



**BİYOKÜTLEDEN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE
SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROD
ÜRETİMİ**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Hasan DURMAZ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Hamza ŞİMŞİR**

**BİYOKÜTLEDEN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE
SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROD ÜRETİMİ**

Hasan DURMAZ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Hamza ŞİMŞİR**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2024**

Hasan DURMAZ tarafından hazırlanan “BİYOKÜTLEDEN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROD ÜRETİMİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Hamza ŞİMŞİR
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 06/06/2024

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Şeyma DOMBAYCIOĞLU (SAÜ)
Üye : Doç. Dr. Safa POLAT (KBÜ)
Üye : Doç. Dr. Hamza ŞİMŞİR (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Hasan DURMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLEDEN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROD ÜRETİMİ

Hasan DURMAZ

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Hamza ŞİMŞİR

Haziran 2024, 59 Sayfa

Bu çalışmanın temel amacı, turunçgil kabuklarından (greyfurt, limon, mandalina ve portakal) hidrotermal karbonizasyon ile sürdürülebilir hidroçar karbon malzeme üretmek, elde edilen hidroçarların enerjiyi çok hızlı bir şekilde depolayabilen ve aktarabilen süperkapasitörlerde elektrod olarak kullanmak ve performanslarını incelemektir.

Çalışmada, kurutulup toz haline getirilen turunçgil kabuklarının 220 °C’de ve 24 saat sonunda hidrotermal karbonizasyon ile hidroçara dönüşümü sağlandı. Hidroçarların, sülfirik asit ve potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyonu, ardından 700 °C’de, argon atmosferinde ve 2 saat süresince kalsinasyonları gerçekleştirildi. Tüm karbonların yapıları elementel, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edildi. Bu karbonlardan hazırlanan elektrodların elektrokimyasal ve kapasitans performansları çevrim voltametri ve galvanostatik

şarj-deşarj analizleri ile incelendi. Elektrodların 0,5 ve 1,0 A akım hızlarında ortalama 45 mF/cm² kapasitans değerlerine sahip olduğu söylenebilir. En yüksek kapasitans değerinin ise mandalina kabuğunun baz aktivasyonu ve kalsinasyonu ile 65,1 mF/cm² olduğu hesaplandı.

Anahtar Sözcükler: Hidrotermal karbonizasyon, hidroçar, turunçgil kabuğu, süperkapasitör.

Bilim Kodu: 91514

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ELECTRODE PRODUCTION FOR SUPERCAPACITORS FROM BIOMASS BY HYDROTHERMAL METHOD

Hasan DURMAZ

Karabuk University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Hamza ŞİMŞİR

June 2024, 59 pages

The main purpose of this study is to produce sustainable hydrochar carbon material from citrus peels (grapefruit, lemon, mandarin and orange) by hydrothermal carbonization, