açısından geliştirilen sistemin umut vadeden bir enerji depolama çözümü sunduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonelleştirilmiş aktif karbon (FAK), elektroforetik biriktirme (EFB), geri dönüştürülmüş malzemeler, süperkapasitör, esnek elektrot

ABSTRACT

Production of Carbon-Based Materials From Organic Wastes and Investigatıon of Their Use in Flexible Supercapacitor Applications

Ümit ÇEVİK

Department of Metallurgy and Materials Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin GENÇTEN
Co-supervisor: Doç. Dr. Burak BİROL

In this thesis, the potential application of renewable biomass sources in energy storage systems is explored by utilizing functionalized activated carbon (FAC) derived from coffee grounds. This activated carbon was innovatively applied to flexible and porous felt surfaces using the electrophoretic deposition (EPD) technique, marking the first instance in literature where this was achieved without a binder. This method facilitated the creation of an eco-friendly and high-performance electrode.

The functionalized activated carbons are designated based on the acid used for functionalization: phosphoric acid results in P-FAC, citric acid in C-FAC, and a combination of phosphoric and citric acids in PC-FAC. Furthermore, addressing environmental waste, low-density polyethylene (LDPE) bag waste, known for its prolonged decomposition time in nature, was employed as a structural support material in the supercapacitor device's outer layer. In this setup, glass fiber filter paper served as a separator between the FAC-coated felt electrodes secured with

silicone, and a 1 M sodium sulfate (Na_2SO_4) solution was added as the electrolyte, forming a sandwich-type structure. The developed supercapacitor system underwent comprehensive evaluation for mechanical durability and electrochemical performance.

Electrochemical characterization involved cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic charge-discharge (GCD) methods. These analyses monitored changes in the system's capacitive behavior across different cycle numbers and assessed the stability of the electrode structure. Under optimal production conditions, PC-FAC exhibited a specific capacitance of 27.43 $F.g^{-1}$ at 10 $mV.s^{-1}$ and 29.77 $F.g^{-1}$ at 1 $A.g^{-1}$. In a long-cycle test at 10 $A.g^{-1}$ for the PC-FAC electrode, it was found that 120% of the initial capacitance was maintained after 10,000 cycles. These findings indicate that the developed system presents a promising energy storage solution, balancing environmental sustainability with energy efficiency.

Keywords: Functionalized activated carbon, electrophoretic deposition, recycled material, supercapacitor, flexible electrode

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Her geçen gün sanayinin gelişmesi ve dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak enerjiye ve yeni enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Geçmişten günümüze kadar fosil yakıt kullanımı bu enerji ihtiyacının büyük bölümünü karşılamış olsa da fosil yakıtların küresel ısınmaya olan etkisi, çevre dostu olmayışı ve kısıtlı olması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı arttırmıştır[1].

Yenilenebilir enerji kaynakları çevre dostu olması ve kısıtlı olmaması nedeniyle tercih edilir. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve iklim şartlarına bağlı olarak kesintili olabilir. Bu nedenle dönüştürülen enerji depolanmalı ve sonrada kullanılmak üzere muhafaza edilmelidir [2]. Bu yüzden çeşitli enerji depolama sistemleri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılmaya devam etmekte olan lityum-iyon piller, kurşun asit aküler ve redoks akışlı bataryaların ortaya çıkan bazı dezavantajları da vardır [3].

Lityum iyon pillerde lityumun nadir bir element olması, günden güne artan maliyeti ve yaşanan patlama ve yangın riskleri gibi dezavantajlar bulunmaktadır [4].

Kurşun asit akülerde ise kurşunun insan ve doğa sağlığı için zehirli ve tehlikeli olması ve düşük enerji yoğunluğuna sahip olması gibi dezavantajları vardır [5]. Redoks akışkan bataryalarda süperkapasitörlerde olduğu gibi yüksek çevrim ömürlerine sahip olsalar da ticari olarak geliştirilmedikleri için bazı belirsizliklere sahiptirler [6].

Enerji depolama sistemlerinden süperkapasitörler yüksek kapasitansa sahip olmaları, uzun çevrim döngüleri, geniş çalışma sıcaklık aralıkları ve hızlı şarj deşarj

süreleri ile dikkat çekici hale gelmiştir. Bu enerji depolama sistemlerinin de çevre dostu olması günümüzde büyük önem arz eder [7].

Süperkapasitörler elektrikli araçlarda, elektronik devrelerde, endüstriyel uygulamalarda ve yüksek güç gerektiren uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır [8]. Süperkapasitörler yük depolama mekanizmasına göre temel olarak elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EÇTK'ler) ve psödokapasitörler şeklinde ikiye ayrılır. İki süperkapasitör çeşidinin bir arada kullanıldığı entegre sistemlere ise hibrit süper kapasitör denilmektedir ve diğer bir çeşidi oluşturmaktadır [9]. Elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitörlerde (EÇTK) elektrotların yüzeyinde oluşan çift katman üzerinde enerji depolanması gerçekleşmektedir [10]. Psödokapasitörlerde yük depolanmasında ise etkin mekanizma redoks reaksiyonlarıdır [11].

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan malzemelere bakıldığında karbon esaslı malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler kullanılmaktadır [12]. Karbon esaslı elektrot malzemeleri elektrot yüzeyindeki iyonları tersine çevrilebilir bir adsorpsiyon desorpsiyon işlemiyle adsorbe ederek yükü depolayabilir. Ancak bu maddeler düşük enerji yoğunluğuna ve yüzey direncine sahiptir [13]. İletken polimerlerde yük depolamak için faradik reaksiyonlar kullanılır [14]. Düşük iletkenlik ve mekanik özellikler gibi dezavantajları vardır. Metal oksit elektrotlarda da benzer şekilde faradik reaksiyonlar sayesinde yük depolanır. Metal oksitlerde yüzey alanı ve porozite kontrol edilmesi zordur. Bununla birlikte dirençleri yüksek olduğundan elektriksel iletkenlikleri düşüktür [15].

Enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinin verimi ve sahip olduğu güç kullanılan elektrot ve elektrolit malzemesine bağlıdır. Elektrot malzemesi üretilen süperkapasitörün enerji depolama yeteneği, kimyasal kararlılığı ve iletkenliği gibi özelliklerini direkt etkiler [16]

Karbon esaslı malzeme olarak son yıllarda grafen ve aktif karbon kullanıldığı sistemlerin sayısı önemli oranda artmaktadır. Grafenin yığın miktarda üretimine olanak sağlayan ve halen kullanılan Hummers yöntemi çevre açısından zararlı kimyasalların kullanıldığı maliyetli bir tekniktir [17]. Bunun yanında, fonksiyonel gruplarla aktive edilmiş aktif karbon, sunduğu geniş yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek gözeneklilik sayesinde süperkapasitör elektrot malzemesi

olarak önemli bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Son zamanlarda, biyokütle bazlı aktif karbona ve bu malzemeyi enerji depolama sistemlerinde kullanılabilir yapılara dönüştürmeye odaklanan atık bertarafına yönelik ilgi artmaktadır [18].

Bunun yanında süperkapasitör uygulamaları için karbon esaslı malzemelerden üretilen elektrotlarla yeterli enerji yoğunluğu ve çalışma potansiyel aralığı değerleri, bu maddelerin farklı metal oksitlerle kompozitlerinin oluşturulmasıyla artırılabilmektedir. ZnO ve Fe_2O_3 bu metal oksitlerden bazıları olup, genellikle birincil kaynaklardan elde edilmekte ve süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerini önemli oranda artırmaktadır. Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak endüstriyel atıkların geri dönüştürülmesiyle elde edilmiş aktif maddelerin kullanımı ise üretilen süperkapasitörün maliyetini önemli ölçüde düşürürken, bu atıkların çevreye salınımının da önüne geçecektir [19].

Aktif karbonun tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Tarihte ilk kullanımı M.Ö 3750 yıllarında Mısırlıların ve Sümerlerin bronz üretiminde kullandığı odun kömürüdür. Buradaki kullanım amacı içerisinde bulunan bakır, kalay ve çinkoyu ayrıştırmaktır [20]. Aktif karbon sahip olduğu yüksek adsorpsiyon yeteneği sayesinde gazları, sıvıları ve katıları yüksek oranda emebilir ve yutabilir. Bu özelliği sayesinde havalandırma sistemlerinde ve su temizleme yöntemi olarak da kullanılabilir [21]. Yüksek adsorpsiyon yeteneği sayesinde elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitörlerde (EÇTK) elektrot malzemesi olarak kullanılırlar. EÇTK uygulamalarında kullanıldıklarında porozite durumu ve elektriksel iletkenliğin elektrokimyasal davranışa büyük etkisi vardır [22].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı yeşil kimya prensiplerine uygun olarak filtre kahve atıklarından karbonizasyon yoluyla aktif karbon elde edilmesi ve elde edilen aktif karbonun fosforik asit, sitrik asit ve ikisinin karışımı ile fonksiyonelleştirildikten sonra EFB yöntemi ile keçe üzerinde biriktirilmesiyle süperkapasitör üretimi için elektrot elde etmek ve bu elektrot ile esnek süperkapasitör üretilmesidir.

1.3 Hipotez

Yapılan tez çalışmasında, filtre kahve posasından başlanarak karbonizasyon ile aktif karbon üretilmesi, üretilen aktif karbonun fosforik asit ve sitrik asit ile fonksiyonelleştirilip keçe üzerinde biriktirilmesiyle süperkapasitör üretimi için elektrot elde edilmesi amaçlanmıştır. Üretilen süperkapasitörler elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitör tipindedir. Aktif karbonun sahip olduğu yüksek porozite hacmi ve geniş yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenlik sayesinde yüksek spesifik kapasitans değeri sunmaktadır. Bu bağlamda tez çalışmasında temel olarak yüksek çevrim ömrüne ve yüksek spesifik kapasitansa sahip süperkapasitörlerin üretilmesi hedeflenmektedir.

2
ENERJİ

2.1 Enerji

Günümüzde artan nüfus, sanayileşme hızı ve teknolojik ilerlemelere bağlı olarak enerji ihtiyacı ve enerji kullanımı giderek artmaktadır. Hâlihazırda ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir kısmı elektrik olarak tüketilmekle birlikte birincil enerji üretim kaynağı fosil yakıtlardır [23]. Bu yakıtların çevreye olan zararları ve yakın bir gelecekte tükenmeleri durumları göz önüne alındığında, yenilenebilir enerji kaynakları hem çevre dostu olmaları hem de sürdürülebilir bir enerji üretimi sunmaları sebebiyle önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [24]. Ancak bu kaynakların süreksiz olmaları, yani güneş enerjisi için güneş ışığına ve rüzgâr enerjisi için bir rüzgâr kaynağına olan bağlılık, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin yüksek verimle depolanmasını ve ihtiyaç halinde yeniden yüksek verimle kullanılmasını önemli bir konu haline getirmektedir [25]. Piller günümüzde çeşitli kaynaklardan elde edilen enerjiyi depolamak için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal teknolojiler olsa da, süperkapasitörlere dayalı enerji depolama sistemlerinin artan kullanımı son yıllarda önemli bir farkındalık yaratmıştır [26].

2.1.1 Yenilenemez enerji kaynakları

Yenilenemez enerji kaynakları denildiğinde akla ilk olarak fosil yakıtlar gelmektedir. Fosil yakıtlar yüzyıllardır dünya üzerinde enerji kaynağı olarak kullanılmıştır [27]. Sanayileşmenin artması ile birlikte kömür, doğalgaz, petrol gibi yenilenemez enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç giderek artmıştır. Yenilenemez enerji kaynaklarında karşımıza çıkan en büyük iki sorun çevreye verdikleri zarar ve dünya üzerinde kısıtlı olarak bulunmalarıdır [28].

Kömür, yapısal olarak katı, koyu renkli, karbon ve yanıcı gazlar bakımından oldukça zengin olan bir kayaçtır. Sanayide ve ısınma amaçlı sıkça kullanılmıştır [29].

Doğalgaz, büyük çoğunluğu metandan oluşan fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımıdır. Sanayideki ilerlemeyle birlikte kullanımı giderek artmıştır. Bir çeşit petrol türevidir ve aynı petrol gibi ekonomik olarak önemli değer taşımaktadır [30].

Petrol, hidrokarbonlardan oluşmuş, sudan yoğun kıvamda, koyu renkli, arıtılmamış, kendisine özgü kokusu olan, yer altından çıkarılmış doğal yanıcı mineral yağı olarak tanımlanır. Ekonomik bir öneme sahip olan yenilenemez enerji kaynağının kullanımı gelişen sanayi ve teknoloji ile fazladır.

2.1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları fosil yakıtların aksine çevreye zararlı gaz yayılımı olmadan ve kendi kendine yenilenebilen enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtların aksine oluşumları binlerce yıl sürmemektedir [31].

Genel olarak bakıldığında güneş, biyokütle, rüzgar, gelgitler, jeotermal ısı gibi kaynaklardan elde edilebilirler [32]. Bu doğal olaylardan elde edilen enerji başka bir enerji çeşidine dönüştürülerek hayatın her alanında ve sanayide kullanılabilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması birçok açıdan avantajlıdır. Öncelikle çevreye zararsız olmalarının yanında ekonomik olarak da fosil yakıtlar gibi pahalı değillerdir ve hemen hemen her coğrafyada elde edilebilmektedir. Ülkemiz gibi gelişmekte olan ve sanayinin ilerlediği ülkelerde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması hem maddi olarak hem de çevre sağlığı için önemli rol oynamaktadır [33].

Fotovoltaik sistemler, en genel tanımıyla güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Geliştirilen güneş panelleri ve güneş pilleri ile insanlar hem anlık olarak enerji ihtiyacını karşılayabilmekte hem de bu enerjiyi depolayarak güneş ışıklarından faydalanamadığı zamanlarda enerji ihtiyacını gidermektedir [34].

Rüzgâr enerjisi ile genel olarak rüzgâr türbinleri yardımıyla rüzgârın sahip olduğu kinetik enerjiyi elektrik ve diğer enerji çeşitlerine çevrilmesi mantığıyla çalışır.

Biyokütle enerjisi hayvan ve bitkilere ait atıkların yakılmasıyla elde edilen enerji çeşididir. Aslında ülkemize ve hayvancılık yapılan ülkelere çok uzak olmayan bir enerji çeşididir. Çok eski dönemlerden beri hayvan gübrelerinin yakılması ile ısınma ihtiyacı giderilmiştir.

Gelgit olaylarından ve dalgaların enerji kaynağı olarak kullanılmasında ise genel olarak bu kaynakların sahip olduğu kinetik enerji türbinler yardımıyla başka enerji çeşitlerine dönüştürülmektedir [35].

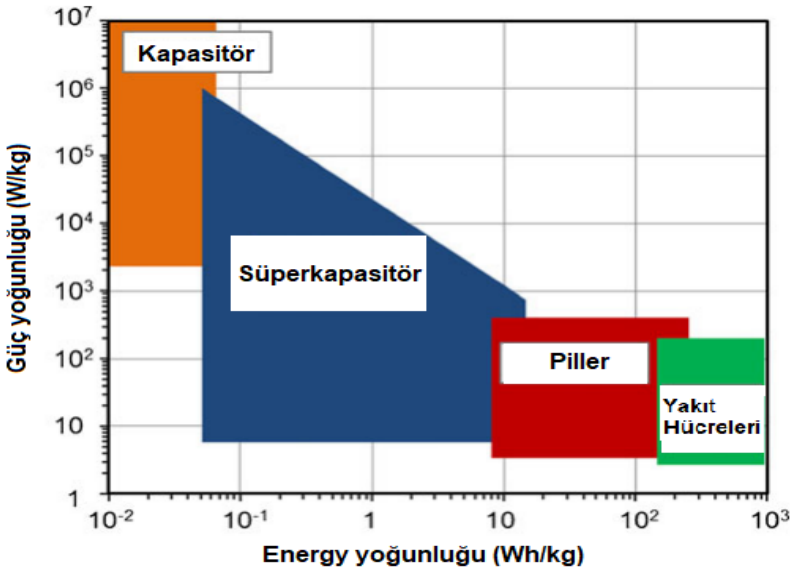
2.2 Enerji Depolama Sistemleri

Enerjiyi üretmek kadar enerjiyi depolamak ve ihtiyaç durumunda kullanmak da kritik önem taşımaktadır. Özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarının süreksiz ve kesintili olması enerji depolama sistemlerinin gelişmesini zorunlu kılmaktadır. Bu enerji depolama sistemlerinin verimli ve bu işlemi çok fazla kez yapabilmesi büyük önem taşımaktadır [36].

Piller günümüzde çeşitli kaynaklardan elde edilen enerjiyi depolamak için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal teknolojiler olsa da, süperkapasitörlere dayalı enerji depolama sistemlerinin artan kullanımı son yıllarda önemli bir farkındalık yaratmıştır [37]. Bu noktada yaygın olarak kullanılan lityum-iyon piller, kurşun-asit piller ve redoks akışkan piller önemli dezavantajlara sahiptir. Lityumun nadir bulunan bir metal olması ve kaynağının sınırlı olması lityum iyon piller için büyük bir sorundur. Ayrıca bu sistemlerde gözlemlenen yangın ve patlama tehlikeleri de kullanımda önemli sorunlara neden olmaktadır. Kurşun asit piller ise çevreye verdiği zarar ve düşük enerji yoğunluğu nedeniyle son yıllarda popülaritesini kaybetmiştir. Redoks akış piller uzun bir döngü ömrü sunsa da bu sistemlerin ticarileştirilmesinin henüz tamamlanmamış olması sistemin sürdürülebilirliği konusunda önemli soru işaretleri uyandırmaktadır [38].

Farklı pil tipleri için tüm bu durumlar dikkate alındığında, yeni nesil elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin başında gelen süperkapasitörler önemli bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Süperkapasitörlerin pillere göre en önemli avantajları, uzun şarj/deşarj döngüleri (>1000), hafif olmaları, hızlı şarj/deşarj oranları ve geniş çalışma sıcaklığı aralığıdır [39].

Şekil 2.1 de elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği verilmiştir. Grafikte net bir şekilde kapasitör ve süperkapasitörlerde diğer enerji kaynaklarına kıyasla düşük enerji yoğunluklarında yüksek güç yoğunlukları elde edilebildiği gösterilmiştir.

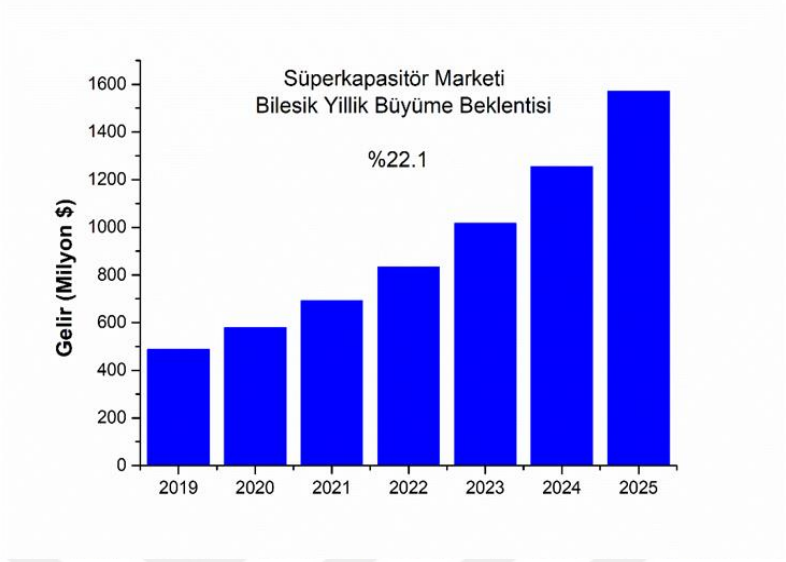


Şekil 2.1 Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği [40]

2.3 Süperkapasitör

Kapasitörler elektrik yükünü depolamak için kullanılırlar. Kapasitörler bir dielektrik malzeme ve elektrolite daldırılmış iki veya daha fazla metal plakadan oluşur. Bu metal plakalardan bir taraf pozitif yükle yüklenirken diğer taraf negatif yükle yüklenir ve dielektrik malzeme bu plakaların arasında bulunur. Böylece yük depolayan bir devre elemanı elde edilmiş olur. Süperkapasitörler ise elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır [41]. Süperkapasitörler elektrokimyasal kapasitör ve ultrakapasitör isimleriyle de bilinir. Süperkapasitörler, elektrot-elektrolit ara yüzlerindeki yük depolama mekanizmalarına göre üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EÇTK), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir [42].

Şekil 2.2 de 2019-2025 yıllarında küresel pazarda süperkapasitör Pazar beklentisi gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde sürekli büyüyen bir Pazar olduğu görülmektedir.



Şekil 2.2 Küresel süperkapasitör pazar beklentisi, USD Gelir, 2019-2025 [43]

2.3.1 Süperkapasitör Türleri

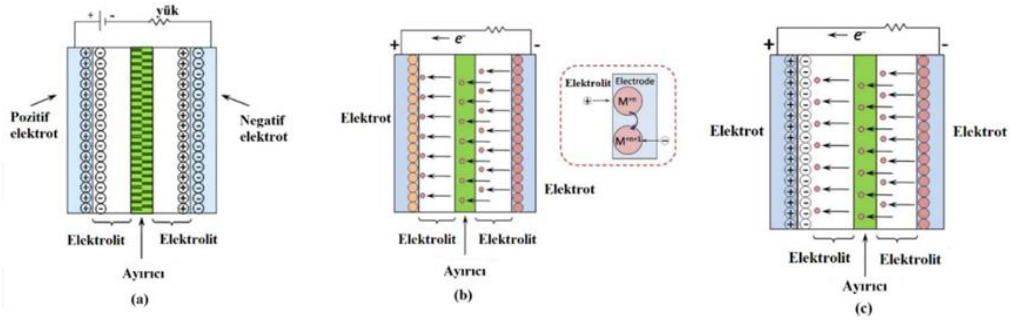
Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerinde (EÇTK) elektriksel çift tabaka, elektrot-elektrolit arayüzünde oluşmaktadır ve elektron transferi faradik reaksiyonların olmadığı, elektrostatik taşınım ile gerçekleştirilmektedir. Şarj ve deşarj sırasında, arayüz üzerinden herhangi bir yük transferi oluşmamaktadır. Özellikle adsorbsiyon temelinde enerji depolama işlemini gerçekleştiren elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörleri, 10000 döngüden daha fazla sayıda döngü sayılarına ulaşabilmektedir [44].

Psödokapasitörler ise elektrot yüzeyinde hızlı redoks (faradaik) reaksiyonların gerçekleştiği kapasitörlerdir. Bu faradik reaksiyonlar psödokapasitör hücrelerinin EÇTK sistemlerine göre daha yüksek enerji yoğunluğu sunmasına olanak sağlamaktadır. Metal oksitler ve iletken polimerler hızlı redoks reaksiyonu sunan aktif malzemelere örneklerdir. Psödokapasitörler, elektrottaki hızlı tersinir süreçler ve elektron transferi sırasında az miktarda yapısal faz değişikliğine uğramaları nedeniyle pillerden farklıdırlar [45].

Süperkapasitörler için bir diğer enerji depolama mekanizması ise, kapasitif ve psödokapasitif elektrotların aynı hücrelerin farklı kutuplarında kullanılmalarıyla

elde edilen hibrit süperkapasitör sistemleridir. Bu tür aygıtlar hem yüksek güç hem de yüksek enerji sağlamaktadırlar [44].

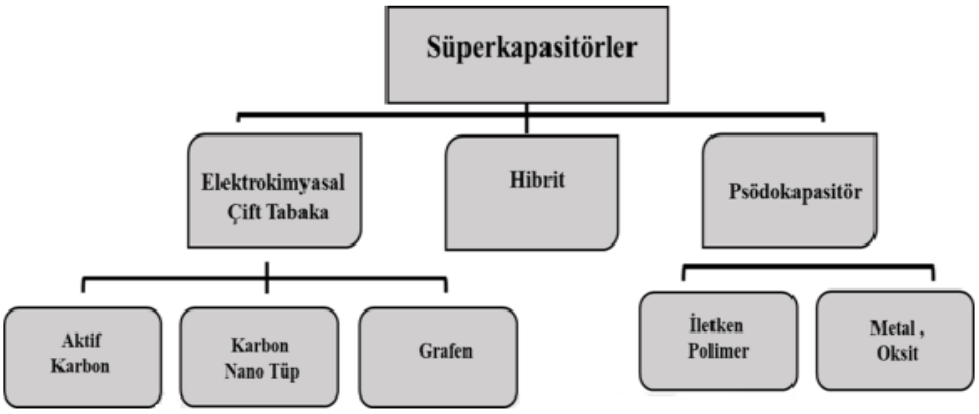
Şekil 2.3 de elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri, pseudokapasitörler ve hibrit süperkapasitör çalışma mekanizmaları şematik şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Süperkapasitör tiplerinin çalışma mekanizmaları şematik gösterimi a)Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri, b) pseudokapasitörler ve c) hibrit süperkapasitör

Bu sistemleri farklılaştıran temel parametre ise süperkapasitörün elektrot bileşenidir. Süperkapasitörlerde oldukça geniş bir yelpazede tasarıma olanak sunan farklı elektrot tipleri bu sistemlerin başta esnek tip süperkapasitörler olmak üzere kullanım alanlarını önemli ölçüde çeşitlendirmiştir.

Şekil 2.4 de süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve elektrot malzemeleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Kapasitörlerin sınıflandırılması [46]

2.3.2 Elektrot Çeşitleri

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak karbon esaslı malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler kullanılır. Günümüzde süperkapasitör uygulamaları için karbon esaslı malzemelerden üretilen elektrotlar ile yeterli enerji yoğunluğu ve çalışma potansiyel aralığı değerlerine ulaşılamamaktadır. Bu durum gelişmiş süperkapasitör elektrot malzemelerinin üretilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Karbon esaslı malzemelerin sunduğu yüksek iletkenlik, kimyasal kararlılık ve döngü ömrü değerlerine karşın sahip oldukları düşük çalışma potansiyel aralığı ve kapasitans değerleri bu maddelerin farklı metal oksitler ile kompozitlerinin oluşturulması ile artırılabilmektedir [47].

Bu kompozit yapılarda, karbon esaslı malzemeler sundukları yüksek yüzey alanının yanı sıra metal oksitler için yapısal destek görevi görerek topaklaşmalarını önler ve redoks reaksiyonlarında tüm aktif maddenin etkin şekilde kullanılmasını sağlar. Geçiş metal oksitleri ise farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilme özellikleri sayesinde, elektrot ile elektrolit arasında gerçekleşen redoks reaksiyonları sonucunda, sistemde yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu değerlerine ulaşılmasına katkıda bulunur. Literatürde rutenyum, mangan, kobalt, vanadyum, demir ve çinko gibi geçiş metal oksitlerinin karbon esaslı bir malzeme ile birlikte hibrit süperkapasitör elektrodu olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur [48].

2.3.3 Elektrolitler

Süperkapasitörlerin bir diğer önemli bileşeni elektrolittir. EÇTK'lerde yaygın kullanım alanı bulunan elektrolit malzemeleri tuz çözünmüş bir çözeltidir. Bu süperkapasitörlerde gerilim farklı oluşturulması ile iyonlar elektrot yüzeylerine göç eder ve burada elektriksel çift tabaka yapısını oluşturur. Ters yönde gerilim farkı oluşması ile iyonlar tekrar serbest hale geçer. Bu süperkapasitörlerin deşarj mekanizmasıdır. İdeal bir elektrolitin, (i) geniş bir çalışma gerilimi aralığı, (ii) yüksek iyonik iletkenliği, (iii) geniş bir çalışma sıcaklığı penceresine, (iv) düşük buhar basıncı, (v) yüksek kimyasal-elektrokimyasal kararlılık, (vi) düşük iç direnç, (vii) düşük çevresel etki ve (viii) düşük maliyet sunması beklenmektedir [49]. Elektrolitler iki ana başlık altında sınıflandırılmaktadır. Sıvı elektrolitler, ucuzdur, özellikle sulu türleri güvenlidir ve hücre içerisine uygulanması kolaydır. Benzer

şekilde sulu elektrolitlerin genel olarak iyonik iletkenlikleri yüksektir. Proje kapsamında esnek enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine odaklanılacaktır. Bu amaç doğrultusunda süperkapasitör sistemlerinde kullanılacak enerji depolama sisteminin de bu özellikleri sağlaması gerekmektedir [19]

2.3.4 Esnek Süperkapasitörler

Son yıllarda taşınabilir ve giyilebilir elektronik cihazlar, esnek ekran, akıllı telefon, katlanabilir kapasitif dokunmatik ekran, elektronik deri, vücuda yerleştirilebilir tıbbi cihazlar gibi akıllı cihazlar, mikro robotik, sağlık izleme, rehabilitasyon ve hareket algılama sensörleri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir[50]. Özellikle esnek tip süperkapasitörler farklı uygulamalar açısından önemli bir gelişme potansiyeli barındırmaktadır. Bu tip süperkapasitörler tüketici elektroniği, otomotiv ve havacılık gibi alanlarda da yaygın olarak kullanıma sahiptir. 2019 yılında 487,45 milyon USD genişliğinde olan global süperkapasitör marketinin 2025 yılında 1570,75 milyon USD'a ulaşması beklenmektedir. Süperkapasitörler için enerji ve kamu alanındaki bileşik yıllık büyüme oranı (CAGR) %33.91'ken, otomotiv ve taşımacılık alanındaki bileşik yıllık büyüme oranı (CAGR) %23.30'dur. Süperkapasitör alanında Asya-Pasifik bölgesi %37.60 ile en büyük pazara sahiptir. 2025 yılına kadar en yüksek büyümenin bu bölgede olması beklenmektedir[51].

Lityum gibi sınırlı rezerv kullanımını gerektirmemesi, esnek uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilirliği, oldukça yüksek güç yoğunluğu sunması ve gelişen malzeme teknolojisi ile enerji yoğunluğunun her geçen gün pillere yaklaşması süperkapasitör pazarının ülkemizde de büyüyeceği öngörüsünü oluşturmaktadır. Bu tür enerji depolama aygıtları yüksek teknoloji ürünlerinde yüksek ihracat payına sahip olmak isteyen ülkemiz için oldukça önemli bir araştırma alanı konumundadır.

Bu noktada, esnek süperkapasitörler, yüksek esneklikleri, üstün güvenlikleri ve çeşitli derecelerdeki mekanik deformasyonlar altında bile neredeyse değişmez performansları nedeniyle ilgili teknoloji alanında katma değer yaratılması konusunda umut verici bir adaydır. Esnek özelliğe sahip olan süperkapasitörlerin performanslarını artırmak için ise küçük hacimli, hafif, yüksek güvenlikli, iyi mekanik dayanıklılığa ve mükemmel elektrokimyasal performansa sahip bileşenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Esnek tip süperkapasitörlerden beklenen temel özellikler üstün elektriksel iletkenlik, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim

ömrüdür. Bu üstün özellikler ise sistem bileşenlerinin farklılaştırılması ile elde edilebilir. Esnek süperkapasitörler genellikle üstün elektrokimyasal özelliklere sahip esnek elektrot, uyumlu bir elektrolit ve esnek bir ayırıcı bileşeninden oluşur [52].

Esnek süperkapasitörlerde karbon esaslı malzemeler, geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler veya bunların kompozit formları elektrot malzemeleri olarak ön plana çıkmaktadırlar. Yüksek yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve pseudo kapasitif davranış sunmalarına karşın düşük bir mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olan iletken polimerlerin uzun döngü sayılarında çalışan süperkapasitörlerde kullanılması önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu noktada, özellikle son yıllarda karbon esaslı malzemeler ve geçiş metal oksitlerin kompozitlerinin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanıldığı birçok çalışma literatürde mevcuttur [52][53]

Karbon esaslı malzemeler ucuz olmaları, yüksek yüzey alanına ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olmaları bakımından esnek süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu karbon esaslı malzemeler arasında bulunan, grafit, aktif karbon ve grafen gibi maddeler yüksek elektriksel iletkenlikleri, geniş yüzey alanları ve çok iyi mekanik dirençleri nedeniyle süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak son dönemde pek çok araştırmaya konu olmuşlardır [54] [55].

2.4 Aktif Karbon ve Esnek Süperkapasitörde Kullanımı

Aktif karbonun yüksek porozite hacmi ve geniş yüzey alanı gibi spesifik özelliklere sahip olması nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aktif karbon genel hatlarıyla hiçbir kimyasal analiz ya da yapısal formül ile karakterize edilemeyen karbonlu amorf maddedir [56].

Aktif karbon üretimi aslında oldukça kolay ve ucuzdur. Genel hatlarıyla neredeyse tüm karbonca zengin, ucuz ve düşük inorganik bileşen içeren hammaddelerden elde edilebilir. Sahip oldukları fiziksel ve kimyasal nitelikler sayesinde oldukça yüksek adsorpsiyon özelliğine sahiptirler [57].

Aktif karbon grafite benzese de yapısal olarak farklılık gösterir. Aktif karbon grafitin aksine yan yana gelmiş altıgen tabakalardan oluşmamaktadır. Amorf bir yapıdadır. Aktif karbonun yapısı, en iyi şekilde, alifatik köprü grupları tarafından

çapraz bağlanmış, bükülmüş bir kusurlu karbon tabakası düzlemleri ağı olarak tanımlanır. Sahip olduğu bu yapı ona geniş gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanı gibi özelliklerini kazandırır [58].

Grafit, aktif karbon ve grafen ile kıyaslandığında daha düşük bir yüzey alanına sahiptir. Bu durumun yanı sıra boyut olarak mikron mertebesinde olan grafitin bir sıvı içerisinde homojen dağıtılması oldukça zordur. Bu sebeplerle özellikle çift tabaka kapasitansı değerini artırmak amacıyla son yıllarda grafen ve aktif karbon kullanıldığı sistemlerin sayısı önemli oranda artmaktadır [59]. Grafen ise süperkapasitör uygulamalarında sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenlik sayesinde yüksek spesifik kapasitans değeri sunmaktadır. Ancak, grafenin yığın miktarda üretimine olanak sağlayan ve halen kullanılan Hummers yöntemi çevre açısından zararlı kimyasalların (hidroklorik asit, potasyum permanganat, vb.) kullanıldığı maliyetli bir tekniktir. Bu yöntemde, nano boyuttaki grafit tozu ilk olarak kuvvetli yükseltgenlerin kullanılmasıyla birlikte yüksek sıcaklıkta (> 80 °C) ve uzun sürelerde (>48 saat) grafen oksite dönüştürülür. Daha sonra üretilen grafen oksit yine farklı kimyasal ve uzun işlem basamakları kullanılarak grafene dönüştürülür [60]. Bu durum, grafen esaslı malzemelerin hem ekonomik maliyetlerini hem de çevreye olan olumsuz etkilerini önemli oranda artırır ki bu da sürdürülebilirlik noktasında önemli bir soru işareti oluşturur [61]. Bu noktada, aktif karbon sunduğu geniş yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek gözeneklilik sayesinde süperkapasitör elektrot malzemesi olarak önemli bir karbon esaslı malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır [62]. Özellikle son yıllarda fonksiyonel gruplar ile aktive edilmiş karbonun üretimi ve kullanımı ile süperkapasitörlerin kapasitif davranışlarının önemli ölçüde artırabileceği görülmüştür. Çeşitli kimyasal yöntemlerle fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonun (KOH aktifleştirilmiş aktif karbon), kükürt, azot ve fosfor depolanmış karbon esaslı malzemelerin ve çeşitli metal oksitler ile kompozit hale getirilmiş karbon esaslı malzemelerin klasik karbon esaslı malzemelere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans sunduğu bilinmektedir [59]. Fakat yeşil kimyaya uygun kimyasallar kullanılarak aktifleştirme işlemlerinin yapıldığı ve aktifleştirilen karbonun enerji depolama sistemlerinde kullanımına yönelik uygulama sayısı bulunmasına rağmen azdır. Halbuki, günümüz enerji depolama pazarında yüksek yüzey alanına sahip

aktif karbon/karbon karası, lityum iyon piller dahil, birçok enerji depolama sistemi için olmazsa olmaz durumundadır.

Son zamanlarda, biyokütle bazlı aktif karbona ve bu malzemeyi enerji depolama sistemlerinde kullanılabilir yapılara dönüştürmeye odaklanan atık bertarafına yönelik ilgi artmaktadır. Bu kapsamda sürdürülebilir karbon malzemeleri hazırlamak için biyokütlenin kullanımı, büyük miktarda bulunabilirliği ve bu atıkların ekonomiye geri kazandırılması gereksinimi nedeniyle diğer ürünlere kıyasla daha fazla ilgi görmüştür. Araştırmacıların karşılaştığı başlıca teknolojik zorluklar, yüksek enerji yoğunluğuna ve daha yüksek potansiyel pencerede dayanıklılığa sahip yenilenebilir ve sürdürülebilir karbon elektrotlar geliştirmektir. Biyokütlenin veya biyoatığın doğal yapısı ve bileşimi, karbon nanomalzemelerin yapısal ve morfolojik özelliklerini belirlemektedir. Bunların başında ise biyoatık öncüsünden nanomateryal hazırlama gelmektedir. Yoğun nüfuslu büyük şehirlerde, enerji depolama için süperkapasitörlerin kullanımının ekolojik koşulları önemli ölçüde iyileştirebileceği öngörülmektedir. Tarımsal atık gibi bol ve kolay ulaşılabilir biyoatıkların karbon esaslı malzemelere/nanomalzemelere dönüştürülmesi, yeşil enerji depolama/dönüşümü sistemlerinde kullanımı ile sürdürülebilirliğin sağlanabileceği düşünülmektedir. Biyoatıkların aktif karbon esaslı malzemelere dönüştürülmesi amacıyla çeşitli yöntemlerden faydalanılmaktadır. Bunlar karbonizasyon, kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyon, piroliz, hidrotermal karbonizasyondur. Kullanılan yöntemler biyoatığın türüne göre seçilmekte olup, birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Çeşitli süreçlerle elde edilen aktif karbonlar için 350-3700 $m^2.g^{-1}$ BET yüzey alanı elde edildiği ve kullanılan süperkapasitör sistemlerinde 10-600 $F.g^{-1}$ aralığında spesifik kapasitansa ulaşılabildiği görülmüştür. Spesifik kapasitansı en çok etkileyen etmen elde edilen aktif karbonun yüzey alanıdır [63].

Endüstri atıkları göz önünde bulundurulduğunda, çok fazla göz önünde olmamasına rağmen önemli miktarda biyoatık kahve posasının ortaya çıktığı görülmektedir. Günümüz Avrupasında 2020 itibarıyla 3,2 milyon ton kahve tüketilmektedir. Bu, dünya çapındaki tüketimin yaklaşık %34'üne tekabül etmektedir. Yıllık biriken kahve atığı çoğunlukla diğer biyo-esaslı atıklarla birlikte atılır, esas olarak ev kullanımından kaynaklanır, ancak yüksek düzeyde kalorifik değer (yani daha yüksek bir ısıl değer) sergilediği için yakma yoluyla ısı üretimi için de kullanılabilir

(ısıtma değeri 22,36 MJ/kg). Kullanılmış kahve telvesi ayrıca biyogaz ve biyodizel üretmek için doğrudan gübre veya ham madde olarak kullanılabilir. Ayrıca yağı alınmış kullanılmış kahve telvesi, hidrojen (H2) gazı üretimi için metal içermeyen bir katalizör olarak daha önce test edilmiştir [64].

Kahve atıklarının enerji depolama malzemelerine dönüştürülmesi fikri daha önce çeşitli araştırma gruplarınca ele alınmış olup, bu tez çalışmasının çevreci yaklaşımı ve yeşil kimyaya uygunluğunu göstermektedir. Buz tez çalışması kapsamında biyoatık kahve posasının termal süreçler ile aktif karbona, yeşil kimyaya uygun kimyasal süreçler ile fonksiyonelleştirilmiş aktif karbona dönüştürülmesi sağlanacaktır. Aktif karbon asimetrik süperkapasitörlerin negatif kutbu için aktif malzemedir. Bu kapsamda bu faaliyetler doğrultusunda esnek süperkapasitörler için negatif kutup aktif malzemesi geliştirilmiş olacaktır.

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hammaddeler aşağıda tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hammaddeler

Adı	Formül	Marka	Saflık (%)
Sodyum Sülfat	Na_2SO_4	Tekkim	99
Propanol	C_3H_8O	Honeywell	99,5
Sitrik asit	$C_6H_8O_7$	Tekkim	99,5
Fosforik asit	H_3PO_4	Isolab	85
Atık LDPE	$(C_2H_4)_n$	-	-

Çalışmada kullanılan ekipmanlar aşağıda tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan ekipmanlar

Adı	Marka-Model	Kullanım amacı
İndüksiyon fırını	Protherm furnaces-PLF 115M	Karbonizasyon işlemini yapmak için kullanılmıştır.
Yüksek frekanslı öğütücü	Retsch-MM200	Filtre kahve atıklarını öğütüp homojen boyuta getirmek için kullanıldı.
Bükme-burma cihazı	DefneLab	Üretilen elektrodun esnekliğinin belirlenmesinde kullanıldı.

Çalışmada kullanılan karakterizasyon yöntemleri tablo 3.3 de verilmiştir.

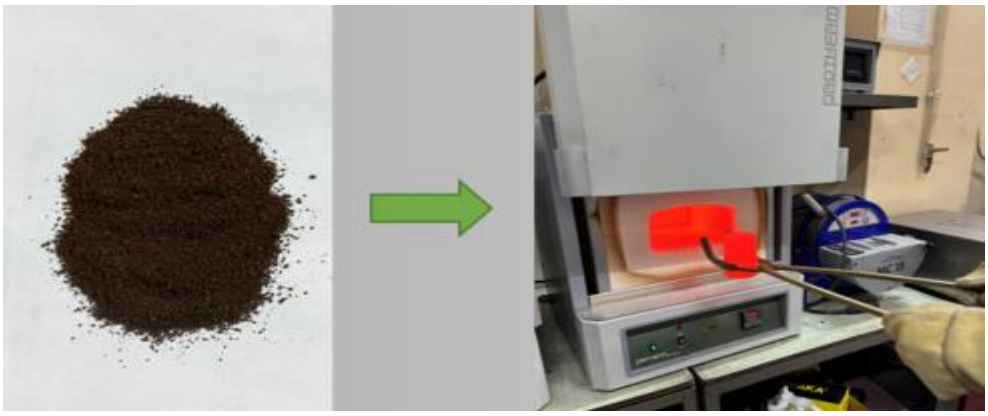
Tablo 3.3 Çalışmada kullanılan karakterizasyon yöntemleri

Karakterizasyon çeşidi	Analiz	Cihaz
Kimyasal	XRD	PANalytical X'pert Pro
Kimyasal	XPS	Specs-Flex
Kimyasal	FT-IR	Vertex 70v
Kimyasal	Raman spektroskopisi	Edinburgh Instruments RM5
Fiziksel	SEM	Zeiss EVO LS 10
Fiziksel	BET	Micromeritics- Gemini VII
Elektrokimyasal	CV	Gamry Interface 1010
Elektrokimyasal	GCD	Gamry Interface 1010
Elektrokimyasal	EIS	Gamry Interface 1010

3.2 Kahve Posasından Aktif Karbon Hazırlanması

Kahve posasından aktif karbon eldesi için öncelikle filtre kahve atıkları (FK) biriktirilmiş, yıkama işlemine tabi tutulmuş ve kurutularak ısıl işlem öncesi öğütmeye hazır hale getirilmiştir. Ardından kahve atıklarına partikül boyut dağılımını küçültmek ve standart hale getirmek amacıyla yüksek frekanslı öğütücüde 20Hz frekansta öğütme işlemi yapılmıştır. Daha sonra kurutulan ve toz haline getirilen kahve atıklarına açık fırın atmosferinde 800, 900 ve 1000 °C sıcaklıklarda 4, 6 ve 8 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan aktif karbon (AK) örneklerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, SEM, BET, FT-IR, Raman yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Şekil 3.1'de öğütülmüş kahve posasının karbonize edilmesine ait görsel verilmiştir. Karbonizasyon işlemi indüksiyon fırınında yapılmaktadır.



Şekil 3.1 Öğütülmüş kahve posasının karbonize edilmesi

3.3 Aktif Karbonun Fonksiyonelleştirilmesi

Optimum şartlarda karbonize edilerek hazırlanan aktif karbon, fosforik asit ve sitrik asit içerisinde fonksiyonelleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirme işlemi, %85'lik fosforik asit, %40'lık sitrik asit ve fosforik asit/sitrik asit karışımı içerisinde yapılmış ve malzemeler sırasıyla PFAK, SFAK ve SPFAK olarak isimlendirilmiştir. Aktif karbon, farklı derişimlerde bahsi geçen çözeltiler kullanılarak manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda geri soğutucu altında karıştırılmıştır (Şekil 3.2). Daha sonra filtrasyon işlemi yapılmış ve fonksiyonelleşmiş olan aktif karbon saf su ile yıkanarak 60 ºC'de 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

Fonksiyonelleştirme işleminde kullanılan reaksiyon şartları aşağıdaki gibidir:

Fosforik asit ile fonksiyonelleştirme işleminde kütlece %50, 60, 70, 80 ve 85 fosforik asit içeren çözelti kullanılmış ve 40, 60, 80 ve 90 ºC değerleri çalışılmıştır.

Sitrik asit ile fonksiyonelleştirme işleminde kütlece %10, 20, 30 ve 40 sitrik asit içeren çözelti kullanılmış ve 40, 60, 80 ve 90 ºC değerleri çalışılmıştır

Fosforik asit-sitrik asit Karışımında fonksiyonelleştirme işleminde ise en iyi şartların belirlendiği asit bileşimi oluşturulmuştur. %85'lik fosforik asit ile %40'lık sitrik asit eşit oranlarda karıştırılmış ve 60 ºC'de 2 saatte fonksiyonelleştirme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Fonksiyonelleştirme işlemi için kullanılan deney düzeneği

Fonksiyonelleştirme işleminde farklı parametrelerin son ürüne olan etkisini incelemek ve en uygun fonksiyonelleştirme parametresini belirlemek için farklı koşullarda hazırlanan fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonların FT-IR analizleri yapılmıştır.

Şekil 3.3 de fonksiyonelleştirilmiş haldeki aktif karbona ait görsel verilmiştir.



Şekil 3.3 Fonksiyonelleştirilmiş aktif karbona ait görsel

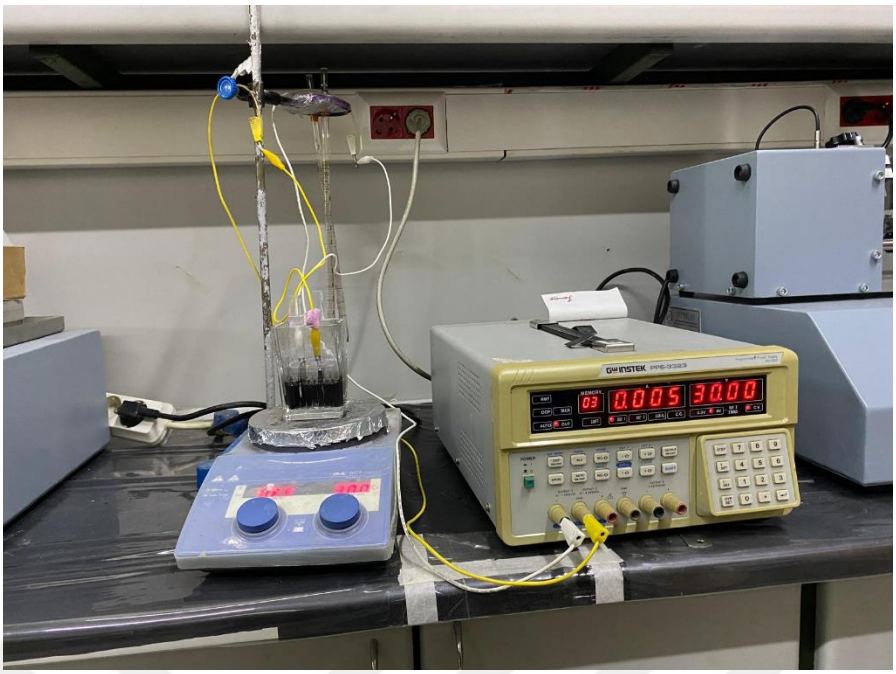
3.4 Keçe Elektrotların PE Yüzeyine Tutturulması ve EFB Yöntemi ile Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbonun Bu Keçe Elektrotlar Yüzeyine Biriktirilmesi

İlk olarak keçe elektrotlar DYPE altıklar yüzeyine yapıştırılmıştır. PET şişelerin toplu olarak ambalajlanmasında kullanılan ve en az 50 μm kalınlıkta kullanılmış PE ambalajları elektrot malzemesi olarak kullanılacak olan keçeye uygun boyutta kesilerek sıcak silikon vasıtasıyla yapıştırılmıştır. Daha sonra bu elektrotlara EFB yöntemi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle fonksiyonelleştirilmiş aktif karbon (FAK)/propanol süspansiyonları manyetik karıştırıcı ile 15 dk, daha sonra ultrasonik karıştırıcı ile 10 dk karıştırılarak hazırlanmıştır. PFAK, SFAK ve SPFAK'ın EFB yöntemi ile biriktirilmesinde altlık olarak PE-keçe, dispersant olarak propanol kullanılmış, elektrotlar arası mesafe 2 cm olarak sabit tutulmuştur. Değişken parametreler ise uygulanan potansiyel, işlem süresi ve süspansiyon konsantrasyonu olmuştur. Biriktirme işlemleri sırasında süspansiyonun işlem süresince homojen olmasını sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı ile 300 rpm devirde karıştırılmıştır. Bu işlemde kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

EFB işlemi için farklı işlem koşulları denenmiştir. İlk olarak, süre 5 dk, PFAK konsantrasyonu 5 g/L olarak sabit tutulup, EFB potansiyeli 15 V, 30 V, 45 V ve 60 V olarak değiştirilmiştir. Üretilen elektrotlar CV ve EIS analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonrasında en iyi potansiyel belirlenmiştir. Aynı işlemler sırasıyla optimum konsantrasyon ve süreyi bulmak içinde uygulanmıştır

EFB deneyleri için özel olarak tasarlanan deney düzeneği Şekil 3.4 de yer almaktadır.



Şekil 3.4 EFB deneyleri için kullanılan düzenek

3.5 Karakterizasyon Yöntemleri ve Elektrot Üretimi

Üretilen fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonun kimyasal yapı analizi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) ile; spektroskopik analizi Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) spektroskopisi ve Raman spektroskopisi ile; morfolojik analizleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrumu (SEM-EDS) analizleri kullanılarak incelenmiştir.

3.5.1 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen voltamogramlardaki çalışılan potansiyel aralığında gözlenen pikler ve dikdörtgen voltamogram yapısı elektrotun kapasitif davranışı hakkında önemli bilgiler sunar. CV ölçümleri sırasında üç elektrota ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Potansiyel aralığının belirlendiği ve akımın ölçüldüğü elektrot çalışma elektrodudur. Bu elektrotta indirgenme ve yükseltgenme olayları gerçekleşmektedir. Referans elektrot ise çalışma elektrotuna ait potansiyeli ölçmek için bulunur. Genelde referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür (Ag\AgCl) kullanılır. Referans elektrodun en önemli özelliği üzerinden akım geçmediği sürece sabit bir potansiyele sahip olmasıdır. Karşıt elektrot olarak platin gibi reaksiyona

girmeyen (reaktif) ve geniş yüzey alanına sahip elektrotlar kullanılır. CV analizinde bir diğer önemli bileşen ise elektrolittir. Elektrot da potansiyel aralığın belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [65].

Üretilen elektrotların spesifik kapasitans değerleri Denklem 3.1'de verilen formüle göre hesaplanmıştır [66].

$$C_S = \frac{\oint IdV}{mv\Delta V} \tag{3.1}$$

3.5.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), bir elektrokimyasal hücrede transfer olan akıma karşı gösterilen direncin ölçülmesidir. Ölçme sonucu Nyquist ve Bode grafik desenleri ve ölçme parametreleri üzerinden yorumlanır. Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde ise dönüşümlü voltametri analizlerinde kullanılan elektrokimyasal hücre ve bileşenleri kullanılarak farklı EFB koşulları altında hazırlanmış olan modifiye esnek keçe elektrotlar çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl (3 M KCl içinde) referans elektrot olarak kullanılmıştır [67]. EIS analizlerinde 0,01 Hz ile 20000 Hz frekans aralığında 5 mV amplitüt voltajda açık devre potansiyeline karşı elektrokimyasal empedans spektrumları alınmış ve elde edilen ham veriler en uygun eş değer devre modeline uyarlanarak çözelti direnci, yük transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı bileşenleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltametri analizlerinde elde edilen sonuçlar ile kıyaslanarak en uygun elektrot kompozisyonlarının direnç parametreleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu testler kapsamında yapılacak olan tüm elektrokimyasal analizlerde elektrolit çözeltisi olarak 1,0 M sodyum sülfat çözeltisi kullanılmış ve tüm ölçümler Gamry 1010B cihazında gerçekleştirilmiştir [68].

3.5.3 Galvanostatik Şarj-Deşarj

Cihazın önce şarj edilip sonrasında deşarj edildiği ve bu sürenin ölçüldüğü yöntemdir. Bu yöntem süperkapasitörün sahip olduğu kapasitans vb. değerleri bize gerçek zamanlı olarak gösterir. Elektrokimyasal süperkapasitörler ve piller arasındaki temel farklardan biri de elektrokimyasal süperkapasitörün şarj ve deşarj voltajının, şarj depolama yapılarının yüzey kontrolü olmasından dolayı zamanla

doğrusal olarak artması ya da azalmasıdır. Elektrokimyasal süperkapasitörlerin verimi ve güvenilirliği hakkında bilgi almak için sıkça kullanılan bir yöntemdir [67].

Bu tez çalışmasında, katkılı ve katkısız elektrotlara 1.0 M sodyum sülfat içerisinde 10000 döngü boyunca spesifik kapasitanslarının döngü sayısına göre değişimini gösteren dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılmıştır. Bu şarj-deşarj testleri -0,5-1,5 V aralığında yapılmış olup 1, 2 ve 3 $A.g^{-1}$ akım değerleri kullanılmıştır. Uzun döngü şarj-deşarjlarda 10 A akım değeri tercih edilmiştir.

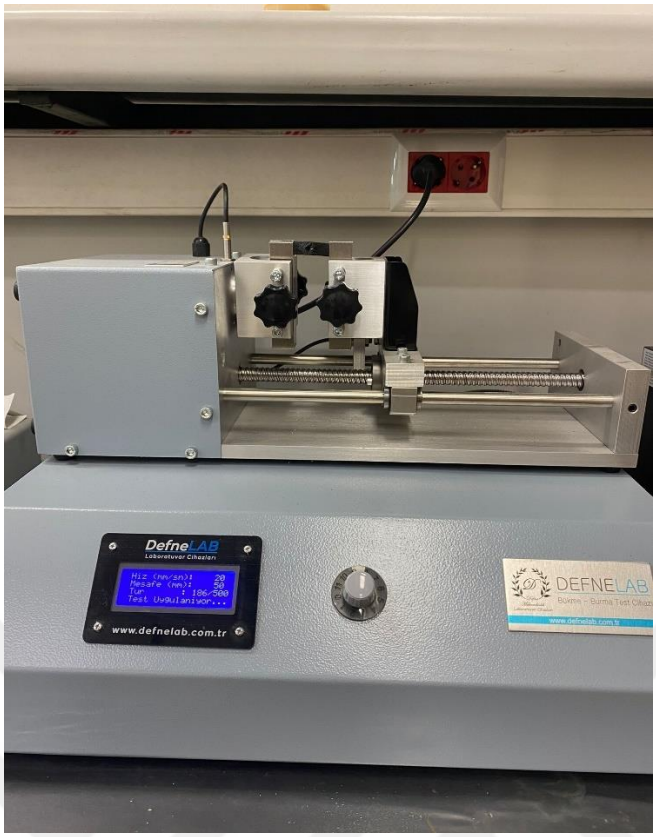
Üretilen elektrotların enerji-güç yoğunlığu değerleri Denklem 3.2 ve 3.3'te verilen formüllere göre hesaplanmıştır[69][70].

$$E = \frac{C_s \times (\Delta V)^2}{2} \tag{3.2}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \tag{3.3}$$

3.5.4 Bükme-Burma Testleri

Malzemelere uygulanana bükme ve burma kuvvetlerine karşı vereceği tepkileri görmek ve sonrasında sahip olduğu fiziksel ya da kimyasal niceliklerde değişim olup olmayacağını test etmek amacıyla uygulanan testtir. Bu tez çalışmasında, elektrotlara 500 kez 90° açıyla bükme ve 500 kez 45° açıyla burma uygulanmıştır. Sonrasında işlem öncesindeki ve sonrasındaki CV sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.5 de bükme ve burma testleri için tasarlanan cihaza ait görsel bulunmaktadır.



Şekil 3.5 Bükme ve burma testleri için kullanılan cihaz

4
SONUÇ

4.1 Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında, grafit pota içerisinde karbonizasyon uygulanarak kahve posasından aktif karbon eldesi amaçlanmıştır. Bu yöntemle atık madde kullanılmasıyla yeşil kimya prensiplerine uygunluk sağlanmıştır.

Açık fırın atmosferinde elde edilen aktif karbona BET analizi yapılmış ve yüzey alanları ölçülmüştür. Önceden belirlenmiş sıcaklıklar olan 800, 900, 1000℃ sıcaklıklarda 4 saat karbonizasyon yapılmış olup verim ve BET yüzey alanı üzerinden optimum sıcaklık ve süre tayini yapılmıştır. Bu ölçümler sonucu 800℃ sıcaklıkta 729 m^2/g (Şekil 4.1a), 900℃ sıcaklıkta 870 m^2/g (Şekil 4.1b) ve 1000℃ sıcaklıkta 892 m^2/g (Şekil 4.1c) yüzey alanları elde edilmiştir. Bu değerler filtre kahve atıkları (FK)'nın 15 m^2/g olan yüzey alanı ile kıyaslandığında önemli bir yüzey alanı artışını göstermektedir.

Ancak 1000℃ sıcaklıkta malzemenin yanması sonucu gözlenen madde kaybı diğer sıcaklıklardan daha fazla olduğu için optimum sıcaklık 900℃ seçilmiştir ve bu sıcaklık değerinde kütlesel karbonizasyon verimi %93,2 olarak ölçülmüştür. Daha sonrasında 900℃ üzerinde yapılan 4, 6 ve 8 saatlik karbonizasyon denemeleri sonucunda 6 saat çalışılan numunede BET yüzey alanı 969 m^2/g (Şekil 4.1d), 8 saat süreyle karbonizasyon yapılan numunede 715 m^2/g (Şekil 4.1e) olarak ölçülmüştür. Bu noktada, 6 saat ve üzeri karbonizasyona tabi tutulan numunelerde kütlesel yüzde verim değerlerinin %60'ın altına düşmesi sebebiyle en uygun karbonizasyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

Karbonizasyon işlemi sonrasında aktif karbon için yapılan Raman spektroskopisi analizlerinde elde edilen spektrumunda aktif karbonun karakteristik yapısı net bir şekilde gözlenmiştir. Raman spektrumunda x ekseni Raman kayması değeridir. Bu da karakteristik titreşim frekanslarını gösterir. Moleküler yapıya özgü bilgileri verir. Y ekseni ise şiddet değeridir. Bu da Raman sinyalinin yoğunluğu; örnekteki atomların titreşimlerine bağlı olarak saçılan ışığın gücünü gösterir.

Bu noktada Şekil 4.2'de gözlenen ilk pik kafes kusurları, düzensiz düzenleme ve grafitin düşük simetrili karbon yapısından kaynaklanan 1350 cm^{-1}'deki D pikidir. Bu pik, genellikle karbon malzemelerdeki bozuklukları veya amorf yapıyı temsil eder ve sp^2 karbon yapıdaki simetri kırılmalarından kaynaklanır. İkinci pik grafitin karakteristik saçılma piki olan 1595 cm^{-1}'e yakın gözlenen G pikidir. Bu pik, grafitik karbonun karakteristik tepesidir. Malzemenin grafit benzeri düzenli yapıya sahip bölgeler içerdiğini gösterir.

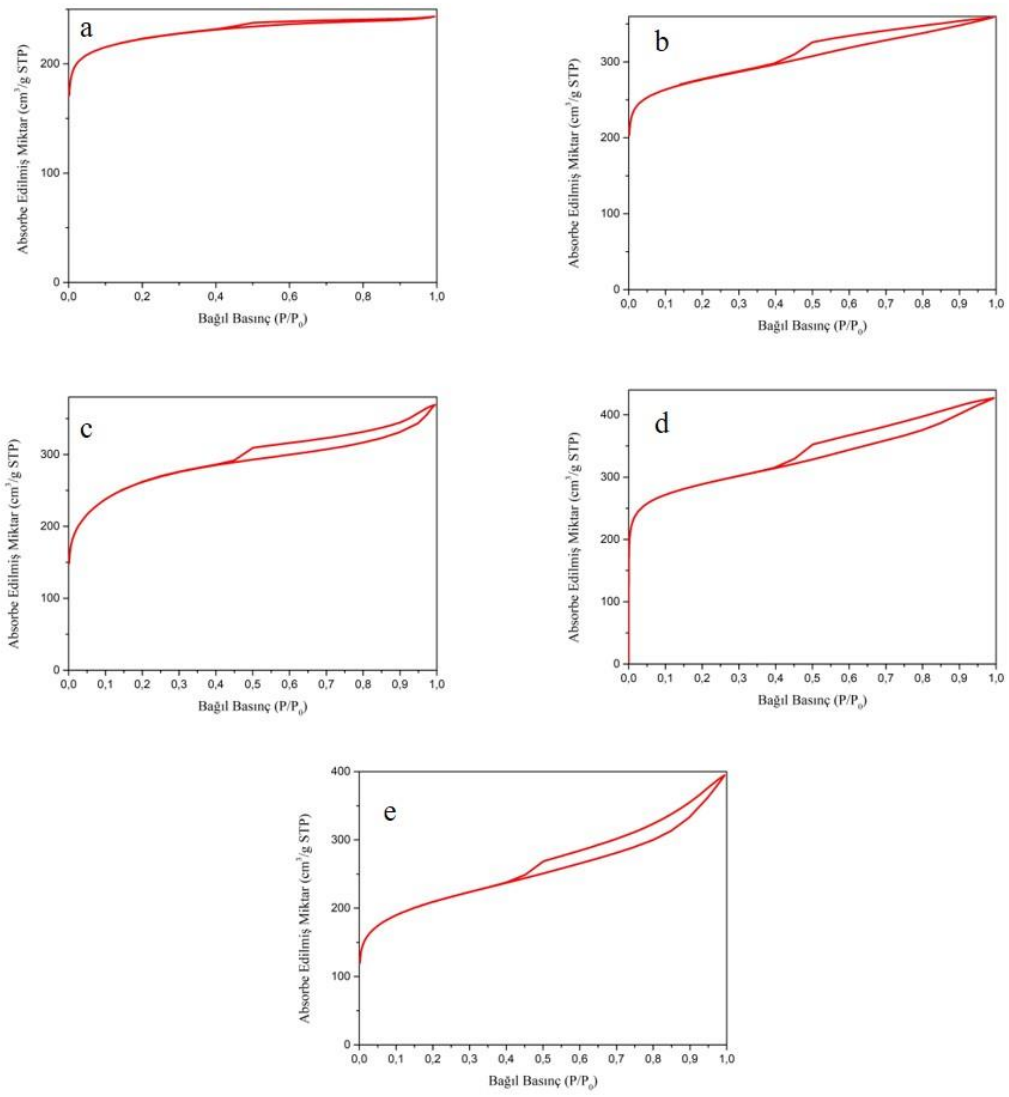
D ve G pikinin oranlarına bakıldığında neredeyse aynı şiddette olduğu görülmektedir. Bu da bize yapıda hem amorf hem de kristal bölgeler olduğunu göstermektedir [44].

Elde edilen spektrum karbonizasyon işleminin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir. İleride sunulan analizler karbonizasyonun başarılı bir şekilde tamamlandığına dair önemli sonuçlar içermektedir.

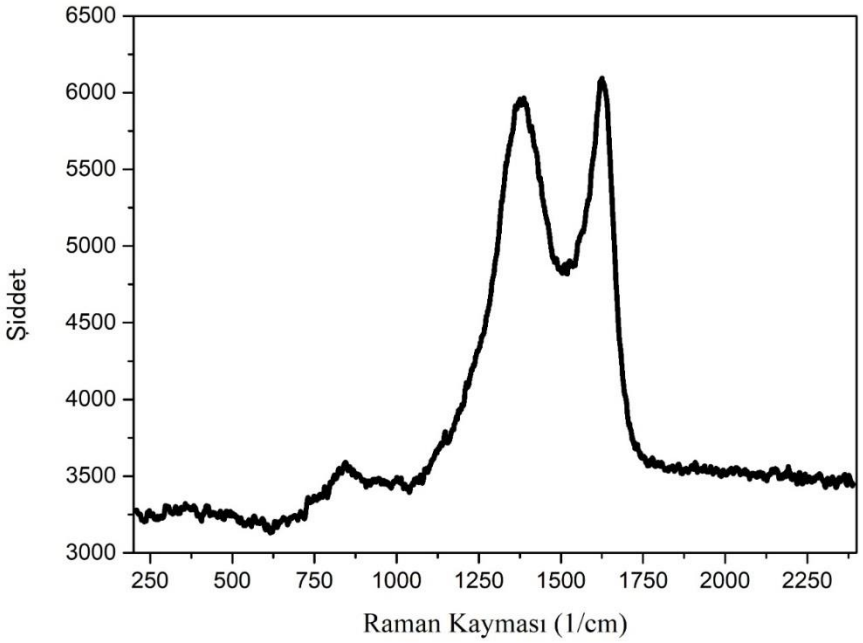
Karbonizasyon sonrasındaki BET analizleri ait elde edilen sonuçlar Şekil 4.1 de verilmiştir. BET analizi sonuçları ise Tablo 4.1 de incelenmiştir.

Tablo 4.1 BET analizi sonuçları

Karbonizasyon koşulu	BET yüzey alanı (m^2/g)	Toplam boşluk hacmi (cm^3/g)	Ortalama boşluk çapı (nm)
800 °C- 4 saat	729,625	0,37381	2,049
900 °C- 4 saat	922,301	0,54814	2,377
900 °C- 6 saat	969,123	0,64396	0,327
900 °C- 8 saat	715,261	0,56294	0,412
1000 °C- 4 saat	892,495	0,53296	2,388



Şekil 4.1 Farklı koşullarda elde edilen N_2 adsorpsiyon–desorpsiyon izotermleri a) 800℃ – 4 saat, b) 900℃ – 4 saat, c) 1000℃ – 4 saat, d) 900℃ – 6 saat, e) 900℃ – 8 saat



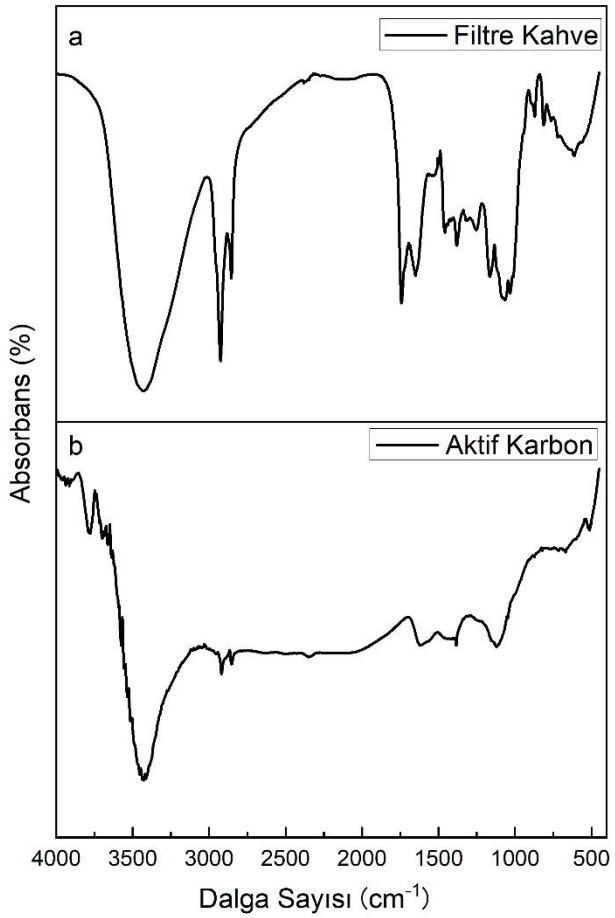
Şekil 4.2 Aktif karbona ait Raman spektrumu

4.2 Fonksiyonelleştirilmiş Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Fonksiyonelleştirme işleminde farklı parametrelerin son ürüne olan etkisini incelemek ve en uygun fonksiyonelleştirme parametresini belirlemek için farklı koşullarda hazırlanan fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonların FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 farklı sitrik asit derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda fonksiyonelleştirilmiş olan aktif karbona ve kahve atığı ile saf aktif karbona ait olan FT-IR spektrumları ile ilgilidir. Şekil 4.3a'da kahvenin yapısında bulunan kimyasallar olan hidroksil grupları (3400 cm^{-1}), kafein (2925 cm^{-1}), karbonhidratlar (2100 cm^{-1}), sakroz (2000 cm^{-1}) ve arabinogalaktan (1064 cm^{-1}) yapıları net olarak görülmektedir [71]. Karbonizasyon işlemi sonrasında ise yapıdaki hidroksil grupları dışındaki diğer organik moleküllerin ağırlıklı olarak yapıdan uzaklaştığı Şekil 4.3b'de net bir biçimde görülmektedir. Farklı sitrik asit derişimlerinde yapılan modifikasyonlarda ise kütlece %40 sitrik asit içeren çözeltide yapılan modifikasyonda hidroksile ait olan pikin ve karbonil grubu ile C-O bağlarını içeren grupların piklerinin geldiği görülmektedir (Şekil 4.4.a) [72].

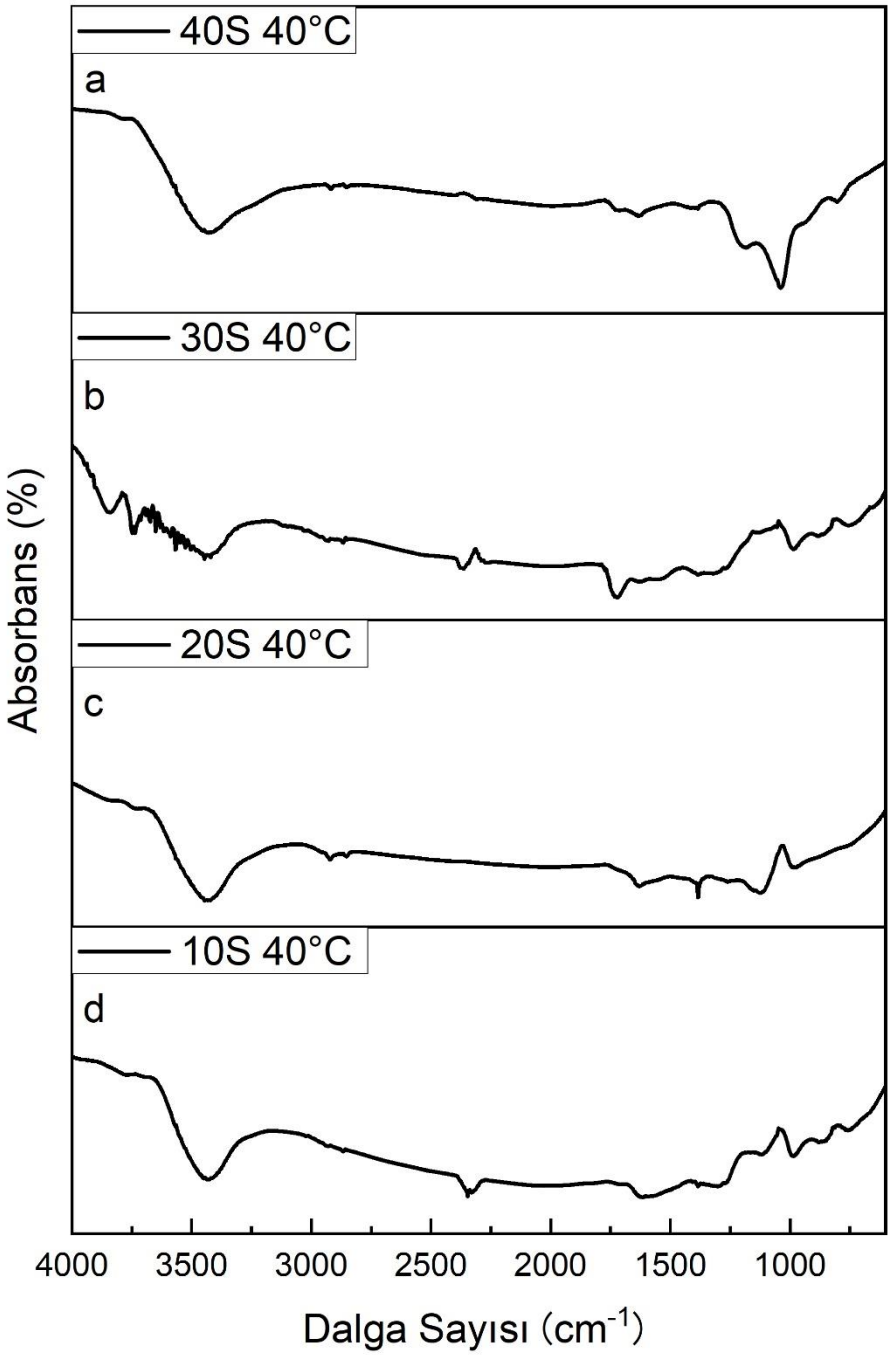
Artan sitrik asit derişimi ile aktif grup eklenme miktarı artmıştır. Fonksiyonelleştirme işlemine sıcaklığın etkisini görmek amacıyla yapılan çalışmada ise özellikle 60 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan aktif karbon yapısında hidroksil grubunun, C-O bağının ve karbonil grubunun varlığı net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.5c) [64]. Bu sebeple, bu işlemde optimum sıcaklık parametresi 60 ºC olarak belirlenmiştir.

Filtre kahve atığı ve aktif karbona ait FT-IR grafikleri şekil 4.3 de verilmiştir.



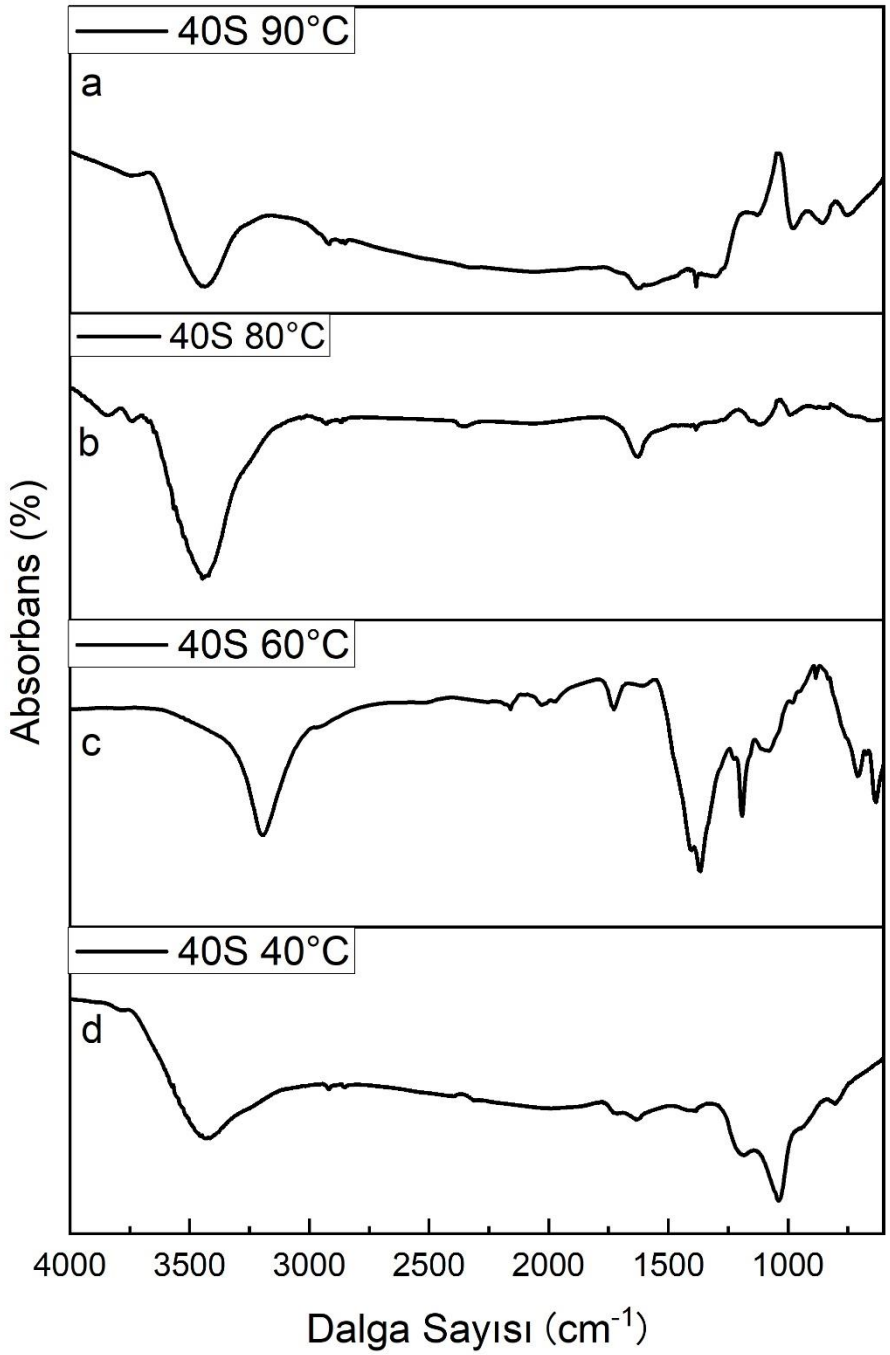
Şekil 4.3 FT-IR spektrumları a) kahve atığı ve b) aktif karbon

40 ºC'de farklı derişimdeki sitrik asitlerle fonksiyonelleştirilmiş olan SFAK'lara ait FT-IR spektrumları Şekil 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan a) kütlece %40, b) kütlece %30, c) kütlece %20, d) kütlece %10 sitrik asit derişimlerinde SFAK'lara ait FT-IR spektrumları

%40'lık sitrik asitte farklı sıcaklıklarda fonksiyonelleştirilmiş SFAK'lara ait FT-IR spektrumları Şekil 4.5 de verilmiştir.

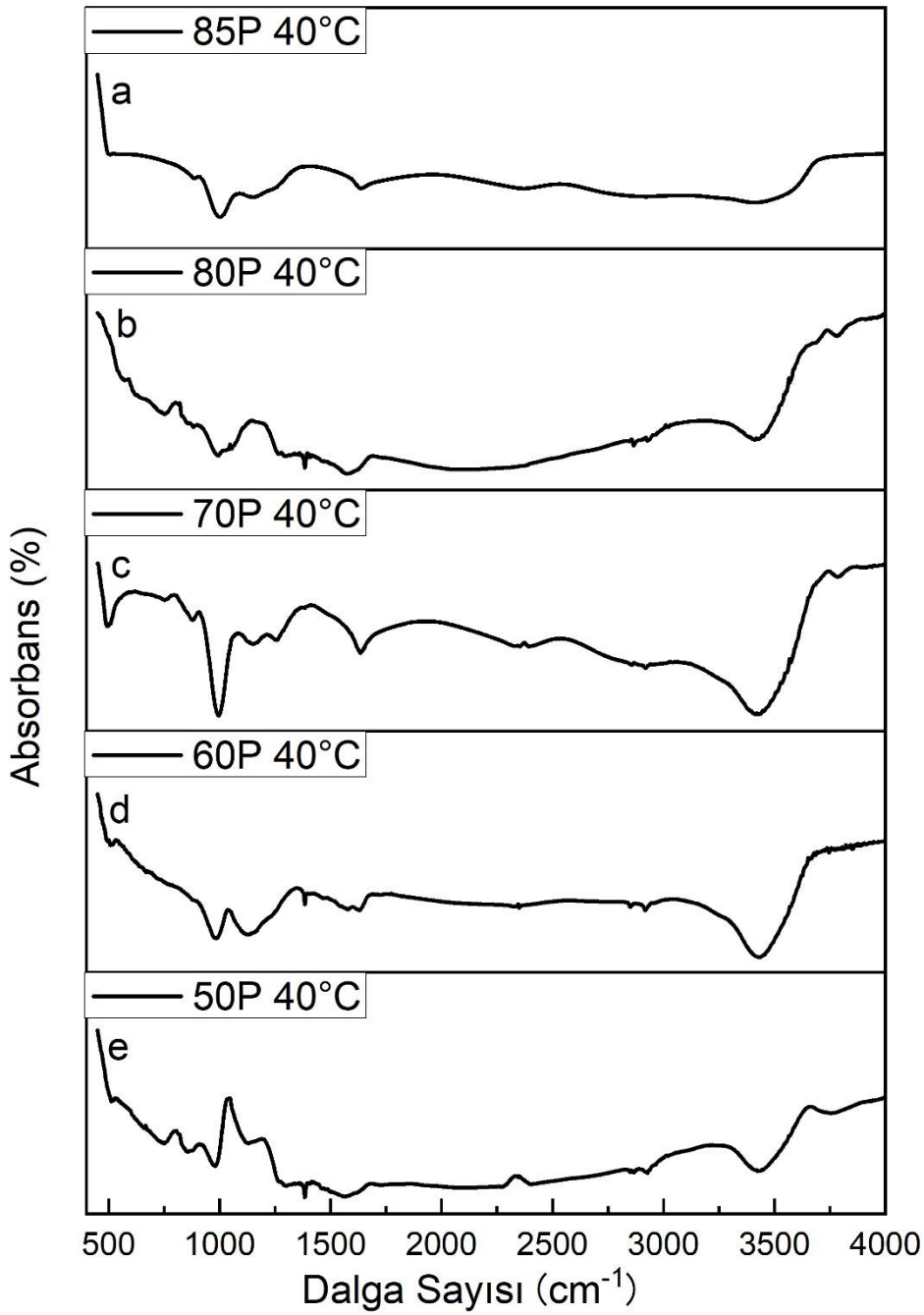


Şekil 4.5 Kütlece %40 sitrik asit çözeltisinde a) 90 ºC, b) 80 ºC, c) 60 ºC ve d) 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan SFAK'lara ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 farklı fosforik asit derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda fonksiyonelleştirilmiş olan aktif karbona ait olan FT-IR spektrumları ile ilgilidir. Farklı fosforik asit derişimlerinde yapılan modifikasyonlarda kütlece %85 fosforik

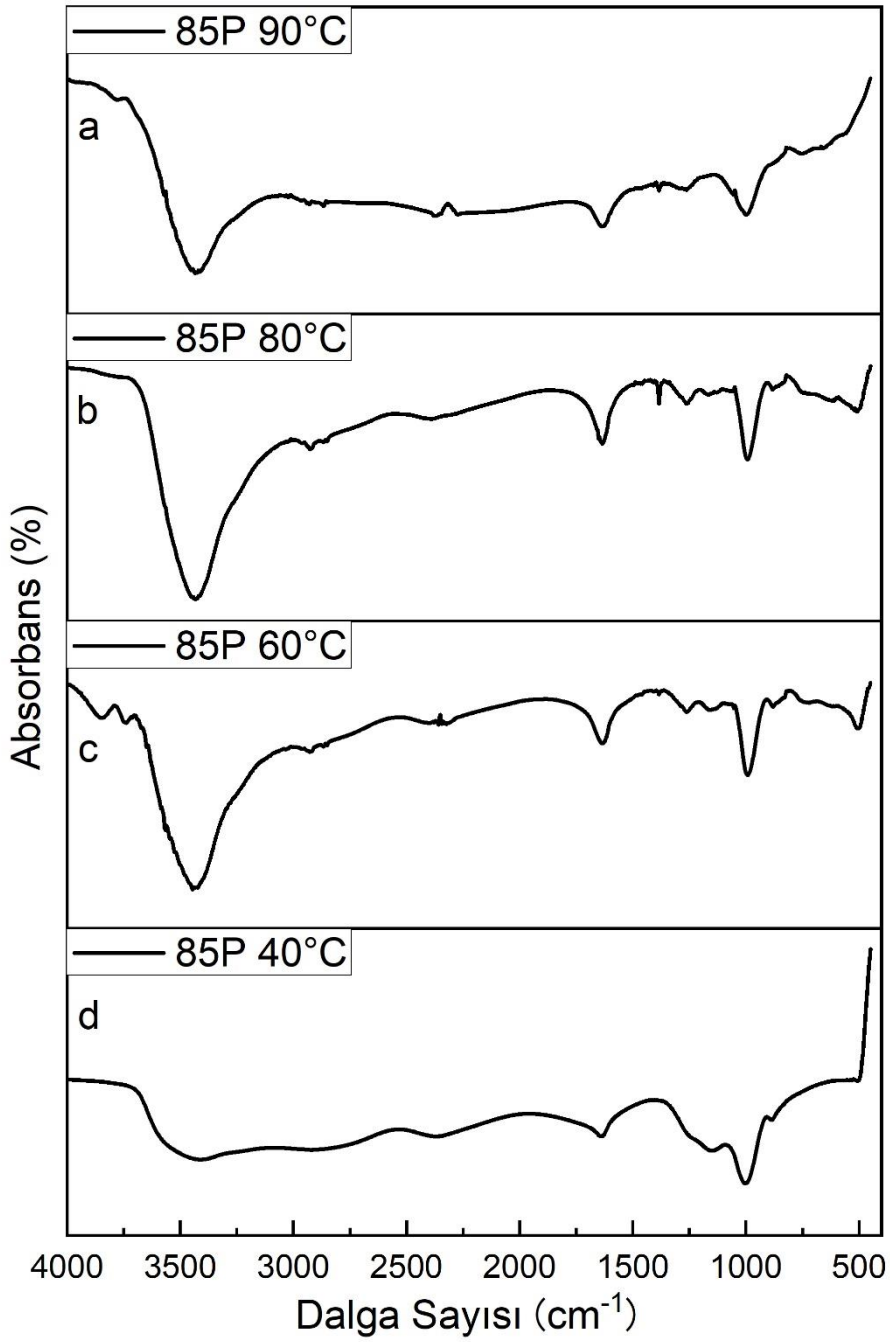
asit içeren çözeltide yapılan modifikasyonda hidroksil grubu (3400 cm^{-1}), karbonil grubu(1650 cm^{-1}), C-O bağı (1000 cm^{-1}), P=O (1100 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1}) ve C-P (750 cm^{-1}) bağına ait olan pikler net bir şekilde gözlenmektedir [72] [73].

40 ºC sabit sıcaklıklarda farklı fosforik asit konsantrasyonlarında fonksiyonelleştirilen PFAK elektrotlara ait FT-IR spektrumları Şekil 4.6 da verilmiştir. Fonksiyonelleştirme işlemine sıcaklığın etkisini görmek amacıyla yapılan çalışmada ise özellikle 60 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan aktif karbon yapısında hidroksil grubunun, C-O bağının ve karbonil grubunun pikleri daha belirgin gözlenirken C-P bağının şiddeti daha da artmaktadır (Şekil 4.7 c) [74]. Bu sebeple, bu işlemde de optimum sıcaklık parametresi 60 ºC olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan a) kütlece %85, b) kütlece %80, c) kütlece %70, d) kütlece %60 ve e) kütlece %50 fosforik asit derişimlerinde PFAK'lara ait FT-IR spektrumları

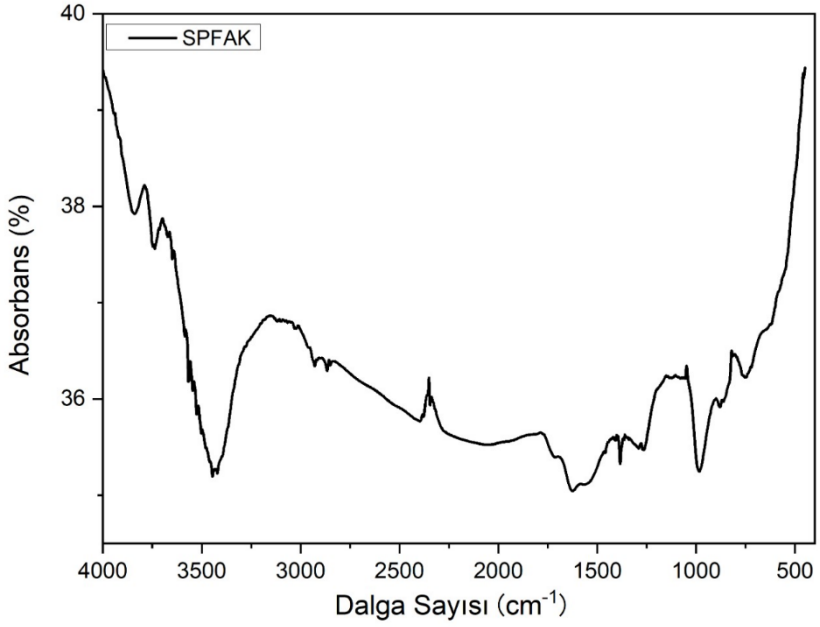
Kütlece %85' lik fosforik asitte farklı sıcaklıklarda fonksiyonelleştirme işlemine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7 Kütlece %85 fosforik asit çözeltisinde a) 90 ºC, b) 80 ºC, c) 60 ºC ve d) 40 ºC'de fonksiyonelleştirilmiş olan PFAK'lara ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.8 kütlece %85 fosforik asit ve kütlece %40 sitrik asit içeren karışımda 60 ºC fonksiyonelleştirilen aktif karbona ait olan FT-IR spektrumunu göstermektedir. Modifikasyon işleminde üretilen son aktif karbonun sitrik asit ve fosforik asit ile ayrı ayrı yapılan modifikasyonlarda gözlenen yapıları içerdiği belirlenmiştir. Bu yapıda hidroksil grubu (3400 cm^{-1}), karbonil grubu (1650 cm^{-1}), C-O bağı (1000 cm^{-1}), P=O (1100 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1}) ve C-P (750 cm^{-1}) bağına ait olan pikler net bir şekilde gözlenmektedir [69][70].

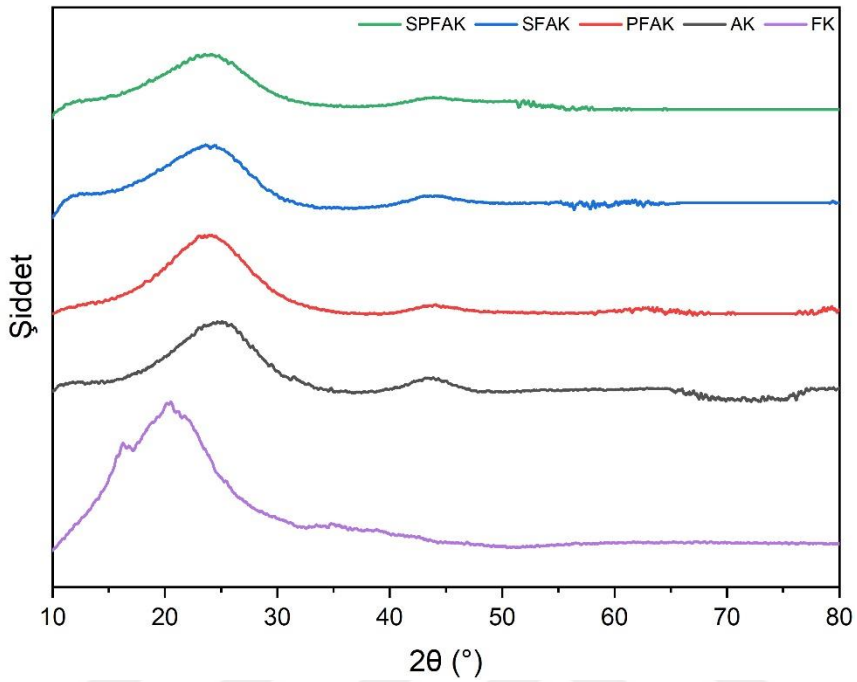
SPFAK ait olan FT-IR spektrumu şekil 4.8 de verilmiştir.



Şekil 4.8 SPFAK ait olan FT-IR spektrumu

Şekil 4.9 FK, AK, SFAK, PFAK ve SPFAK'a ait olan XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 4.9'da tüm desenlerde görülen güçlü ve zayıf kırınım tepeleri sırasıyla 2θ = 25º ve 2θ = 45º'de ortaya çıkmıştır. Bu sonuç, aktif karbon yapısında grafit kristalit varlığını göstermektedir [75]. Tüm desenler filtre kahve ile kıyaslandığında aktif karbon yapılarında kristalin formun daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca 2θ = 45º'de filtre kahvede gözlenmeyen ancak aktif karbonlarda gözlenen pik aktif karbon yapısındaki kristalin bölgelerin filtre kahveye göre daha da arttığını desteklemektedir. Bu durum da karbonizasyonun verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Kahve atığı, aktif karbon, SFAK, PFAK ve SPFAK'lara ait olan XRD paternleri Şekil 4.9 da verilmiştir.



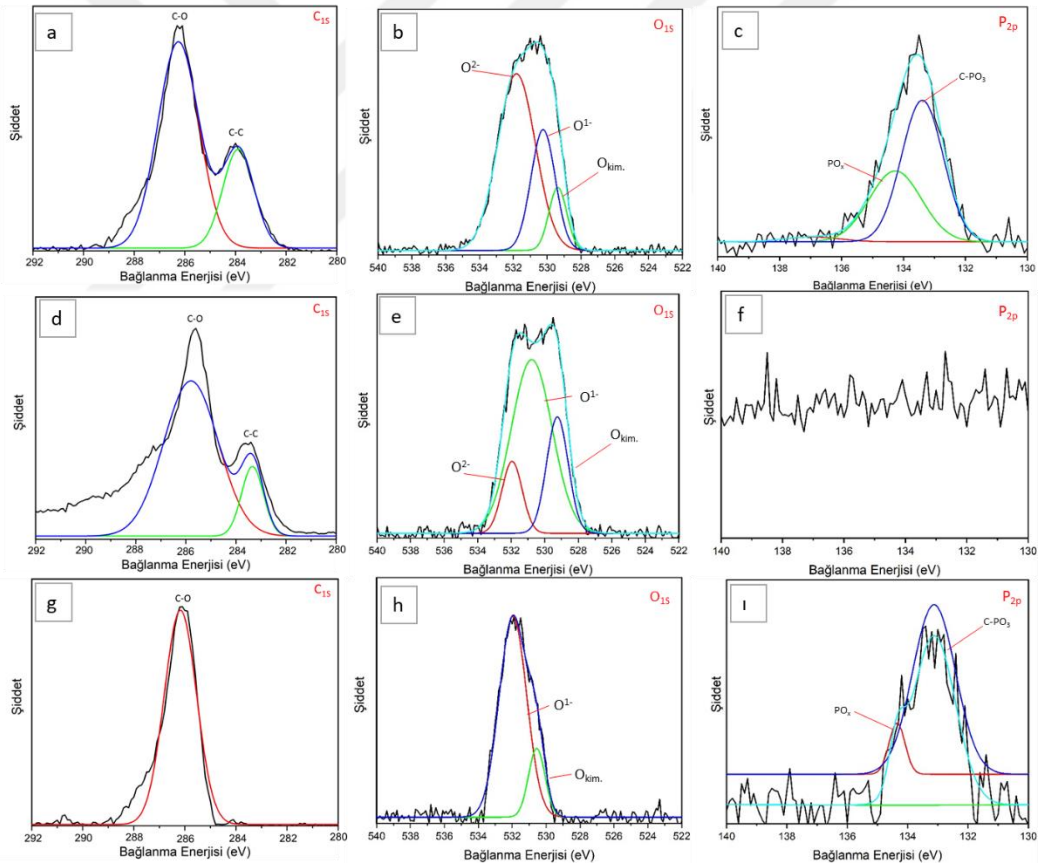
Şekil 4.9 Kahve atığı, aktif karbon, SFAK, PFAK ve SPFAK'lara ait olan XRD paternleri

Şekil 4.10 PFAK, SFAK ve SPFAK'a ait olan XPS spektrumlarını göstermektedir. PFAK elektrodu için C1s spektrumları incelendiğinde 284,5 eV bağlanma enerjisinde elde edilen pik C-C bağı, 286,2 eV civarındaki tepe C–O fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Bu, karbonun hem indirgenmiş hem de hafif oksitlenmiş formda olduğunu gösterir [76] [77]. O1s spektrumlarında 529, 531 ve 532,5 eV'de elde edilen pikler ise sırasıyla yüzeyde kimyasal olarak adsorbe edilmiş oksijene, O^{1-} ve O^{2-} iyonlarına atfedilmiştir. Bu yapı, karbonun yüzeyinde hidrofilik gruplar olduğunu ve iyon transferine açık bir yapı sunduğunu gösterir [78]. P2p spektrumlarında ise 133 eV civarında P–O ve C–PO_3 gibi fosfat yapılarının varlığı belirgin. Bu, malzemenin fosforla fonksiyonelleştirildiğini ve psödokapasitif katkı sunabileceğini gösterir [79] [80].

SFAK elektrot için ise C1s spektrumları incelendiğinde benzer C–C ve C–O pikleri gözlemleniyor, ancak C–C yoğunluğu daha fazla bu da daha az oksitlenmiş yapı

olduğunu gösterir [76]. O1s spektrumlarında O^{1-} ve O^{2-} oranı daha dengeli, ancak O_kim daha düşüktür bu da yüzey oksijen grupları daha sınırlı olduğunu gösterir [78]. P2p spektrumlarında ise zirve noktası yok bu da içeriğinde fosfor olmadığından kaynaklanmaktadır [79].

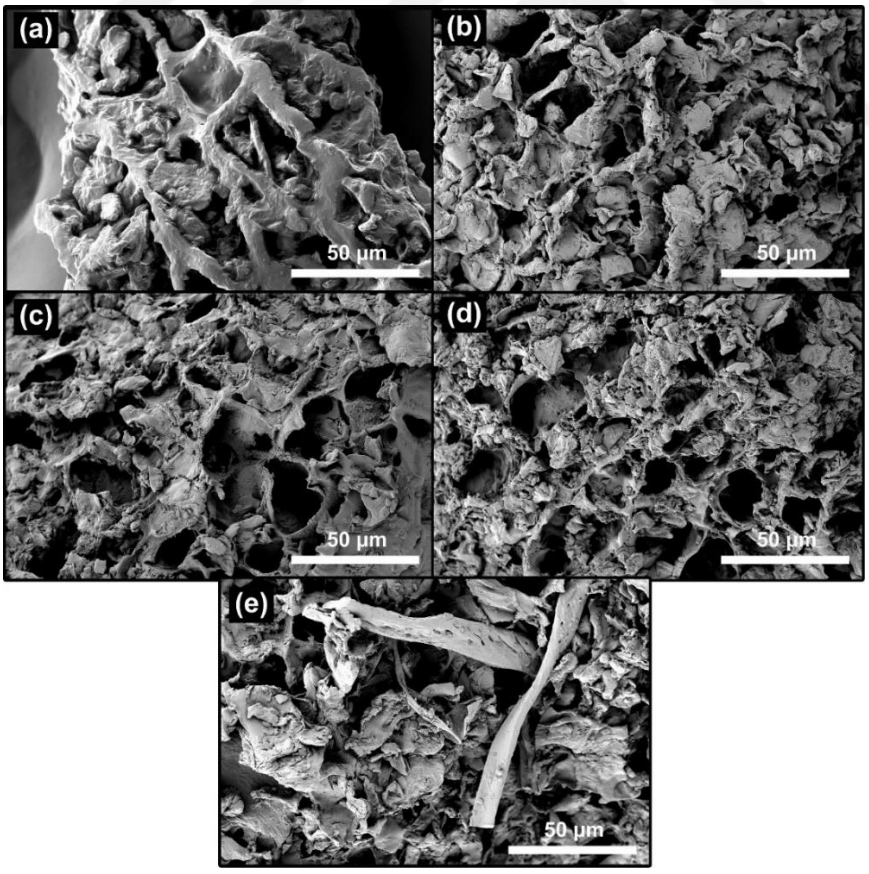
SPFAK elektrot için ise C1s spektrumları incelendiğinde C–O tepe yüksekliği çok belirgin bu da yüksek fonksiyonel grup içeriği olduğunu kanıtlamaktadır.Bu yapı, yüksek yüzey polaritesi ve iyon etkileşimi sağlar [77]. O1s spektrumlarında tüm bileşenler belirgin, özellikle O_kim tepe daha net bu da diğer bir yüzey fonksiyonelliğinin çok yüksek olduğunun kanıtıdır [78]. P2p spektrumlarında ise Hem PO_4^{3-} hem C–PO_3 grupları net bu da fosfat gruplarının yüzeye başarıyla entegre edildiğini gösteriyor. Bu durum, SPFAK'ın psödokapasitif kapasite katkısının yüksek olmasına açıklık getirir [80].



Şekil 4.10 PFAK numunelere ait,a) C1s, b) O1s, c) P2p, SFAK numunelere ait,d) C1s, e) O1s, f) P2p ve SPFAK numunelere ait,g) C1s, h) O1s, ı) P2p XPS spektrumları

Sonraki aşamada filtre kahve atığı, aktif karbon ve fonksiyonelleştirilmiş olan karbonların morfolojik yapısı incelemek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Kahve atığı ile karbonize edilmiş olan kahvenin görüntüsü sırasıyla Şekil 4.11a ve Şekil 4.11b'de gösterilmiştir. Başlangıçta yığın bir yapısı olan kahve atığının karbonizasyon işlemi sonrasında yapısal olarak farklılaştığı görülmektedir. Pullu ve gözenekli bir yapıya dönüşen karbon esaslı malzemelerin BET analizlerinde de belirlendiği üzere yüzey alanlarının önemli oranda arttığı görülmektedir. Fonkisyonelleştirme işlemi sonrasında ise özellikle karbon yüzeylerinin gözenekli yapısının daha arttığı net bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.11c, 4.11d ve 4.11e). BET analizlerine göre FK'da 15 m^2/g olan yüzey alanı SFAK, PFAK ve SPFAK'da sırasıyla 65 m^2/g, 60 m^2/g ve 407 m^2/g olarak ölçülmüştür. Yapının kimyasal olarak fosfor ve oksijen içeren gruplar tarafından katkılandığı SEM-EDX analizleri ile de desteklenmiştir (Tablo 4.2).

Kahve atığı, aktif karbon, PFAK, SFAK ve SPFAK'a ait SEM görüntüleri Şekil 4.11 de verilmişitir.



Şekil 4.11 2500 büyütmedeki SEM görüntüleri a) Kahve atığı, b) üretilen aktif karbon, c) PFAK, d) SFAK ve e) SPFAK

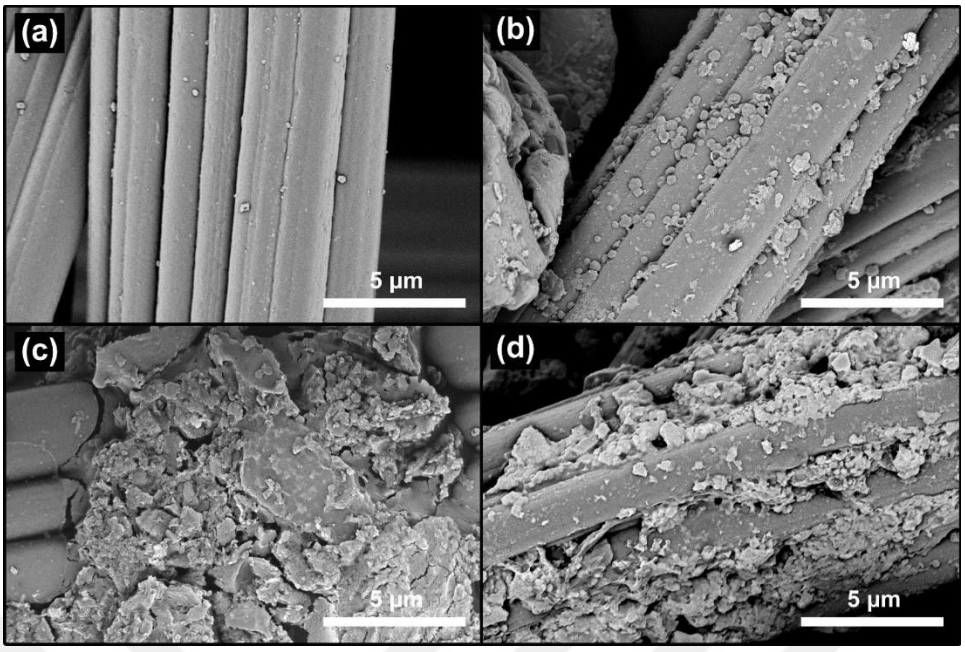
Tablo 4.2 Kahve atığı, üretilen aktif karbon, PFAK, SFAK ve SPFAK'a ait kimyasal bileşim

% ağ.	Kahve Atığı	Aktif Karbon	PFAK	SFAK	SPFAK
C	44,8	75,9	72,7	73,7	73,5
O	54,2	23,8	22,5	26,2	24,3
P	-	0,2	4,8	0,1	2,2

4.3 EFB Deneyi Sonuçları ve Karakterizasyonu

Şekil 4.12'de boş keçenin ve belirlenen optimum parametrelerde biriktirme işlemi yapılan PFAK, SFAK, SPFAK numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde de görüleceği üzere boş keçe yüzeyinde karbon esaslı yapılar fiber şeklinde uzanırken, PFAK, SFAK ve SPFAK kaplı sistemlerin fiber yüzeylerinde yoğun bir birikime uğradığı görülmektedir. Elde edilen SEM analizleri kaplamaların homojen bir şekilde en az 2 µm kalınlıkta olduğunu göstermektedir. Tablo 4.3'te ilgili numunelerin EDS sonuçları verilmiştir. Boş keçe numunenin bileşimi %100 C iken, PFAK, SFAK ve SPFAK biriktirilmiş keçe numunelerde dikkate değer bir oranda oksijene rastlanmıştır. Bu sonuç, kaplanmış numunelerde fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Kaplanmış numunelerde düşük oranda gözlenen P elementi, fonksiyonelleştirme işleminde kullanılan fosforik asidin bileşiminden, PFAK ve SPFAK numunelerde düşük miktarda gözlenen K elementi ise, EFB işleminde iletkenliği sağlaması amacıyla süspansiyona eklenen KNO_3 varlığından kaynaklanmıştır.

Fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmamış keçeye ve daha önceden belirlenen optimum şartlara göre fonksiyonelleştirilmiş PFAK, SFAK ve SPFAK elektrotlara ait 25000× oranlı SEM görüntüleri şekil 4.12 de verilmiştir.



Şekil 4.12 Numunelere ait SEM görüntüleri (×25000) a) boş keçe ve optimum parametrelerde EFB işlemi yapılan b) PFAK, c) SFAK, d) SPFAK

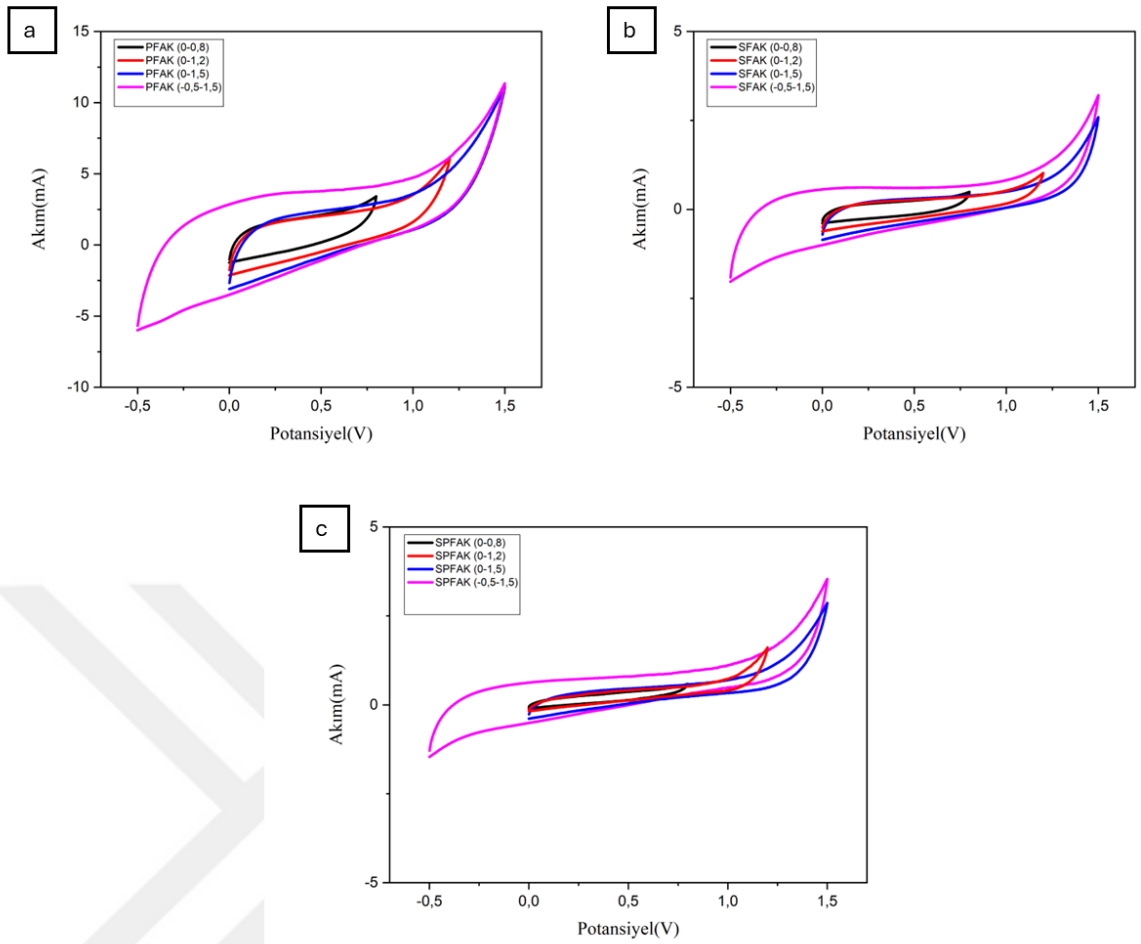
Tablo 4.3 Boş keçe ile PFAK, SFAK ve SPFAK kaplı keçelerin kimyasal bileşimi (ağ.%)

Numune	C	O	K	P
Boş keçe	100	-	-	-
PFAK	74,5	18,4	1,4	5,6
SFAK	85,3	13,7	1,0	-
SPFAK	75,0	22,1	1,5	2,9

EFB yöntemi ile farklı parametreler kullanılarak üretilmiş olan elektrotlar elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve en iyi performansı gösteren kaplama parametreleri belirlenmiştir. Bu kapsamda süperkapasitör uygulamasında kullanılacak olan negatif ve pozitif elektrotlar dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir.

Yapılan tez çalışması kapsamında yapılmış olan dönüşümlü voltametri analizlerinde çalışma elektrodu olarak modifiye (yüzeyi EFB kullanılarak kaplanmış) esnek keçe esaslı elektrotlar (1 cm^2 geometrik yüzey alanına sahip), karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl içinde) kullanılmıştır. İlk aşamada, negatif elektrot için hazırlanmış olan elektrotlar kullanılarak -0,5 V ile +1,5 V aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında farklı potansiyel aralıklar çalışılmış ve elde edilen pik akımları ile voltamogramların alanlarına bakılarak en iyi kapasitif davranış gösterdikleri potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Potansiyel aralık optimizasyonu yapıldıktan sonra farklı EFB parametrelerinde hazırlanmış olan elektrotların belirlenen aralıktaki elektrokimyasal davranışı incelenerek pik akımı ve voltamogram alanına bakılıp en yüksek kapasitansa sahip olan elektrot belirlenmiştir. Bu elektrot esnek tip süperkapasitörün üretimi sırasında en uygun negatif elektrot olarak kullanılacaktır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde ise dönüşümlü voltametri analizlerinde kullanılan elektrokimyasal hücre ve bileşenleri kullanılarak farklı EFB koşulları altında hazırlanmış olan modifiye esnek keçe elektrotlar çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl (3 M KCl içinde) referans elektrot olarak kullanılmıştır. EIS analizlerinde 0,01 Hz ile 20000 Hz frekans aralığında 5 mV amplitüt voltajda açık devre potansiyeline karşı elektrokimyasal empedans spektrumları alınmış ve elde edilen ham veriler en uygun eş değer devre modeline uyarlanarak çözelti direnci, yük transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı bileşenleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltametri analizlerinde elde edilen sonuçlar ile kıyaslanarak en uygun elektrot kompozisyonlarının direnç parametreleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılacak olan tüm elektrokimyasal analizlerde elektrolit çözeltisi olarak 1,0 M sodyum sülfat çözeltisi kullanılmıştır.

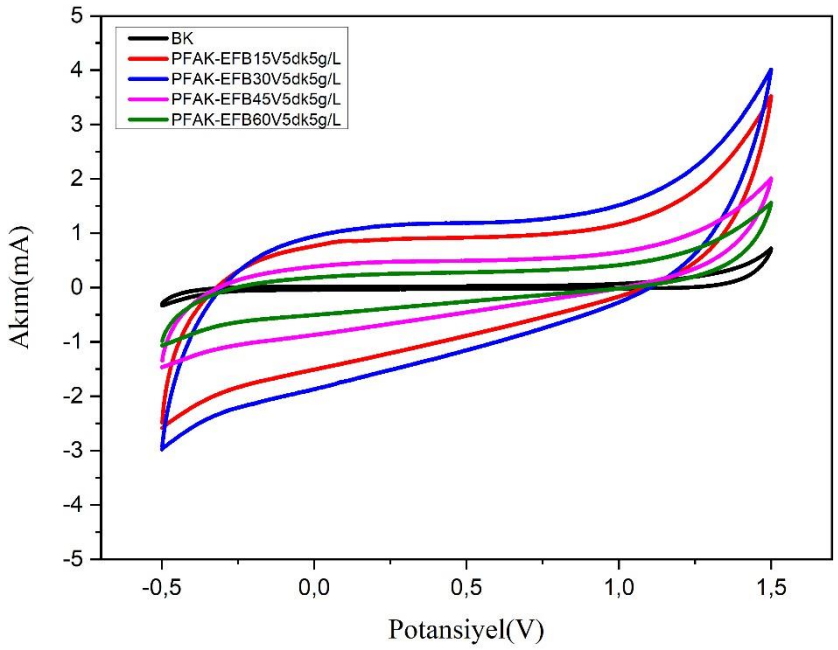
CV analizlerinde en uygun potansiyel aralığı belirlemek için PFAK, SFAK ve SPFAK'ların 30 V, 5 dk ve 5 g/L EFB koşullarındaki CV'leri farklı potansiyel aralıklarında incelenmiştir. En uygun potansiyel aralığı -0,5/1,5 V olarak belirlenmiştir. Optimizasyon denemelerinde incelenen bütün numunelerin CV analizleri bu aralıkta yapılmıştır. Şekil 4.13 de aynı şartlarda kaplanmış elektrotlara ait farklı potansiyel aralıktaki dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir.



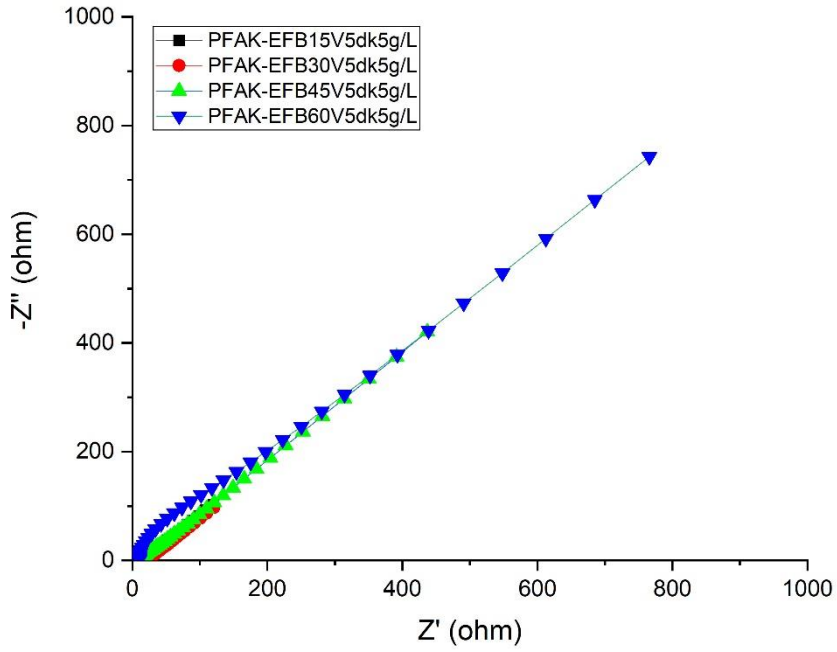
Şekil 4.13 30 V, 5 dk ve 5 g/L EFB koşullarında **a)** PFAK**, b)** SFAK ve **c)** SPFAK kaplanmış numunelerin farklı potansiyel aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar

Elektroforetik biriktirme işlemlerine PFAK numuneler ile başlanmıştır. İlk olarak, süre 5 dk, PFAK konsantrasyonu 5 g/L olarak sabit tutulup, EFB potansiyeli 15 V, 30 V, 45 V ve 60 V olarak değiştirilmiştir. Üretilen elektrotlar CV ve EIS analizleri ile karakterize edilmiştir. Farklı potansiyellerde EFB kaplaması yapılan PFAK numunelerin -0,5/1,5 V aralığında kaydedilen CV sonuçları Şekil 4.14'te verilmiştir. Elde edilen voltamogramlarda da görüleceği üzere çalışılan sistemdeki yük depolama mekanizması bir redoks reaksiyonundan ziyade adsorbsiyon esasına dayanmaktadır. Bu noktada, yük depolama mekanizmasının ağırlıklı olarak çift tabaka kapasitansı oluşumu ile olduğu elde edilen voltamogramlardan görülmektedir [81]. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, en geniş alan 30 V EFB

potansiyeli ile hazırlanan numunede elde edilmiştir. Bu nedenle optimum EFB potansiyeli olarak 30 V seçilmiştir. Bu noktada, daha düşük potansiyellerde yapılan kaplamlarda yüzey modifiye aktif karbon ile yeterince kaplanmamış olmalıdır. 30 V'dan daha yüksek potansiyellerde yapılan kaplamalarda ise oluşan yığın yüzey CV'de elde edilen alanın düşmesine sebep olmuş olmalıdır. Şekil 4.15 ise farklı potansiyellerde PFAK kaplanmış bu numunelere ait olan EİS spektrumlarını göstermektedir. Tablo 4.4'de görüleceği üzere, modifiye olan tüm elektrotlarda yük transfer direnci kaplanmamış keçeye göre en az %20 daha düşük iken, C_{dl} ve W empedansı değerleri kaplanmamış elektrotlara göre daha fazladır.

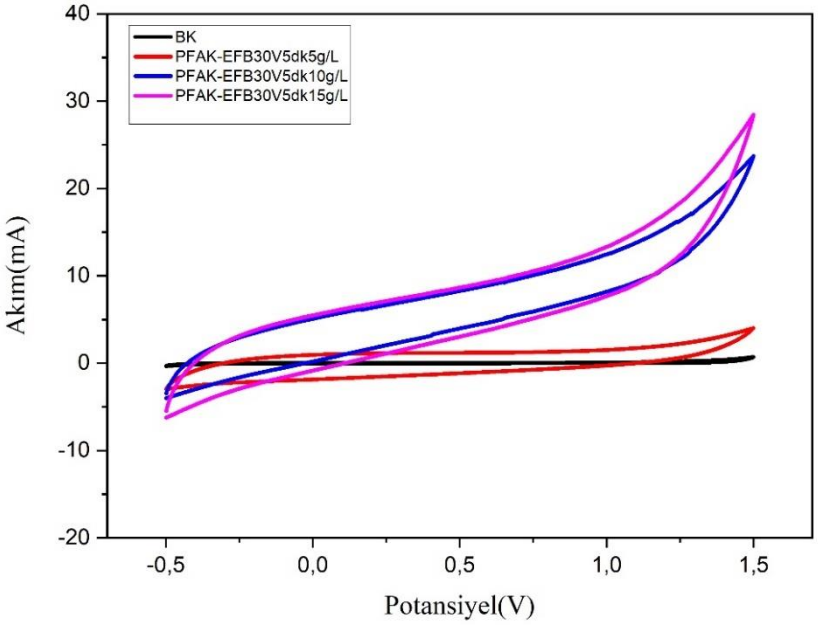


Şekil 4.14 PFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait ait dönüşümlü voltamogramlar

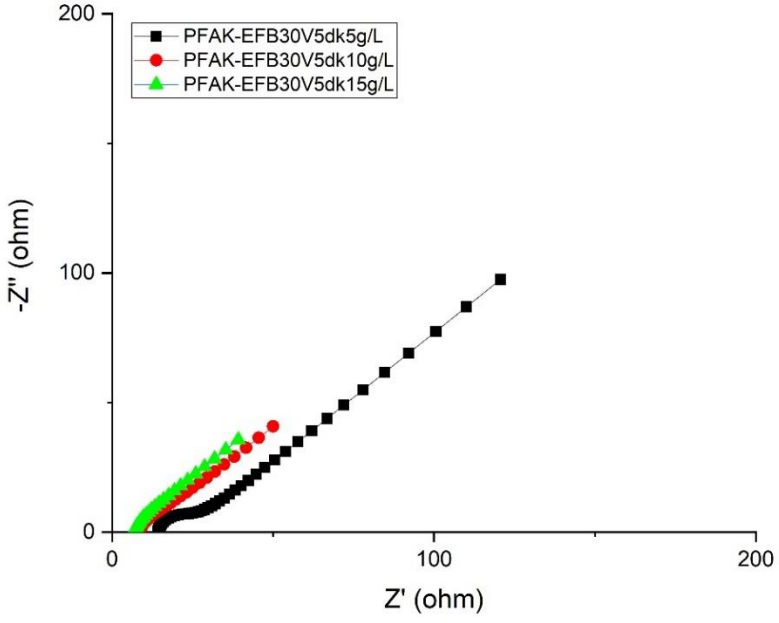


Şekil 4.15 PFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

EFB parametre optimizasyonunun bir sonraki basamağında 30 V değeri ve süre 5 dk olarak sabit tutulmuş, partikül konsantrasyonu 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L olarak değiştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen voltamogramlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Partikül derişimi 15 g/L olduğunda kaplanan elektrodun kapasitif davranışının en yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Elde edilen voltamogramlara ait pik alanları incelendiğinde tüm bileşimlerde voltamogramların alanlarının kaplanmamış elektrota göre %20'den daha fazla artırıldığı görülmektedir. Şekil 4.17 ve Tablo 4.4'te görüleceği üzere, modifiye olan tüm elektrotlarda yük transfer direnci kaplanmamış keçeye göre en az %20 daha düşük iken, C_{dl} ve W empedansı değerleri kaplanmamış elektrotlara göre daha fazladır (Tablo 4.4).

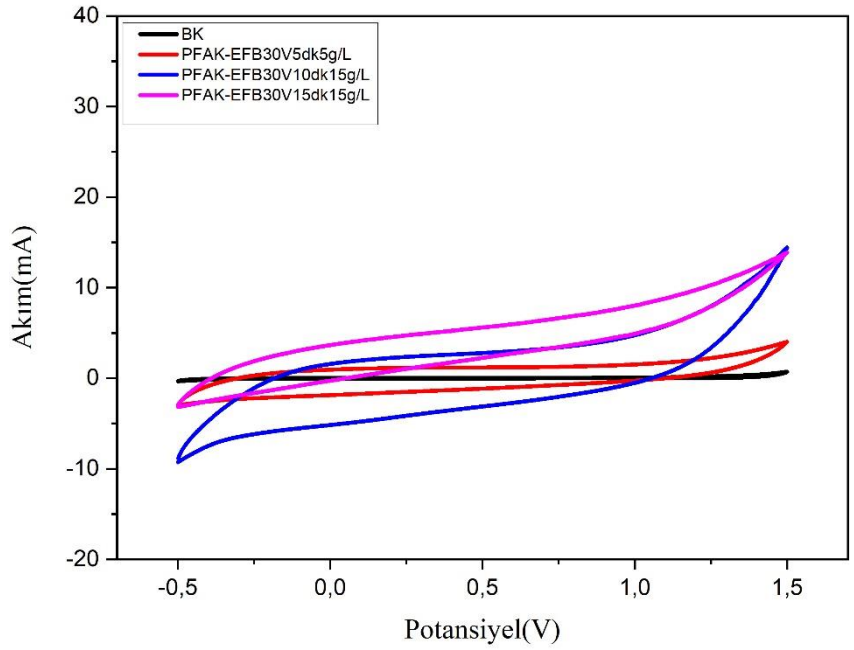


Şekil 4.16 PFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar

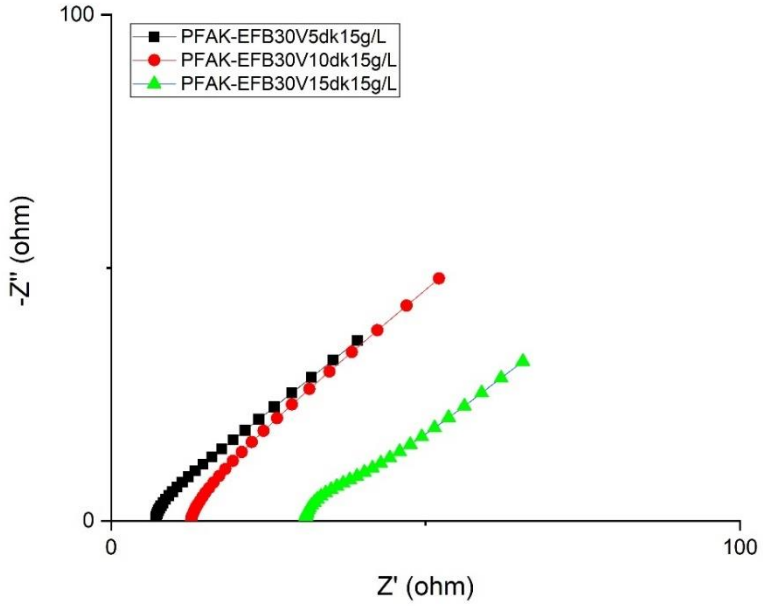


Şekil 4.17 PFAK numunelerin EFB konsantrasyon optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

Sonraki adımda ise en iyi kaplamanın sağlandığı ve potansiyel ve konsantrasyon değerleri 30 V ve 15 g/L olarak sabit tutulmuş, süre 5 dk, 10 dk ve 15 dk olarak denenmiştir. Bu deneylere ait dönüşümlü voltamogramlar da Şekil 4.18'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kaplama süresi 10 dakika olarak ayarlandığında elektrodun kapasitif davranışı en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Diğer yandan EIS analizleri ise bu sonucu desteklemiştir (Şekil 4.19). Pik alanları, C_{dl} ve W empedansı değerleri 10 dk süre ile kaplanmış olan elektrotta en az %20 olacak şekilde artmışken, R_{ct} %20'den fazla düşmüştür. PFAK için optimum EFB koşulları 30 V, 15 g/L, 10 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.18 PFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar



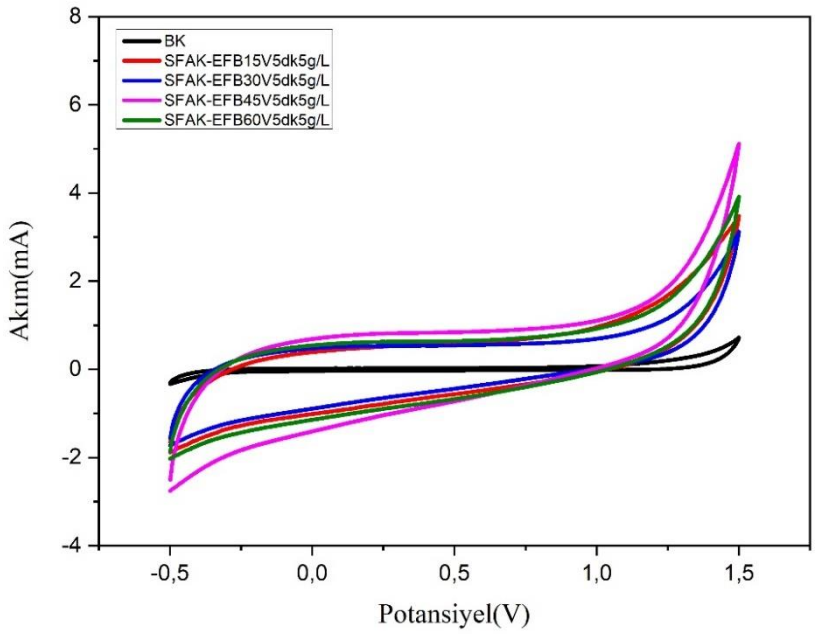
Şekil 4.19 PFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

Tablo 4.4 PFAK numunelerin EIS fit dataları

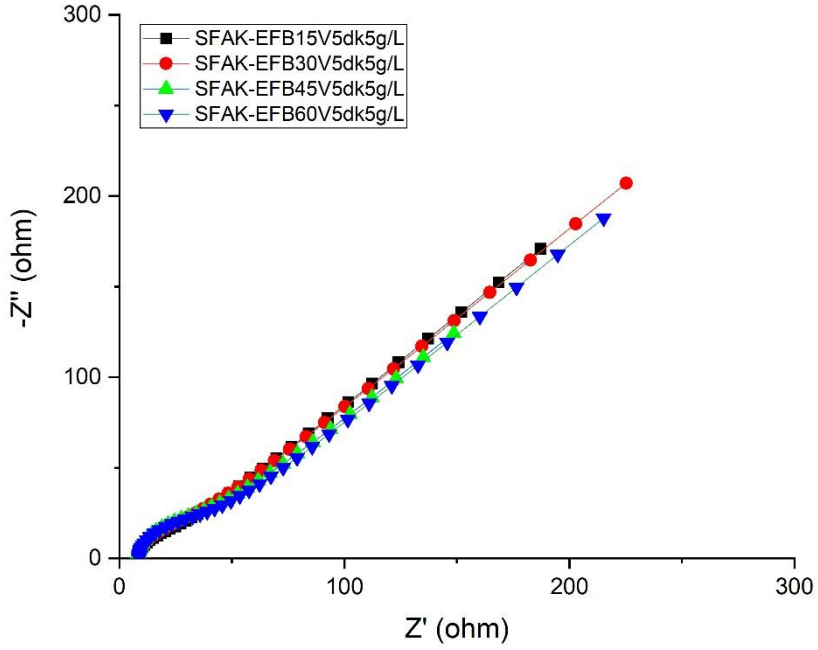
Numune EFB koşulu	Rs (ohm)	Rct (ohm)	Cdl (F) ($x10^{-6}$)	Z_W ($x10^{-3}$)
Boş keçe	12,71	185,29	104,8	0,07
15V5dk5g/L	10,90	7,27	63,7	8,67
30V5dk5g/L	14,36	9,99	80,6	9,15
45V5dk5g/L	13,74	13,09	45,8	2,12
60V5dk5g/L	10,23	91,37	99,5	1,20
30V5dk10g/L	8,83	6,71	2578	22,11
30V5dk15g/L	7,06	5,24	5277	25,09
30V10dk15g/L	12,73	2,09	4173	18,28
30V15dk15g/L	30,86	7,53	2677	28,82

Benzer optimizasyon adımları SFAK ve SPFAK için de gerçekleştirilerek bu numuneler için de en iyi kapasitans değerini veren EFB koşulları belirlenmiştir.

Farklı potansiyellerde EFB ile kaplanan SFAK örneklerine ait -0,5 ile +1,5 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.20'de sunulmuştur. Voltamogramlarda görülebileceği gibi, bu sistemdeki yük depolama mekanizması da adsorpsiyona dayanmaktadır, yani bir redoks reaksiyonu yerine adsorpsiyon esas alınmıştır. Bu da voltamogramlarda görülen durum, çift tabaka kapasitansının ağırlıklı olduğu bir yük depolama mekanizmasını işaret etmektedir. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi en geniş alan, 45 V EFB potansiyelinde hazırlanan örnekle elde edilmiştir ve bu nedenle optimum EFB potansiyeli olarak 45 V seçilmiştir. Daha düşük potansiyellerle yapılan kaplamalarda aktif karbonla yüzeyin yeterince kaplanmadığı düşünülmektedir. 45 V üzerindeki potansiyellerde yapılan kaplamalarda ise yüzeyde oluşan yığın, CV sonuçlarında alanın azalmasına neden olmuştur. Şekil 4.21'de ise farklı potansiyellerle kaplanan SFAK örneklerinin EIS spektrumları gösterilmiştir. Tablo 4.5'de belirtildiği gibi, modifiye edilmiş tüm elektrotların yük transfer direnci, kaplanmamış keçe ile kıyaslandığında en az %20 daha düşüktür. Ancak C_{dl} ve W empedansı değerleri, kaplanmamış elektrotlara göre daha yüksektir.

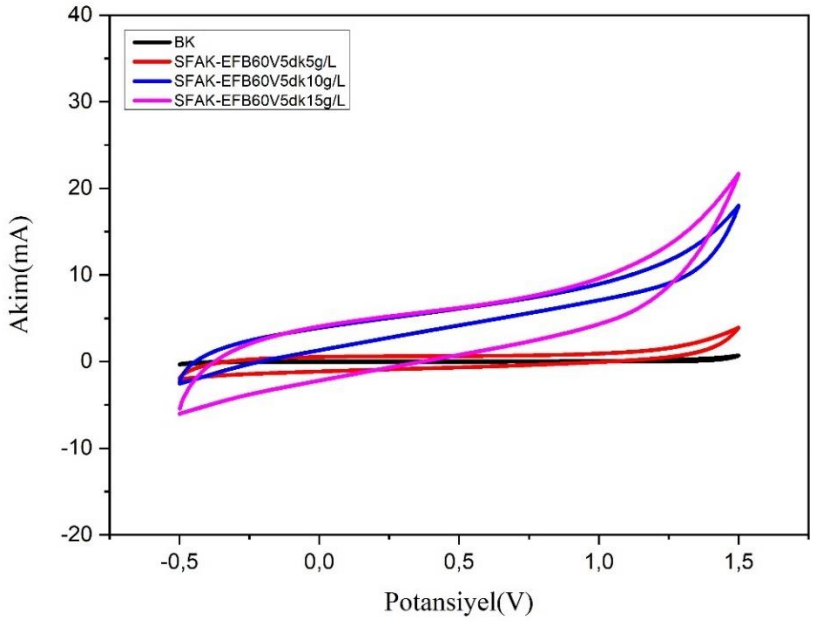


Şekil 4.20 SFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar

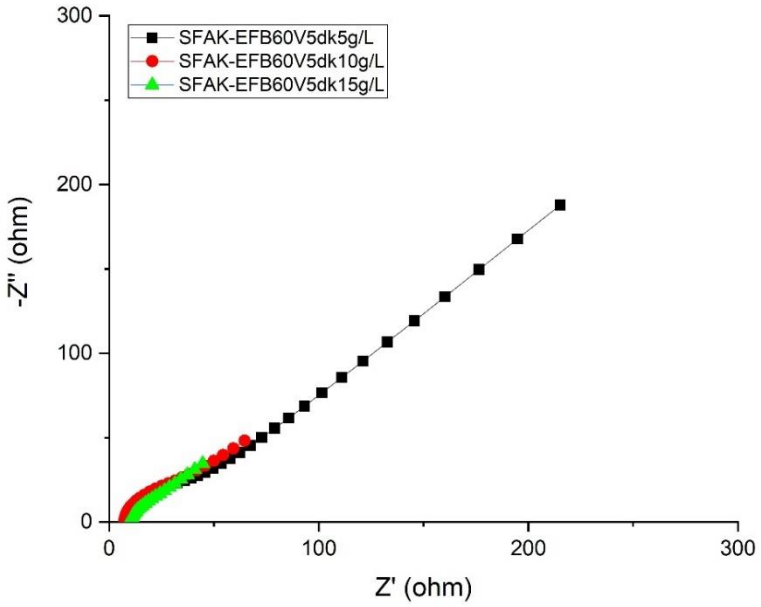


Şekil 4.21 SFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

EFB parametre optimizasyonunun bir sonraki aşamasında 45 V potansiyeli ve süre 5 dakika sabit tutulmuş, partikül konsantrasyonları ise 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L olarak değiştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçlarına ait voltamogramlar Şekil 4.22'de sunulmuştur. Partikül derişimi 15 g/L olduğunda elektrodun en yüksek kapasitif davranışı gösterdiği görülmüştür. Voltamogram alanları incelendiğinde, tüm bileşimlerde kaplanmamış elektrota kıyasla voltamogramların alanlarının %20'den fazla arttığı tespit edilmiştir. Şekil 4.23 ve Tablo 4.3.3'de gösterildiği üzere, modifiye edilmiş tüm elektrotların yük transfer direnci kaplanmamış keçeye kıyasla en az %20 daha düşük olurken, C_{dl} ve W empedansı değerleri kaplanmamış elektrotlara göre daha yüksektir. Bu sonuçlar, PFAK kaplanmasının gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo 4.5).

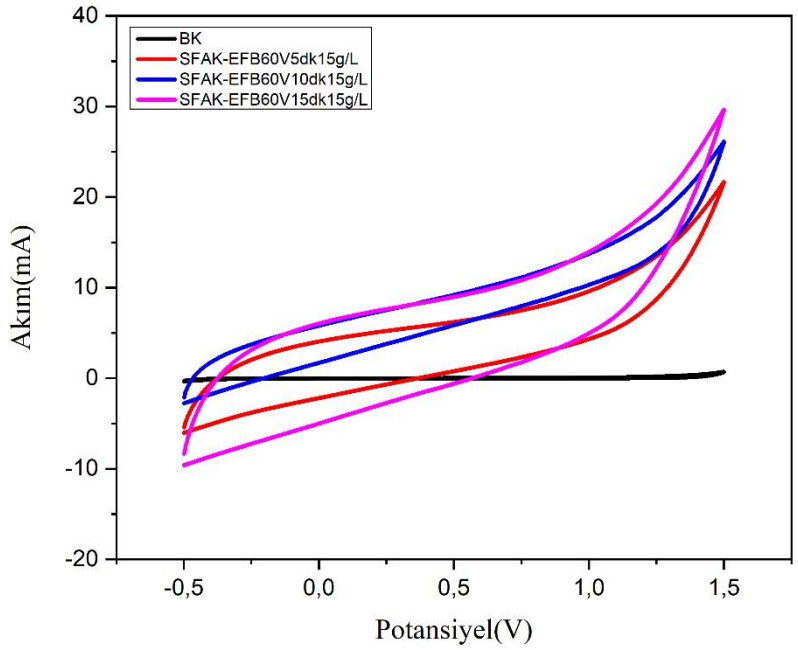


Şekil 4.22 SFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar

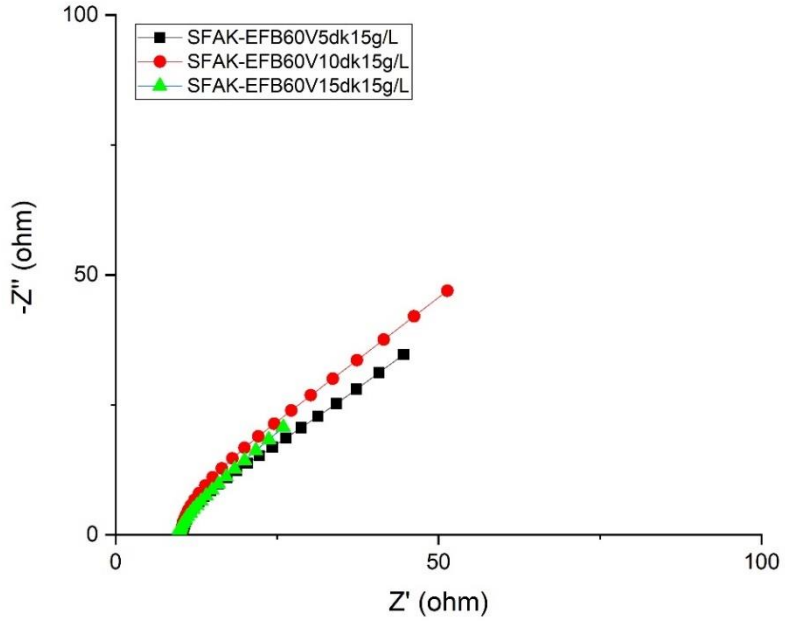


Şekil 4.23 SFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

Son aşamada, en iyi kaplamanın elde edildiği 45 V potansiyel ve 15 g/L partikül konsantrasyonu sabit tutularak kaplama süresi 5, 10 ve 15 dakika olarak değiştirilmiştir. Bu deneylere ait voltamogramlar Şekil 4.24'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre kaplama süresi 10 dakika olduğunda elektrotun kapasitif davranışı en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Ayrıca, EIS analizleri de bu sonucu desteklemiştir (Şekil 4.25). Pik alanları, C_{dl} ve W empedansı değerleri, 15 dakika kaplanmış elektrotlarda en az %20 oranında artarken, R_{ct} %20'den fazla azalmıştırElde edilen sonuçlara göre SFAK için optimum EFB koşulları 60 V, 15 g/L ve 15 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.24 SFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar

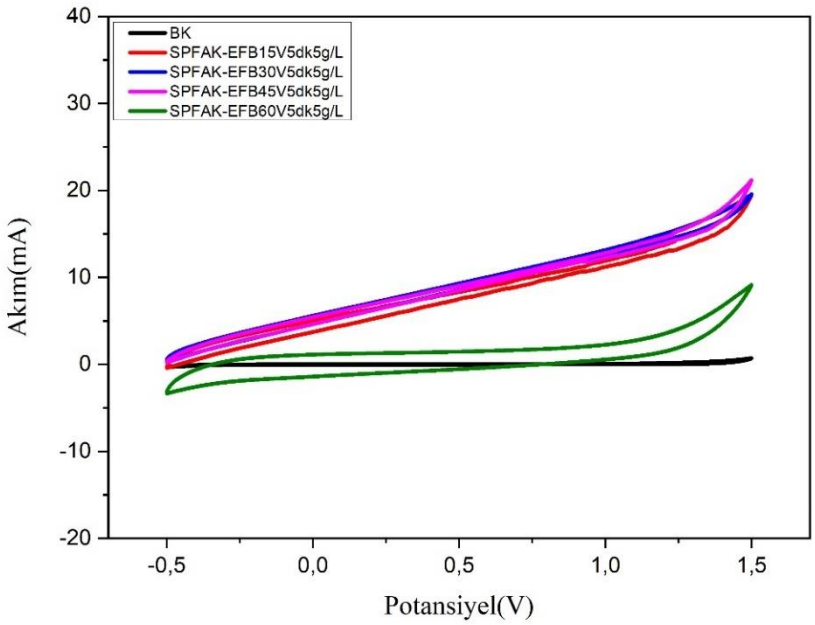


Şekil 4.25 SFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

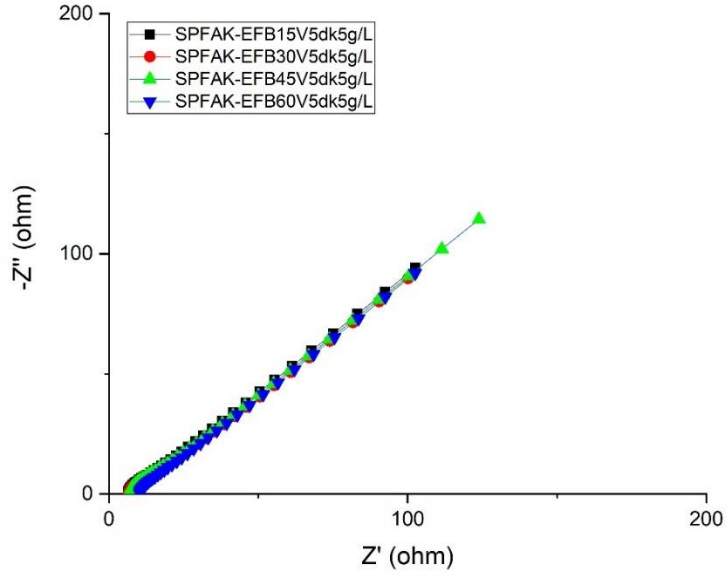
Tablo 4.5 SFAK numunelerin EIS fit dataları

Numune	Rs (ohm)	Rct (ohm)	Cdl (F) ($x10^{-6}$)	Z_W ($x10^{-3}$)
Boş keçe	12,71	185,29	104,8	0,07
EFB-15V5dk5g/L	8,26	15,14	168,0	5,23
EFB-30V5dk5g/L	8,42	18,76	145,5	4,32
EFB-45V5dk5g/L	8,07	25,37	350,0	7,24
EFB-60V5dk5g/L	8,76	25,80	132,4	4,76
EFB-60V5dk10g/L	7,34	23,77	3030,0	19,92
EFB-60V5dk15g/L	10,36	10,74	5859,0	26,70
EFB-60V10dk15g/L	10,14	12,77	5981,0	19,38
EFB-60V15dk15g/L	9,70	2,220	13780,0	41,99

Farklı potansiyellerde EFB ile kaplanan SPFAK örneklerine ait -0,5 ile +1,5 V aralığında kaydedilen döngüsel voltamogramlar ise Şekil 4.26'da sunulmuştur. Voltamogramlarda görüldüğü üzere, bu sistemdeki yük depolama mekanizması da adsorpsiyon esasına dayanmaktadır, yani bir redoks reaksiyonundan ziyade adsorpsiyon esaslıdır. Bu da voltamogramlarda gözlemlenen ve çift tabaka kapasitansının baskın olduğu bir yük depolama mekanizmasına işaret etmektedir. Şekil 4.26'da gösterildiği gibi, en geniş alan 60 V EFB potansiyelinde kaplanan örnekle elde edilmiştir ve bu nedenle optimum EFB potansiyeli olarak 60 V seçilmiştir. Daha düşük potansiyellerde yapılan kaplamalarda aktif karbonun yüzeye yeterince tutunmadığı düşünülmektedir. Şekil 4.27'de ayrıca farklı potansiyellerde kaplanan SPFAK örneklerinin EIS spektrumları yer almaktadır. Tablo 4.6'da belirtildiği gibi, modifiye edilen tüm elektrotların yük transfer direnci, kaplanmamış keçeye göre en az %20 daha düşüktür. Bununla birlikte, C_{dl} ve W empedansı değerleri kaplanmamış elektrotlara kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

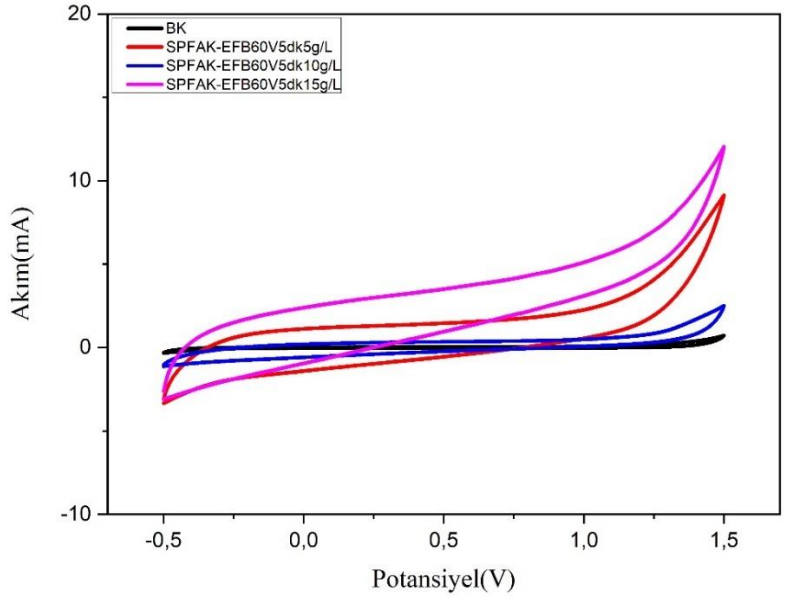


Şekil 4.26 SPFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogram

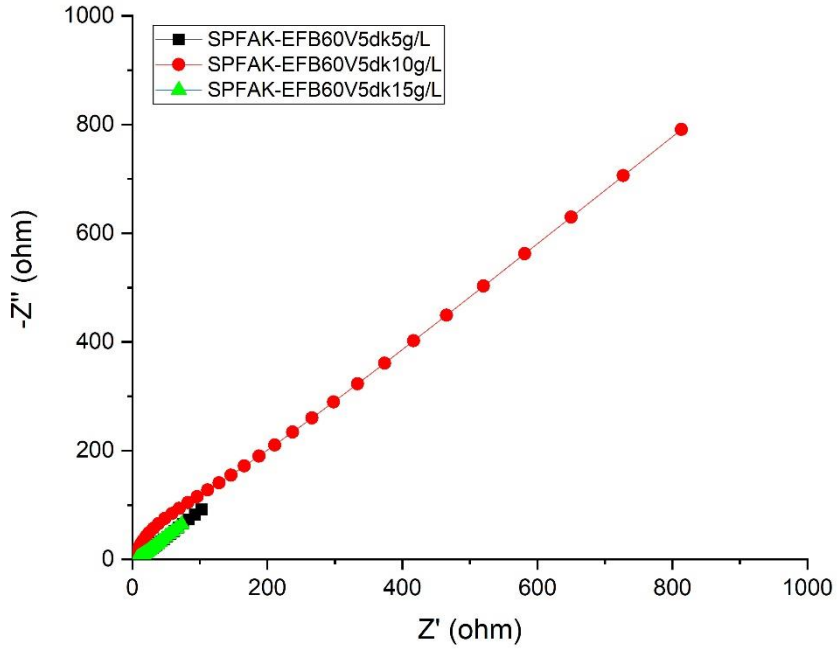


Şekil 4.27 SPFAK numunelerin EFB potansiyeli optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

EFB parametre optimizasyonunun bir sonraki aşamasında, 60 V potansiyeli ve 5 dakika süre sabit tutulmuş, partikül konsantrasyonları 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L olarak değiştirilmiştir. Bu deneylerin voltamogramları Şekil 4.28'de sunulmuştur. Partikül derişimi 15 g/L olduğunda, elektrotun en yüksek kapasitif davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Voltamogram alanları incelendiğinde, tüm bileşimlerde kaplanmamış elektrota kıyasla voltamogramların alanlarının %20'den fazla arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.29 ve Tablo 4.6'da gösterildiği gibi, modifiye edilen tüm elektrotların yük transfer direnci kaplanmamış keçeye göre en az %20 daha düşük olurken, C_{dl} ve W empedansı değerleri kaplanmamış elektrotlara kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

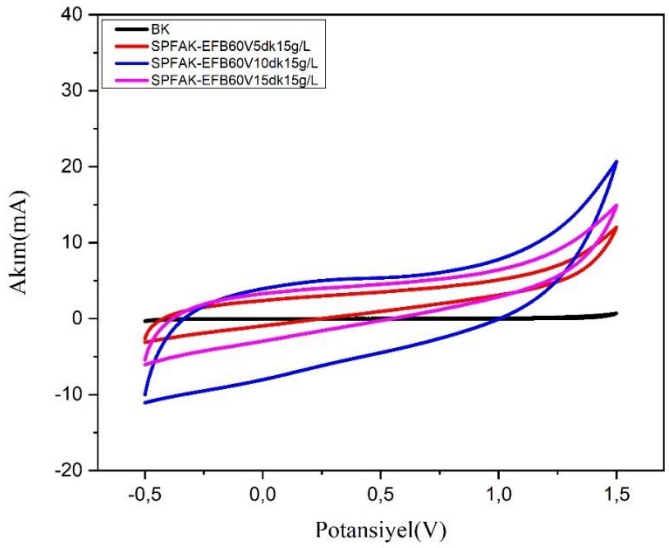


Şekil 4.28 SPFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar

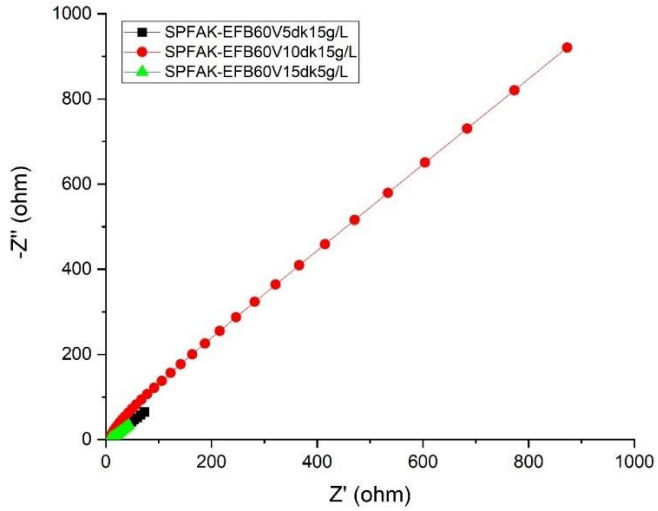


Şekil 4.29 SPFAK numunelerin EFB konsantrasyonu optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

Son aşamada, en iyi kaplamanın elde edildiği 60 V potansiyeli ve 15 g/L partikül konsantrasyonu sabit tutularak kaplama süreleri 5, 10 ve 15 dakika olarak değiştirilmiştir. Bu deneylere ait voltamogramlar Şekil 4.30'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kaplama süresi 10 dakika olduğunda elektrotun en yüksek kapasitif davranışa ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca, EIS analizleri de bu bulguyu desteklemiştir (Şekil 4.31). Pik alanları, C_{dl} ve W empedansı değerleri, 15 dakika kaplanan elektrotlarda en az %20 oranında artarken, Rct %20'den fazla azalmıştır. Sonuç olarak, SPFAK için optimum EFB koşulları 60 V, 15 g/L ve 15 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.30 SPFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramlar



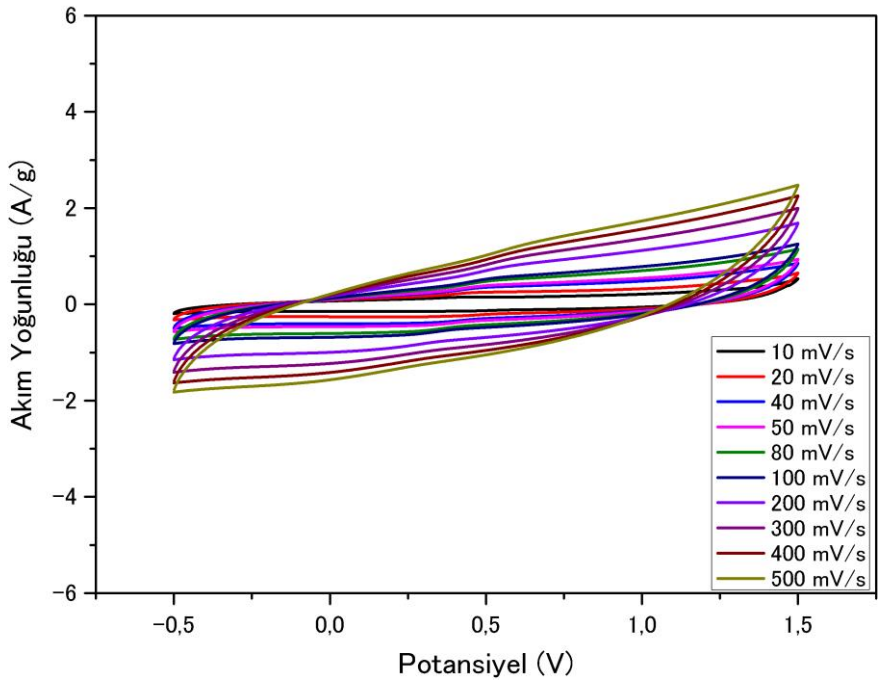
Şekil 4.31 SPFAK numunelerin EFB süresi optimizasyonuna ait Nyquist eğrileri

Tablo 4.6 SPFAK numunelerin EIS fit dataları

Numune	Rct (ohm)	Rs (ohm)	Cdl (F) ($x10^{-6}$)	Z_W ($x10^{-3}$)
Boş keçe	12,71	185,29	104,8	0,07
EFB-15V5dk5g/L	6,49	6,44	375,1	9,48
EFB-30V5dk5g/L	6,68	6,88	273,6	9,95
EFB-45V5dk5g/L	6,98	6,97	243,3	7,81
EFB-60V5dk5g/L	10,38	5,44	469,5	9,71
EFB-60V5dk10g/L	5,89	85,67	78,2	1,13
EFB-60V5dk15g/L	7,06	4,21	468,3	13,82
EFB-60V10dk15g/L	7,63	2,12	560,1	966,20
EFB-60V15dk15g/L	7,85	4,69	1730,0	26,41

4.4 Keçe Elektrotların Karakterizasyonu

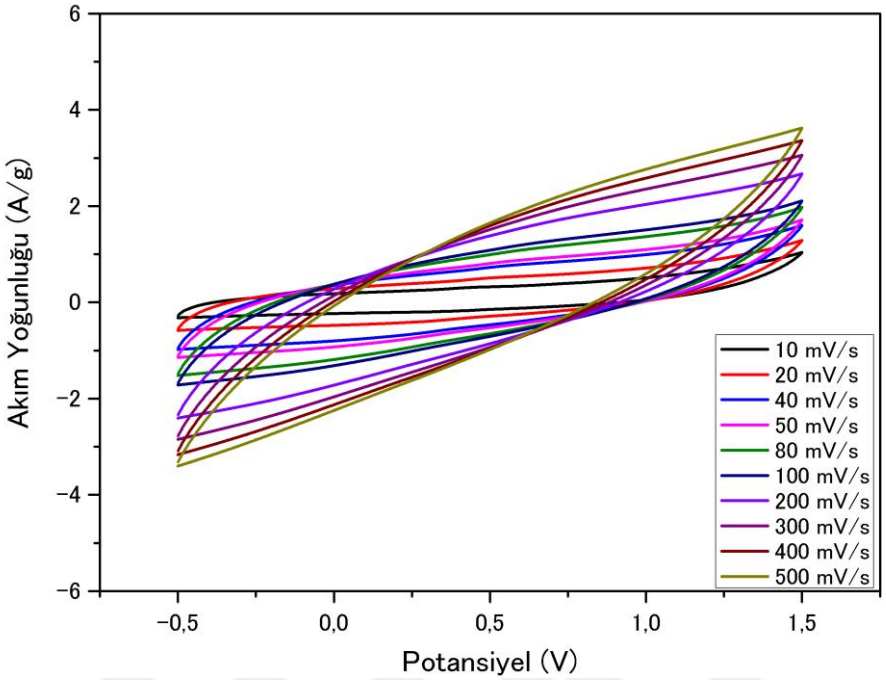
Fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonun EFB deneyi ile keçe üzerine kaplanması sonrasında elde edilen keçe elektrotlar CV yöntemi ile karakterize edilmiştir. CV taraması yapılan numuneler sırasıyla 10mV\s, 20 mV\s, 40 mV\s, 50 mV\s, 80 mV\s, 100 mV\s, 200 mV\s, 300 mV\s, 400 mV\s ve 500 mV\s olacak şekilde farklı tarama hızlarıyla incelenmiştir. Tarama daha önceden optimum olarak belirlenen -0,5V- 1,5V aralığında yapılmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş aktif karbon ile kaplanmamış keçe ve kaplanan keçe elektrotlar arasında oluşan fark CV sonucundaki voltamogramların alanları uygun formüllerde kullanılarak kapasitans hesabı yapılmıştır. Kapasitans hebası yapılırken 10 mV\s, tarama hızı kullanılmıştır. Kapasitans değeri bulunurken keçenin kaplanan yüzeyinin ağırlığı baz alınmış olup bu ağırlık 0.025 gram olarak ölçülmüştür. Hesaplanan sonuçlara bakıldığında kapasitans değerinin ciddi ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Bu kapsamda elde edilen CV analizleri şekil 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35 de gösterilmiştir. Şekil 4.32 de öncelikli olarak kaplanmamış keçe ait CV sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.32 Kaplanmamış keçe elektrot farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar

Voltamogramlarda görülen eğriler, elektrotun tipik çift katmanlı kapasitör (EDLC) davranışı sergilediğini ortaya koymaktadır. Eğrilerin dikdörtgene yakın yapısı, faradik reaksiyonlardan ziyade elektrostatik yük birikimi ile enerji depolandığını gösterir. Kaplanmamış keçe elektrotta görülen eğrilerin alanları daha sonra

kaplanan eğrilerin alanlarına göre daha küçüktür bu da sonrasında yapılan kaplama ile kapasitif davranışın arttığına bir işarettir. 10 mV/s tarama hızında ölçülen kapasitans değeri 9.02 F/g olarak ölçülmüştür.



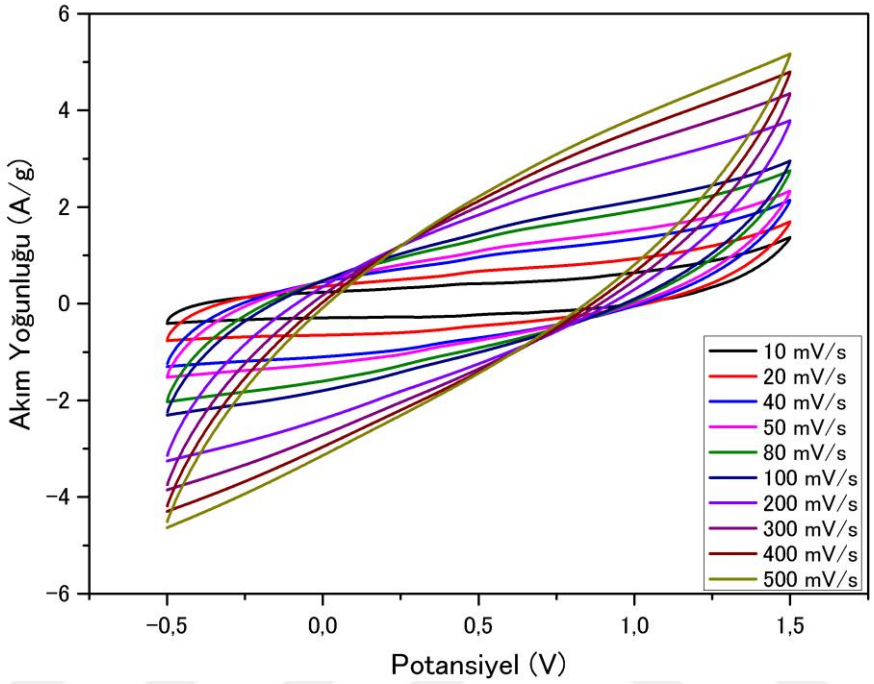
Şekil 4.33 PFAK ile kaplanmış elektrota ait farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar

Düşük tarama hızlarında (örneğin 10–50 mV/s), iyonlar aktif yüzeyin derinliklerine daha kolay eriştiği için CV eğrileri daha dar, düzgün ve kontrollüdür. Bu, yüksek enerji yoğunluğu açısından avantaj sağlar.

Yüksek tarama hızlarında (300–500 mV/s), iyonların difüzyon süresi yetersiz hale geldiğinden eğriler genişler fakat deformasyona uğramaz. Bu durum, elektrotun hızlı şarj-deşarj koşullarında bile stabil kaldığını ve yüksek güç yoğunluğuna uygun olduğunu gösterir.

Kaplanmamış keçe elektrot ile karşılaştırıldığında eğrilerin eğim ve genişliğinde ciddi bir artış görülmektedir. Bu da bize PFAK ile kaplanan elektrodun diğer elektroda göre daha fazla aktif yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. Buradan hareketle yaptığımız EFB yöntemi ile kaplamanın başarılı olduğuna dair bir sonuçta ortaya çıkmaktadır.

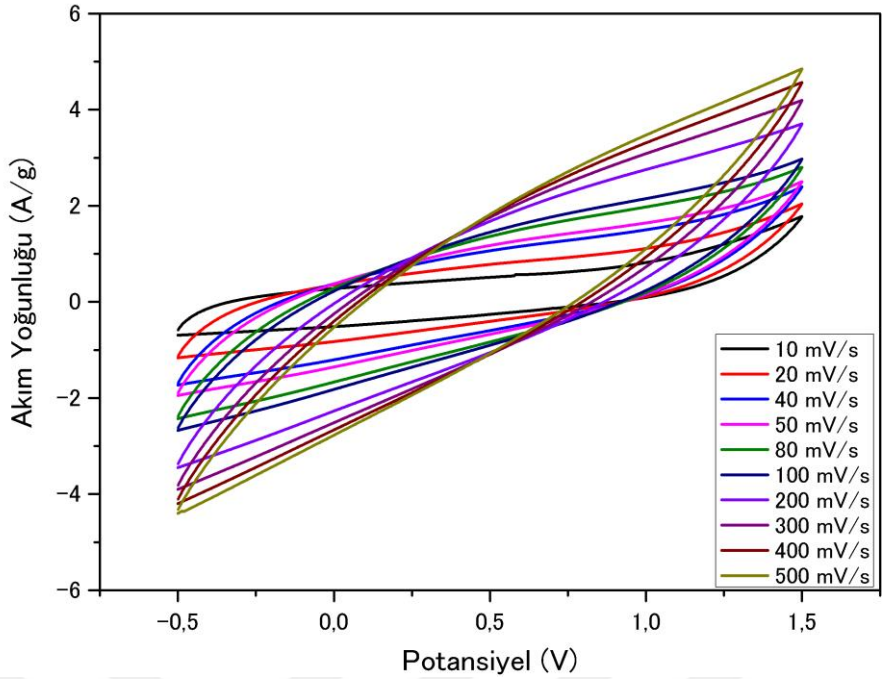
Dönüşümlü voltamogramlar üzerinden hesaplanan PFAK elektrotuna ait özgül kapasitans 1 $A.g^{-1}$ akım yoğunluğunda 14,75 F/g, 10 mV/s tarama hızında 15.94 F/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.34 SFAK ile kaplanmış elektrota ait farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar

SFAK ile kaplanan elektrot incelendiğinde ise diğer yorumlara benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Elektrot yüksek tarama hızlarında bile bile formunu koruyarak iyi güç performansı sunuyor. Simetrik yapı ve geniş alan, yüksek elektroaktif yüzey alanına ve düşük dirençli iyon yollarına işaret ediyor. Eğrilerin daha büyük alana sahip olması kapasitif davranışın arttığına işaret ediyor.

CV voltamogramları üzerinden hesaplanan SFAK elektrotuna ait özgül kapasitans 1 $A.g^{-1}$ akım yoğunluğunda 23,08 F/g, 10 mV/s tarama hızında 21.5 F/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.35 SPFAK ile kaplanmış elektrota ait farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar

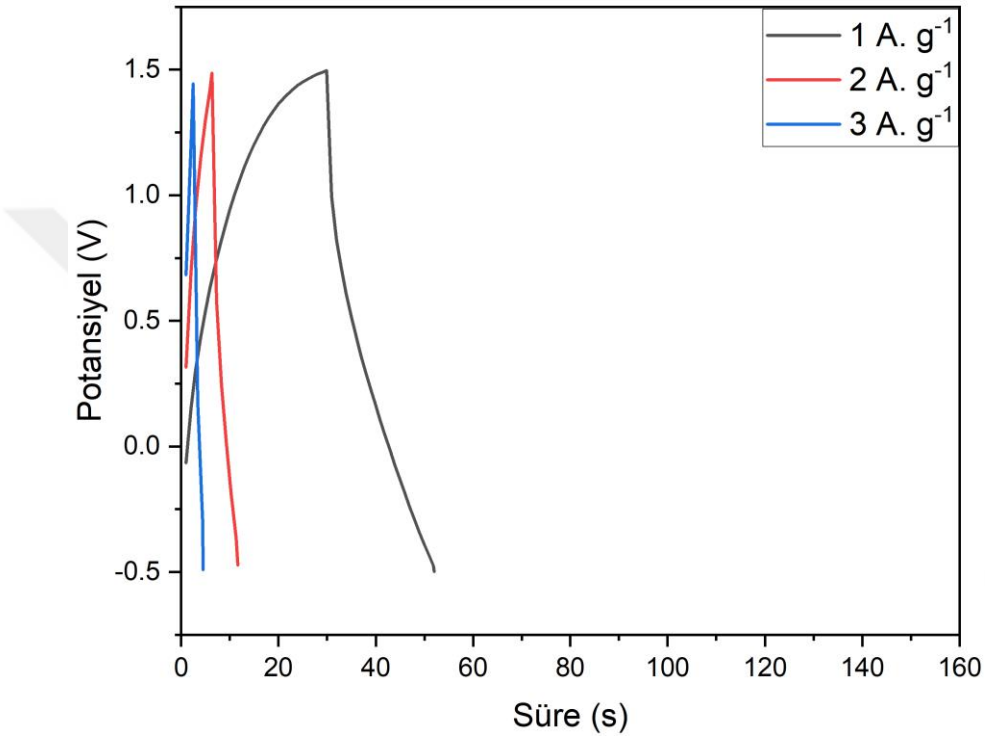
SPFAK elektrotu, diğer iki elektrota kıyasla en geniş CV alanını sunmakta bu da SPFAK elektrodunun hem hızlı yük transferine hem de yüksek elektroaktif yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Eğrilerin pozitif akım yönünde asimetrik olarak daha fazla yükselmesi, sistemin yük depolama sırasında daha aktif olduğunu ve redoks katkısı olabileceğini düşündürür. Bu yapı genellikle fonksiyonelleştirilmiş yüzey grupları veya heteroatom katkılı karbonlar ile ilişkilidir. Düşük tarama hızlarında akım yoğunluğu sınırlı ama kontrollü; bu da gözenek yapısının iyonlara erişim açısından uygun olduğunu gösteriyor. Geliştirilen yapı, hem enerji hem de güç yoğunluğu açısından dengeli bir süperkapasitör sistemi vaat etmektedir.

Dönüşümlü voltamogramlar üzerinden hesaplanan SPFAK elektrotuna ait özgül kapasitans 1 $A.g^{-1}$ akım yoğunluğunda 29,77 F/g, 10 mV/s tarama hızında 27.43 F/g olarak bulunmuştur.

4.5 Galvanostatik Şarj ve Deşarj Testleri

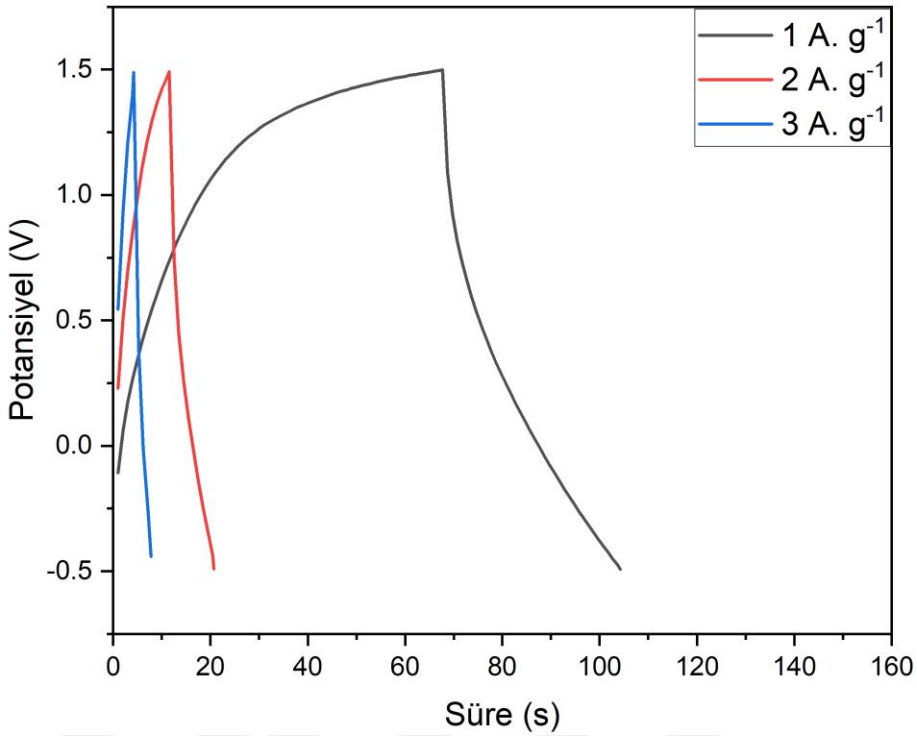
Tez çalışmasının bu aşamasında, PFAK, SFAK, ve SPFAK kaplanmış olan keçe elektrotların spesifik kapasitans değerini belirlemek amacıyla şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Testlerin hepsi 1 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde yapılmış olup,

numuneye sırasıyla 1, 2, 3 $A.g^{-1}$ akım yoğunluğunda tek döngü şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Sonrasında 10 A/g akım yoğunluğunda 10000 döngü şarj-deşarj uygulanmıştır. Uzun döngü şarj-deşarjlarda kaplı elektrotlar başlangıç kapasitansının %100' ü korunmuştur. Hatta SPFAK kaplı numunede kapasitans artışı görülmüştür. Sırasıyla şekil 4.36, 4.37 ve 4.38 de PFAK, SFAK ve SPFAK kaplı elektrotlara ait şarj-deşarj grafikleri verilmiştir. Şarj deşarj testleri -0,5-1,5V aralığında yapılmıştır.



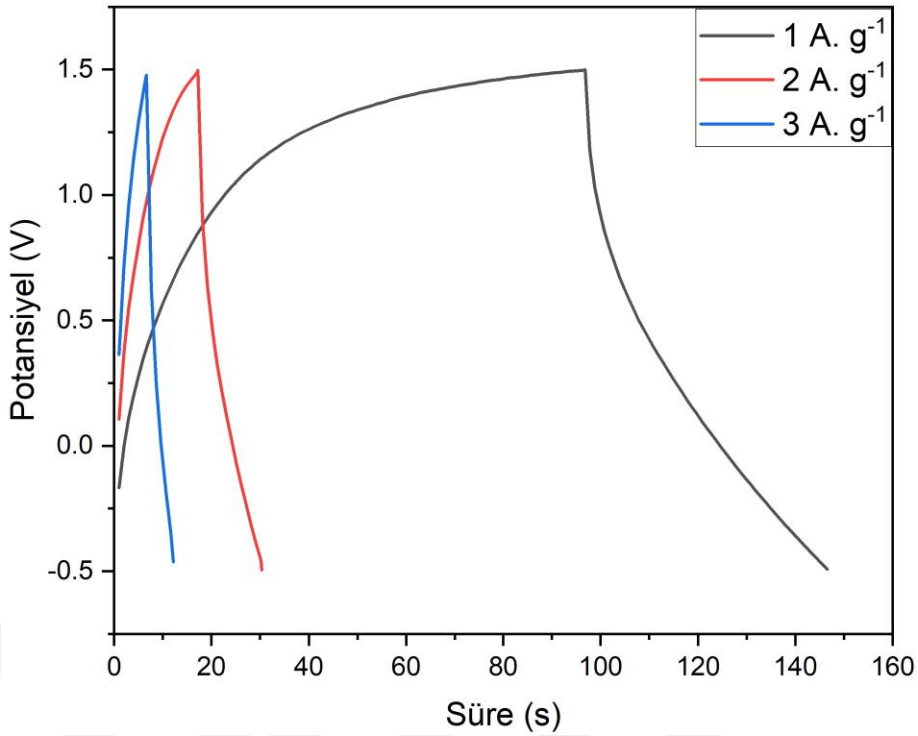
Şekil 4.36 PFAK kaplı elektrota ait şarj-deşarj grafiği

Bu GCD eğrileri, PFAK kaplı elektrotun oldukça kararlı ve tipik kapasitif özellikler sergilediğini göstermektedir. Şarj ve deşarj eğrilerinin simetrik olması, enerji depolamanın büyük ölçüde geri dönüşümlü olduğunu ve elektrotun elektrokimyasal stabilitesinin yüksek olduğunu ifade eder. Eğriler arasındaki şekil farkı minimum düzeydedir, bu da elektrotun yüksek akım dayanımı olduğunu gösterir. PFAK kaplı elektrotun gözenekli yapısı, iyonların hızlı hareketine olanak tanımakta ve böylece yüksek akımda bile etkili şarj-deşarj sağlanmaktadır.



Şekil 4.37 SFAK kaplı elektrota ait şarj-deşarj grafiği

Düşük akım yoğunluğunda (1 A/g) şarj ve deşarj süreleri daha uzundur çünkü iyonların aktif yüzeyle daha fazla etkileşim kurmasına zaman tanınır. Bu durum yüksek enerji yoğunluğu sağlar. Yüksek akım yoğunluğunda (3 A/g) süre kısalmış, bu da daha düşük enerji kapasitesi ancak yüksek güç kapasitesi anlamına gelir. Bu tür eğriler, genellikle hem çift katmanlı kapasitans hem de psödokapasitif özellikler içeren malzemelere özgüdür. SFAK gibi oksijen katkılı karbonlar, yüzey redoks reaksiyonlarıyla katkı yapabilir; bu da depolanan yük miktarını artırabilir. Grafik incelendiğinde şarj-deşarj sürelerinin PFAK kaplı elektrot ile birbirine yakın olduğu görülmektedir.



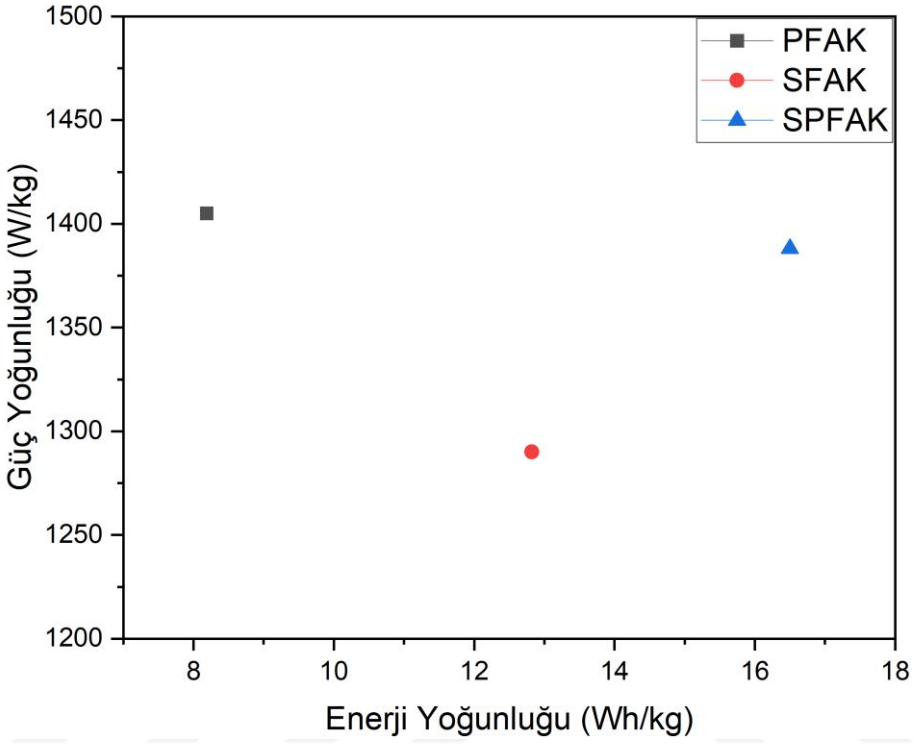
Şekil 4.38 SPFAK kaplı elektrota ait şarj-deşarj grafiği

SPFAK elektrodu, PFAK ve SFAK'a kıyasla en yüksek özgül kapasitans değerini sunma potansiyeline sahiptir. Simetrik ve geniş şarj-deşarj eğrileri, hem enerji hem güç yoğunluğu açısından başarılı bir performansa işaret eder. Bu yapı, esnek süperkapasitörlerde yüksek performans ve uzun çevrim ömrü için oldukça uygundur. 3A/g eğrisindeki asimetrik yapı, ideal çift tabaka davranışından sapmalar olduğunu, sistemin bir miktar psödokapasitif karakter de sergileyebileceğini düşündürür.

Şekil 4.36, 4.37 ve 4.38 incelendiğinde üç elektrotunda üçgen şekline yakın eğriler oluşturduğu görülmektedir. Bu da literatür incelendiğinde ideale yakın kapasitif davranış olduğu anlamına gelmektedir. Eğrilerin eğiminin düzgün olması ve simetrik yapıları bize iyi kaplama kalitesine ve elektrot homojenliğine sahip olduklarını göstermektedir. Grafikler incelendiğinde PFAK ve SFAK katkılı elektrotlar birbirine oldukça benzer şarj deşarj süresine sahip olmasına rağmen SPFAK katkılı elektrotun şarj deşarj süresi diğer elektrotlara kıyasla çok daha uzundur. Bu bize SPFAK katkılı elektrotun çok daha yüksek özgül kapasitansa sahip olduğunu gösterir.

Tez çalışmasının devamında -0,5-1,5 V çalışma aralığında 10 A/g akım yoğunluğunda 10000 döngülü şarj deşarj testleri uygulanmıştır. Testlerin sonunda

elektrotun sahip olduğu kapasitans değerinin değişimini yüzdelik olarak gösteren grafikler şekil 4.40, 4.41 ve 4.42'de yer almaktadır. Genel olarak bakıldığında kapasitans değerlerinin korunduğu hatta arttığı görülmektedir. Bu durum bir süperkapasitör için oldukça uzun ömürlü olduğuna işarettir.



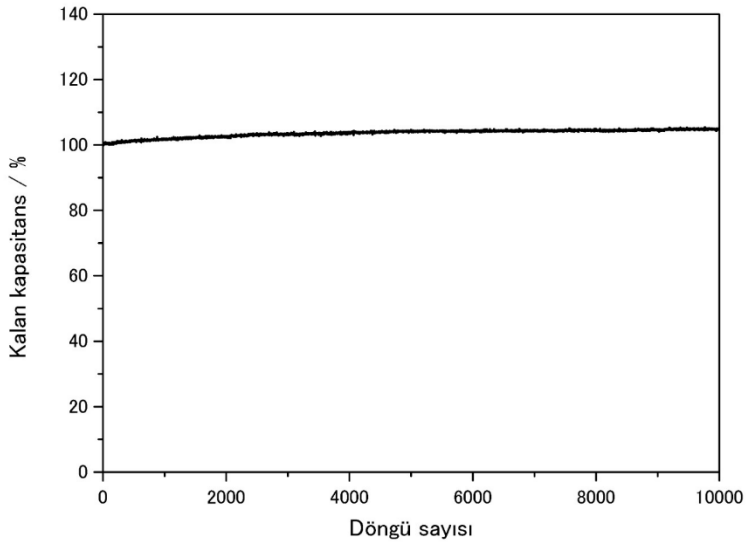
Şekil 4.39 Enerji-Güç yoğunluğu grafiği

PFAK, 8.19 Wh/kg enerji yoğunluğu ile en düşük enerji değerine sahip olmasına rağmen, yaklaşık 1405 W/kg ile en yüksek güç yoğunluğunu sergilemektedir. Bu durum, PFAK'ın kısa sürede yüksek güç sağlayabilen sistemlerde kullanım için uygun olduğunu göstermektedir.

SFAK, 12.82 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 1290 W/kg güç yoğunluğu göstermektedir. Bu örnek, dengeleyici bir performans profili sunmakta, ancak her iki parametre açısından da diğer elektrotlardan daha düşük değerlere sahiptir.

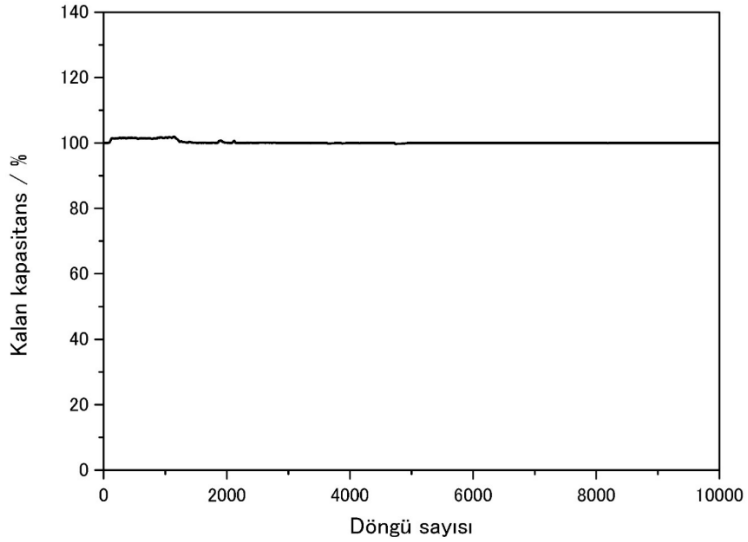
SPFAK, en yüksek enerji yoğunluğu (~16.5 Wh/kg) ile dikkat çekmekte ve buna rağmen yaklaşık 1388 W/kg ile yüksek güç yoğunluğunu da korumaktadır. Bu durum, SPFAK'ın hem yüksek enerji hem de yüksek güç sağlayabilen dengeli bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir.

Grafik genel olarak, SPFAK elektrotunun enerji ve güç yoğunluğu açısından en iyi dengeyi sağladığını, PFAK'ın yüksek güç, SFAK'ın ise sınırlı performans sunduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, SPFAK yapısının süperkapasitör uygulamalarında yüksek performanslı ve çevre dostu bir elektrot adayı olabileceği sonucuna varılabilir.



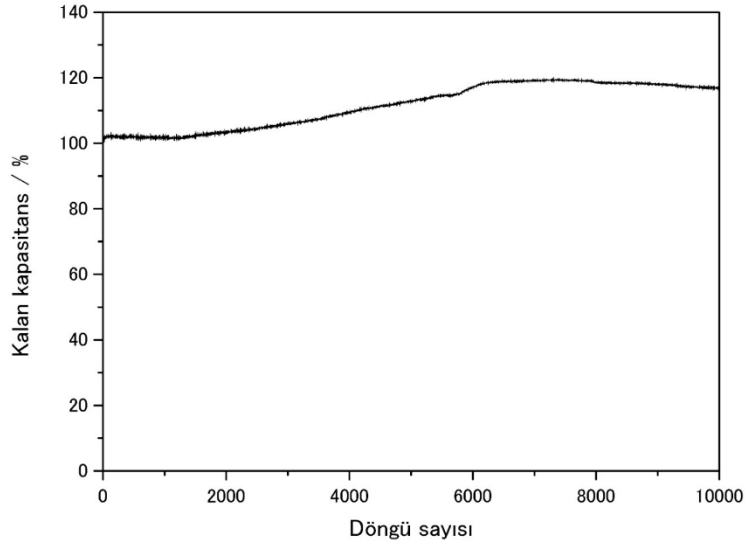
Şekil 4.40 PFAK kaplı elektrota ait uzun döngü kalan kapasitans değeri grafiği

PFAK elektrot için kalan kapasitans, 10.000 döngü boyunca %100'ün hafif üzerinde seyretmiş ve test sonunda yaklaşık %105 seviyesine ulaşmıştır. Bu durum, elektrotun zamanla daha aktif hale geldiğini ve iyon alışverişinin döngü süresince arttığını göstermektedir. Eğrinin düzgün ilerlemesi, yüksek döngü kararlılığına işaret etmektedir.



Şekil 4.41 SFAK kaplı elektrota ait uzun döngü kalan kapasitans değeri grafiği

SFAK elektrot için kalan kapasitans eğrisi boyunca neredeyse sabit kalmış ve test süresince %100 seviyesinde kalmayı başarmıştır. Bu, elektrotun mükemmel yapısal kararlılığa sahip olduğunu ve uzun süreli kullanımda performans kaybı yaşanmadığını göstermektedir.



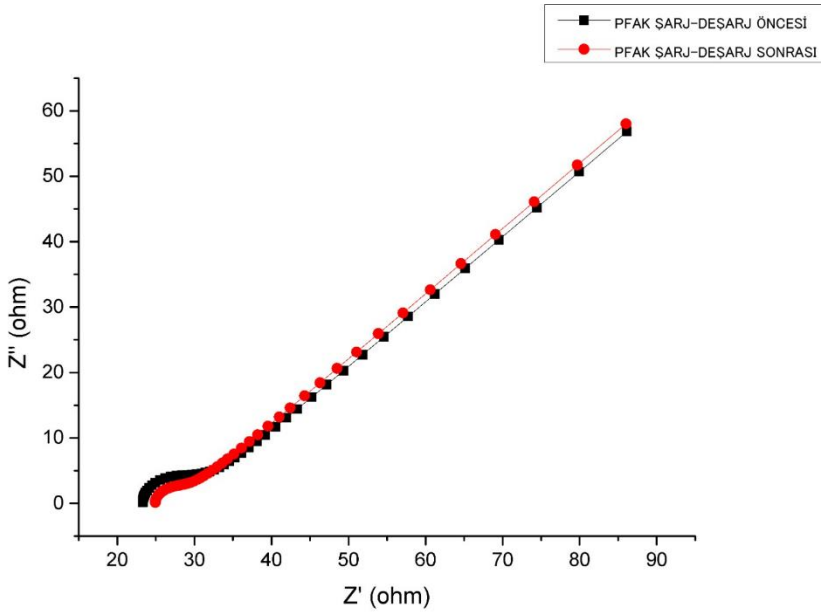
Şekil 4.42 SPFAK kaplı elektrota ait uzun döngü kalan kapasitans değeri grafiği

SPFAK elektrot en dikkat çekici sonucu göstermiştir. Döngü sayısı arttıkça kalan kapasitans belirgin şekilde yükselmiş ve %120'ye kadar ulaşmıştır. Bu artış,

SPFAK elektrotun döngüler boyunca elektroaktif yapısının geliştiğini ve fonksiyonel grupların iyon transferine olan katkısının arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar, SPFAK'ın üstün elektrokimyasal kararlılık ve enerji depolama potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

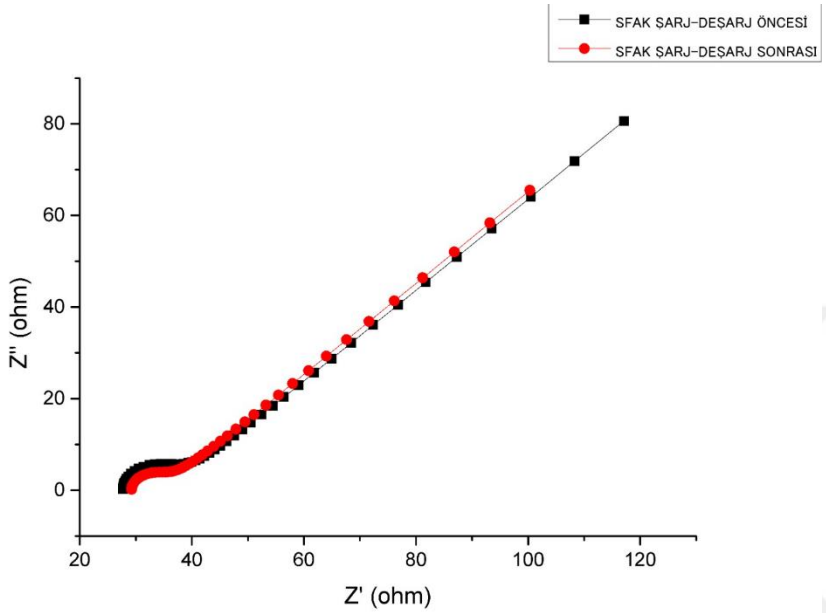
Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45'te henüz şarj deşarj testi uygulanmamış numuneye ait EIS eğrileri ve 10000 döngülük şarj deşarj testi sonrası EIS eğrileri karşılaştırılmıştır. EIS analizlerinde 0,01 Hz ile 20000 Hz frekans aralığında 5 mV amplitüt voltajda açık devre potansiyeline karşı elektrokimyasal empedans spektrumları alınmış ve elde edilen ham veriler en uygun eş değer devre modeline uyarlanarak çözelti direnci, yük transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı bileşenleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltametri analizlerinde elde edilen sonuçlar ile kıyaslanarak en uygun elektrot kompozisyonlarının direnç parametreleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Şekil 4.43' de Rs değerinde yani iç direnç değerinde 10000 döngü şarj deşarj sonrasında artış görülmüştür. Ayrıca Cdl yani çift katman kapasitansında düşüş yaşanmıştır. Bu durumda enerji, kapasitans ve verimde düşme beklenirken, en büyük değişim Rct yani yük transfer direnci değerinde görülmüştür. Rct değerinin neredeyse yarı yarıya kadar düşmesiyle kapasitans değerinde yükselme görülmüştür.



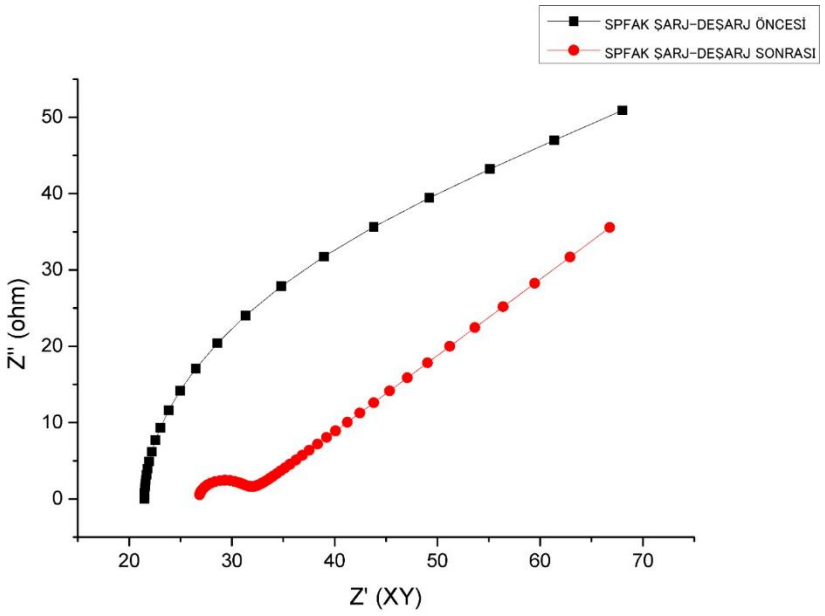
Şekil 4.43 PFAK kaplı elektrodun uzun döngü öncesi ve sonrası EIS eğrileri

Şekil 4.44 de Rs değerinde artış kapasitans düşüşü için bir neden olurken Cdl ve W değerlerindeki artış ile birlikte Rct değerindeki düşüş kapasitans artışına neden olmuştur. Değerlerdeki değişimler çok yüksek olmadığı için 10000 döngü sonrasında kapasitans değerinde çok ciddi değişim görülmektedir.

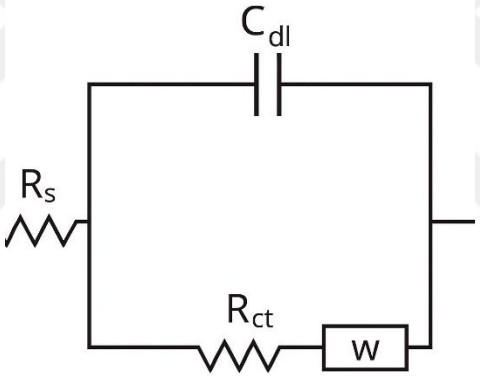


Şekil 4.44 SFAK kaplı elektrodun uzun döngü öncesi ve sonrası EIS eğrileri

Şekil 4.45 SPFAK'a ait başlangıç ve 10000 döngü sonrası EİS spektrumlarını göstermektedir. Rs ve W değerindeki artış ve Cdl değerindeki düşüş nedeniyle kapasitans ve enerji verimliliğinde düşüş beklenirken Rct değerinde yaklaşık 10 katlık bir düşüş görülmüştür. Bu nedenle kapasitans değerinde artış görülmektedir.



Şekil 4.45 SPFAK kaplı elektrodun uzun döngü öncesi ve sonrası EIS eğrileri



Şekil 4.46 EIS hesaplamaları yapılırken kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli

Tablo 4.7 EIS analizinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

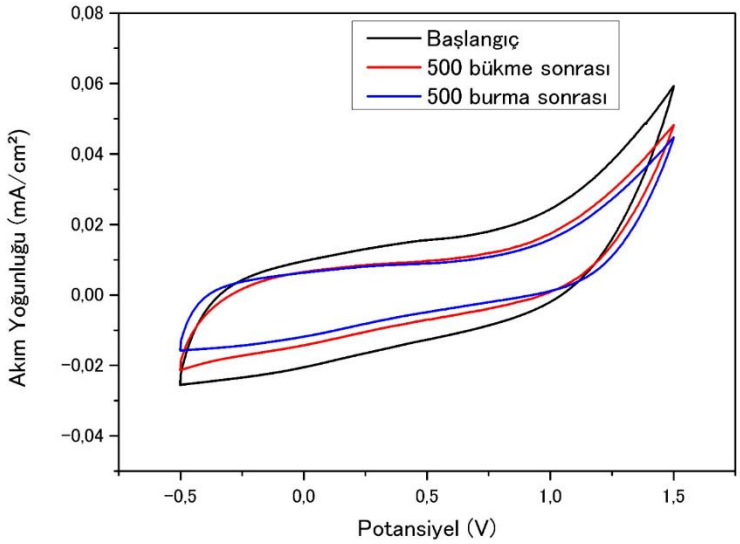
Elektrot adı	Rs	Cdl	Rct	W
PFAK BAŞLANGIÇ	23,30	114,9 $x10^{-6}$	6,560	15,70 $x10^{-3}$
PFAK SON	24,92	112,1 $x10^{-6}$	3,620	15,38 $x10^{-3}$
SFAK BAŞLANGIÇ	27,70	57,99 $x10^{-6}$	9,310	11,07 $x10^{-3}$
SFAK SON	29,24	73,43 $x10^{-6}$	6,050	13,62 $x10^{-3}$
SPFAK BAŞLANGIÇ	21,50	10,06 $x10^{-3}$	47,00	23,39 $x10^{-3}$
SPFAK SON	26,78	28,62 $x10^{-6}$	4,500	25,08$x10^{-3}$

Elektrotların şarj-deşarj döngüleri öncesi ve sonrası elde edilen elektrokimyasal parametreler incelendiğinde, en belirgin değişim SPFAK elektrotunda gözlenmiştir. Başlangıçta oldukça yüksek olan yük transfer direnci (Rct), şarj-deşarj sonrası belirgin şekilde düşmüş ve bu da elektrot yüzeyinin daha iletken ve elektroaktif hale geldiğini göstermektedir. Aynı zamanda Cdl değerindeki artış, yüzeydeki aktif alanların genişlediğine işaret etmektedir. PFAK ve SFAK elektrotları ise daha sınırlı değişimler sergilemiş, ancak yine de belirli oranda iyileşme kaydedilmiştir. Warburg katsayısı açısından bakıldığında tüm örneklerde iyon difüzyonunun kabul edilebilir düzeyde kaldığı ve kapasitif davranışa olumlu katkı sunduğu anlaşılmaktadır. Bu bulgular, özellikle SPFAK kaplamanın şarj-deşarj işlemleriyle birlikte gelişen yapısal adaptasyonu sayesinde süperkapasitör uygulamaları için öne çıktığını göstermektedir.

4.6 Bükme ve Burma testleri

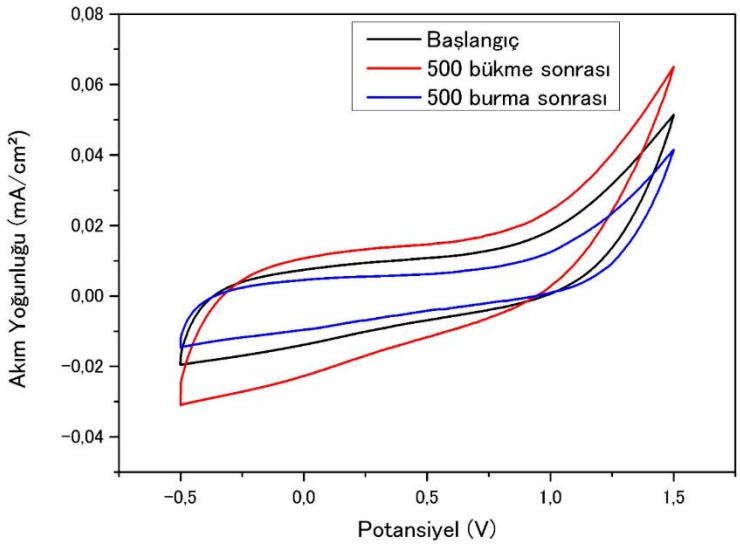
Bu tez çalışmasında esnek süper kapasitör yapımı için elektrot elde edilmesi amaçlandığı için elektrotların bükme ve burma davranışları karşısında kapasitans

değerini koruması kritik önem taşımaktadır. Bu testler için keçe elektrotlar 1cm^2 yerine EFB yöntemi ile 5cm^2 olacak şekilde kaplanmıştır. Sonrasında bükme-burma cihazı ile 500 kez bükme ve 500 kez 45 derece açı ile burmaya maruz bırakılmıştır. Sonrasında üç elektrotlu sistem ile CV analizleri yapılmıştır. Bükme ve burma testleri aynı şartlarda elde edilmiş elektrotlara ayrı ayrı uygulanmıştır. Şekil 4.47, 4.48 ve 4.49 de elektrotlara ait dönüşümlü voltammograflar verilmiştir.



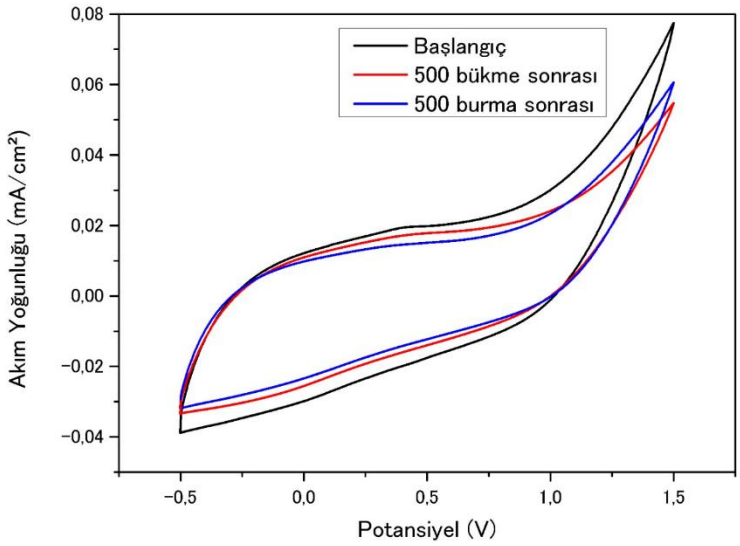
Şekil 4.47 PFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları

PFAK elektrotun çevrim voltametrisi sonuçları, elektrotun deformasyon öncesinde yüksek kapasitif tepki verdiğini göstermektedir. 500 bükme ve burma işlemi sonrasında elde edilen eğrilerde hafif daralma gözlenmekte olup, bu durum elektrot performansında sınırlı bir azalma yaşandığına işaret etmektedir. Buna karşın eğrilerin genel formunun korunmuş olması, yapının mekanik zorlamalar karşısında dayanıklılığını büyük oranda sürdürebildiğini ve esnek süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Şekil 4.45'de PFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Özgül kapasitans değerinin bükme işlemi sonrası %65, burma işlemi sonrasında 58.7 oranında korunduğu görülmüştür.



Şekil 4.48 SFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları

SFAK kaplamalı elektrotun CV eğrilerinde, bükme işlemi sonrasında eğrinin genişlediği, ancak burma sonrasında belirgin bir daralma meydana geldiği görülmektedir. Bu değişim, elektrot yüzeyinde bükme etkisiyle elektroaktif alanların kısmen iyileştiğini, fakat burma işleminin yapısal bütünlüğü olumsuz etkilediğini düşündürmektedir. SFAK elektrot, deformasyona kısmen yanıt verse de özellikle burma gerilmesine karşı daha hassas bir yapı sergilemektedir. Şekil 4.48'da SFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Özgül kapasitans değerinin bükme işlemi sonrası %137, burma işlemi sonrasında 66.6 oranında korunduğu görülmüştür.



Şekil 4.49 SPFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları

SPFAK elektrot, hem bükme hem de burma sonrası gerçekleştirilen testlerde başlangıç eğrisiyle neredeyse örtüşen CV eğrileri sergilemiştir. Bu durum, kaplama yapısının mekanik zorlamalarla bozulmadığını ve elektrokimyasal olarak işlevselliğini sürdürdüğünü ortaya koymaktadır. SPFAK kaplamanın gösterdiği bu yüksek düzeydeki stabilite, onu esnek enerji depolama sistemleri için son derece uygun hale getirmektedir. Şekil 4.49'da SPFAK kaplı elektrodun başlangıç, 500 bükme ve 500 burma sonrası dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Özgül kapasitans değerinin bükme işlemi sonrası %82.49, burma işlemi sonrasında 77.08 oranında korunduğu görülmüştür.

4.7 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve var olan yenilenemez enerji kaynaklarının tükenmesine bağlı olarak yeni enerji kaynaklarına ve bu enerjinin depolanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada enerjin depolanması konusunda yeşil kimya prensiplerine bağlı kalınarak büyük çoğunluğu geri dönüşüm ürünlerinden elde edilen esnek süperkapasitör için elektrot üretimi amaçlanmıştır.

Esnek süperkapasitör üretimi hem süperkapasitörlerin sahip olduğu özellikler bakımından diğer enerji depolama sistemlerine karşı olan avantajlarından hem de esnek süperkapasitör üretimi ile günümüz ve gelecek dünya teknolojisinde giyilebilir elektronik cihaz üretimi için tercih edilmiştir.

Bu tez çalışmasında yapılan deneyler sonucunda üretilen keçe elektrotlar esnek süperkapasitörlerde kullanılmak için gerekli olan yüksek kapasitans değeri, burma ve bükme testleri sonrasında bu kapasitans değerini koruması ve yüksek şarj-deşarj döngülerinde kapasitans değerinin korunması gibi özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Daha öncesinde literatürde üretilen aktif karbon bazlı süperkapasitörlerle kıyaslandığında fonksiyonelleştirme için kullanılan asitlerin doğaya minimum zarar veren zayıf asitler olması, diğer çalışmalardan farklı şekilde elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılması ve kullanılan ana malzeme olan filtre kahve atığının ve altlığın atık malzeme olması sayesinde yeşil kimya prensiplerini tam olarak karşılamaktadır.

Bu tez çalışmasından yola çıkarak yapılacak yeni çalışmalarda fonksiyonelleştirme işlemini güçlendirecek yeni üretim yöntemleri ya da doğaya tamamen zararsız olan çözeltiler kullanılması amaçlanabilir. Ayrıca metal oksitlerle oluşturulabilecek kompozit yapılarla daha üstün özelliklere sahip elektrotlar üretilebilir.

KAYNAKÇA

[1] P.E. Brockway, A. Owen, L.I. Brand-Correa, L. Hardt, Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources, Nat Energy 4 (2019) 612–621. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0425-z.

[2] M.B. Arvas, M. Gençten, Y. Sahin, A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene, Int J Energy Res 44 (2020) 1624–1635. https://doi.org/10.1002/er.4973.

[3] K.J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, J Mater Chem A Mater 3 (2015) 16913–16933. https://doi.org/10.1039/C5TA02613J.

[4] M. Mohr, J.F. Peters, M. Baumann, M. Weil, Toward a cell-chemistry specific life cycle assessment of lithium-ion battery recycling processes, J Ind Ecol 24 (2020) 1310–1322. https://doi.org/10.1111/jiec.13021.

[5] Natasha, C. Dumat, M. Shahid, S. Khalid, B. Murtaza, Lead Pollution and Human Exposure: Forewarned is Forearmed, and the Question Now Becomes How to Respond to the Threat!, in: 2020: pp. 33–65. https://doi.org/10.1007/978-3-030-21638-2_3.

[6] K.J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, J Mater Chem A Mater 3 (2015) 16913–16933. https://doi.org/10.1039/C5TA02613J.

[7] P. Forouzandeh, S.C. Pillai, Two-dimensional (2D) electrode materials for supercapacitors, Mater Today Proc 41 (2021) 498–505. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.233.

[8] O. Gorduk, S. Gorduk, M. Gencten, M. Sahin, Y. Sahin, One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their

supercapacitor applications, Int J Energy Res 44 (2020) 9093–9111. https://doi.org/10.1002/er.5634.

[9] Y. Tao, T. Huang, C. Ding, F. Yu, D. Tan, F. Wang, Q. Xie, S. Yao, Few-layer phosphorene: An emerging electrode material for electrochemical energy storage, Appl Mater Today 15 (2019) 18–33. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.12.008.

[10] P. Sharma, T.S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, Energy Convers Manag 51 (2010) 2901–2912. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031.

[11] Y. Zhao, M. Dai, D. Zhao, L. Xiao, X. Wu, F. Liu, Asymmetric pseudo-capacitors based on dendrite-like MnO_2 nanostructures, CrystEngComm 21 (2019) 3349–3355. https://doi.org/10.1039/C9CE00423H.

[12] Y. Sui, J. Zhou, X. Wang, L. Wu, S. Zhong, Y. Li, Recent advances in black-phosphorus-based materials for electrochemical energy storage, Materials Today 42 (2021) 117–136. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.005.

[13] R. Dubey, V. Guruviah, Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage, Ionics (Kiel) 25 (2019) 1419–1445. https://doi.org/10.1007/s11581-019-02874-0.

[14] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen, L. Chen, Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials, Nano Energy 36 (2017) 268–285. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.040.

[15] B. Ok, M. Gencten, M.B. Arvas, Y. Sahin, Preparation of Copper Doped Conducting Polymers and Their Supercapacitor Applications, ECS Journal of Solid State Science and Technology 11 (2022) 033004. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac57f5.

[16] Z.S. Iro, C. Subramani, S.S. Dash, A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor, Int J Electrochem Sci 11 (2016) 10628–10643. https://doi.org/10.20964/2016.12.50.

[17] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers

method, Mater Chem Phys 153 (2015) 209–220. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005.

[18] Ö. Açışlı, Doum Palm Meyve Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, European Journal of Science and Technology (2019) 544–551. https://doi.org/10.31590/ejosat.574830.

[19] P. SIMON, Y. GOGOTSI, Materials for electrochemical capacitors, in: Nanoscience and Technology, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009: pp. 320–329. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0033.

[20] M. Sajjad, R. Sarwar, T. Ali, L. Khan, S.U. Mahmood, Cosmetic uses of activated charcoal, Int J Community Med Public Health 8 (2021) 4572. https://doi.org/10.18203/2394-6040.ijcmph20213569.

[21] F. Musharavati, A. Khoshnevisan, S.M. Alirahmi, P. Ahmadi, S. Khanmohammadi, Multi-objective optimization of a biomass gasification to generate electricity and desalinated water using Grey Wolf Optimizer and artificial neural network, Chemosphere 287 (2022) 131980. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131980.

[22] A. Chandra, Supercapacitors: An Alternate Technology for Energy Storage, Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences 82 (2012) 79–90. https://doi.org/10.1007/s40010-012-0009-9.

[23] N.S. Lewis, G. Crabtree, A.J. Nozik, M.R. Wasielewski, P. Alivisatos, H. Kung, J. Tsao, E. Chandler, W. Walukiewicz, M. Spitler, R. Ellingson, R. Overend, J. Mazer, M. Gress, J. Horwitz, C. Ashton, B. Herndon, L. Shapard, R.M. Nault, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005, 2005. https://doi.org/10.2172/899136.

[24] X. Luo, J. Xia, Y. Liu, Extraction of dynamic operation strategy for standalone solar-based multi-energy systems: A method based on decision tree algorithm, Sustain Cities Soc 70 (2021) 102917. https://doi.org/10.1016/j.scs.2021.102917.

[25] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z.X. Shen, Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods,

and Rational Materials Design, Advanced Science 5 (2018). https://doi.org/10.1002/advs.201700322.

[26] Y. Jia, B. Liu, Z. Hong, S. Yin, D.P. Finegan, J. Xu, Safety issues of defective lithium-ion batteries: identification and risk evaluation, J Mater Chem A Mater 8 (2020) 12472–12484. https://doi.org/10.1039/D0TA04171H.

[27] P. Xiong, Y. Dang, T. Yao, Z. Wang, Optimal modeling and forecasting of the energy consumption and production in China, Energy 77 (2014) 623–634. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.056.

[28] E.M. Gabr, S.M. Mohamed, Energy management model to minimize fuel consumption and control harmful gas emissions, International Journal of Energy and Water Resources 4 (2020) 453–463. https://doi.org/10.1007/s42108-020-00085-2.

[29] M.F. Demirbas, Progress of Fossil Fuel Science, Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy 2 (2007) 243–257. https://doi.org/10.1080/15567240500402909.

[30] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, Review of fossil fuels and future energy technologies, Futures 69 (2015) 31–49. https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003.

[31] A. Zahedi, Australian renewable energy progress, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 2208–2213. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.026.

[32] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology, Renewable and Sustainable Energy Reviews 39 (2014) 748–764. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113.

[33] World Economic Forum (WEF), Top 10 Emerging Technologies 2019, World Econ. Forum Annu. Meet (2019).

[34] S.-Y. Pan, M. Gao, K.J. Shah, J. Zheng, S.-L. Pei, P.-C. Chiang, Establishment of enhanced geothermal energy utilization plans: Barriers and strategies, Renew Energy 132 (2019) 19–32. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.126.

[35] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, Renewable energy and climate change, Renewable and Sustainable Energy Reviews 158 (2022) 112111. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111.

[36] S. Koohi-Fayegh, M.A. Rosen, A review of energy storage types, applications and recent developments, J Energy Storage 27 (2020) 101047. https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047.

[37] M.A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E.T. Sayed, A. Olabi, Environmental aspects of fuel cells: A review, Science of The Total Environment 752 (2021) 141803. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803.

[38] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, Chem Soc Rev 44 (2015) 7484–7539. https://doi.org/10.1039/C5CS00303B.

[39] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E.E. Kwon, Recent advancements in supercapacitor technology, Nano Energy 52 (2018) 441–473. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013.

[40] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, Electrochim Acta 45 (2000) 2483–2498. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6.

[41] M.B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, Y. Sahin, Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, J Energy Storage 35 (2021) 102328. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102328.

[42] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Mastragostino, F. Soavi, J.F. Sarrau, P. Lailler, M. Conte, E. Rossi, S. Saguatti, Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors, J Electrochem Soc 150 (2003) A645. https://doi.org/10.1149/1.1566411.

[43] T. Liu, J. Lu, Y. Lu, Continuous Investment Model of E-Commerce, IBusiness 03 (2011) 262–265. https://doi.org/10.4236/ib.2011.33034.

[44] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, Sci Rep 7 (2017) 12437. https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6.

[45] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Mastragostino, F. Soavi, J.F. Sarrau, P. Lailler, M. Conte, E. Rossi, S. Saguatti, Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors, J Electrochem Soc 150 (2003) A645. https://doi.org/10.1149/1.1566411.

[46] A. Chandra, Supercapacitors: An Alternate Technology for Energy Storage, Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences 82 (2012) 79–90. https://doi.org/10.1007/s40010-012-0009-9.

[47] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, Int J Hydrogen Energy 34 (2009) 4889–4899. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005.

[48] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu, Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects, Advanced Science 4 (2017). https://doi.org/10.1002/advs.201600539.

[49] G.G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell, J Electrochem Soc 148 (2001) A930. https://doi.org/10.1149/1.1383553.

[50] T.Q. Trung, N. Lee, Flexible and Stretchable Physical Sensor Integrated Platforms for Wearable Human-Activity Monitoringand Personal Healthcare, Advanced Materials 28 (2016) 4338–4372. https://doi.org/10.1002/adma.201504244.

[51] D. Lasrado, S. Ahankari, K.K. Kar, Global Trends in Supercapacitors, in: 2021: pp. 329–365. https://doi.org/10.1007/978-3-030-68364-1_10.

[52] X. Zhang, Q. Zhang, X. Wang, C. Wang, Y. Chen, Z. Xie, Z. Zhou, An Extremely Simple Method for Protecting Lithium Anodes in Li-O_2 Batteries, Angewandte Chemie International Edition 57 (2018) 12814–12818. https://doi.org/10.1002/anie.201807985.

[53] Y. Wang, J. Xiao, T. Zhang, L. Ouyang, S. Yuan, Single-Step Preparation of Ultrasmall Iron Oxide-Embedded Carbon Nanotubes on Carbon Cloth with Excellent Superhydrophilicity and Enhanced Supercapacitor Performance, ACS Appl Mater Interfaces 13 (2021) 45670–45678. https://doi.org/10.1021/acsami.1c15337.

[54] M.B. Arvas, M. Gençten, Y. Sahin, A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene, Int J Energy Res 44 (2020) 1624–1635. https://doi.org/10.1002/er.4973.

[55] M.B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, Y. Sahin, Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, J Energy Storage 35 (2021) 102328. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102328.

[56] A.P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 177 (2001) 23–45. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00594-X.

[57] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, J.B. Parra, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure, Bioresour Technol 100 (2009) 1720–1726. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039.

[58] A. Burian, J.C. Dore, A.C. Hannon, V. Honkimaki, Complementary studies of structural characteristics for carbon materials with X-rays and neutrons, J Alloys Compd 401 (2005) 18–23. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.063.

[59] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du, B. Ren, Y. Xu, S. Wang, J. Miao, Z. Liu, A review of carbon materials for supercapacitors, Mater Des 221 (2022) 111017. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017.

[60] M.J. Yoo, H.B. Park, Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method, Carbon N Y 141 (2019) 515–522. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.009.

[61] L. Serrano-Luján, S. Víctor-Román, C. Toledo, O. Sanahuja-Parejo, A.E. Mansour, J. Abad, A. Amassian, A.M. Benito, W.K. Maser, A. Urbina, Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide, SN Appl Sci 1 (2019) 179. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0193-1.

[62] E.A. Kiseleva, M.A. Zhurilova, S.A. Kochanova, E.J. Shkolnikov, A.B. Tarasenko, O. V Zaitseva, O. V Uryupina, G. V Valyano, Influence of carbon conductive additives on electrochemical double-layer supercapacitor parameters, J Phys Conf Ser 946 (2018) 012030. https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012030.

[63] H. Krishnamoorthy, R. Ramyea, A. Maruthu, K. Kandasamy, M. Michalska, S.K. Kandasamy, Synthesis methods of carbonaceous materials from different bio-wastes as electrodes for supercapacitor and its electrochemistry - A review, Bioresour Technol Rep 19 (2022) 101187. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101187.

[64] S. Stock, N. Kostoglou, J. Selinger, S. Spirk, C. Tampaxis, G. Charalambopoulou, T. Steriotis, C. Rebholz, C. Mitterer, O. Paris, Coffee Waste-Derived Nanoporous Carbons for Hydrogen Storage, ACS Appl Energy Mater 5 (2022) 10915–10926. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01573.

[65] H. Yildirim Kalyon, M. Gencten, S. Gorduk, Y. Sahin, Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications, J Energy Storage 48 (2022) 103699. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103699.

[66] S. Álvarez, M.C. Blanco-López, A.J. Miranda-Ordieres, A.B. Fuertes, T.A. Centeno, Electrochemical capacitor performance of mesoporous carbons obtained by templating technique, Carbon N Y 43 (2005) 866–870. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.044.

[67] H. Krebs, H. Weitz, K.H. Worms, Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VIII. Die katalytische Darstellung des schwarzen Phosphors, Z Anorg Allg Chem 280 (1955) 119–133. https://doi.org/10.1002/zaac.19552800110.

[68] C.C. Mayorga-Martinez, Z. Sofer, D. Sedmidubský, J. Luxa, B. Kherzi, M. Pumera, Metallic impurities in black phosphorus nanoflakes prepared by different synthetic routes, Nanoscale 10 (2018) 1540–1546. https://doi.org/10.1039/C7NR05718K.

[69] O. Aydin, B. Birol, M. Gencten, Production of ZnS based supercapacitor electrode material from ferrochrome ash waste, Ionics (Kiel) 29 (2023) 3335–3352. https://doi.org/10.1007/s11581-023-05018-7.

[70] S. Li, P. Cheng, J. Luo, D. Zhou, W. Xu, J. Li, R. Li, D. Yuan, High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitor Based on CoAl-LDH and rGO Electrodes, Nanomicro Lett 9 (2017) 31. https://doi.org/10.1007/s40820-017-0134-8.

[71] Y. Barrios-Rodríguez, G.A. Collazos-Escobar, N. Gutiérrez-Guzmán, ATR-FTIR FOR CHARACTERIZING AND DIFFERENTIATING DRIED AND GROUND COFFEE CHERRY PULP OF DIFFERENT VARIETIES (Coffea Arabica L.), Engenharia Agrícola 41 (2021) 70–77. https://doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v41n1p70-77/2021.

[72] A.A.L. Sales, C.M.B.DEM. Barbosa, A.G. Câmara, E.E. Silva, L.G.T.C. Melo, J.G.A. Pacheco, J.A.P. da Costa, R. Santos-Oliveira, M.V.F. Lima, R.M. Santos, F.D. Menezes, Greener synthesis of functionalized graphene oxide for the adsorption of hydrogen sulfide present in natural gas, Carbon N Y 234 (2025) 119988. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.119988.

[73] L. Chai, Z. Hu, X. Wang, Y. Xu, L. Zhang, T. Li, Y. Hu, J. Qian, S. Huang, Stringing Bimetallic Metal–Organic Framework-Derived Cobalt Phosphide Composite for High-Efficiency Overall Water Splitting, Advanced Science 7 (2020). https://doi.org/10.1002/advs.201903195.

[74] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, Sci Rep 7 (2017) 12437. https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6.

[75] Z. Xie, W. Guan, F. Ji, Z. Song, Y. Zhao, Production of Biologically Activated Carbon from Orange Peel and Landfill Leachate Subsequent

Treatment Technology, J Chem 2014 (2014) 1–9. https://doi.org/10.1155/2014/491912.

[76] Y. Bourlier, M. Bouttemy, O. Patard, P. Gamarra, S. Piotrowicz, J. Vigneron, R. Aubry, S. Delage, A. Etcheberry, Investigation of InAlN Layers Surface Reactivity after Thermal Annealings: A Complete XPS Study for HEMT, ECS Journal of Solid State Science and Technology 7 (2018) P329–P338. https://doi.org/10.1149/2.0181806jss.

[77] A.V. Ramya, R. Thomas, M. Balachandran, Mesoporous onion-like carbon nanostructures from natural oil for high-performance supercapacitor and electrochemical sensing applications: Insights into the post-synthesis sonochemical treatment on the electrochemical performance, Ultrason Sonochem 79 (2021) 105767. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105767.

[78] L.Q. Wu, Y.C. Li, S.Q. Li, Z.Z. Li, G.D. Tang, W.H. Qi, L.C. Xue, X.S. Ge, L.L. Ding, Method for estimating ionicities of oxides using O1s photoelectron spectra, AIP Adv 5 (2015). https://doi.org/10.1063/1.4931996.

[79] I. Moulefera, F.J. García-Mateos, A. Benyoucef, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Effect of Co-solution of Carbon Precursor and Activating Agent on the Textural Properties of Highly Porous Activated Carbon Obtained by Chemical Activation of Lignin With H3PO4, Front Mater 7 (2020). https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00153.

[80] S. Devesa, G. Santos, D. Cavaleiro, M. Lopes, A.S. Ramos, S. Carvalho, A comprehensive investigation of boric acid-free electrodeposition of Ni-P alloy on steel, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 705 (2025) 135678. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135678.

[81] K.B. Dönmez, M. Gençten, Y. Şahin, A performance comparison of protective silicate-coated lead and non-coated lead electrodes in various kind electrolytes of gel valve-regulated lead-acid battery, Ionics (Kiel) 24 (2018) 3655–3664. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2551-1.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Ümit ÇEVİK, Ozan AYDIN, İrem Cemre TÜRÜ, Koray Bahadır DÖNMEZ, Burak BİROL, Metin GENÇTEN, "Filtre Kahve Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Fonksiyonelleştirilmesi ve Karakterizasyonu", Türkiye, 4. Ulusal Karbon Konferansı, 28-29 Mart 2024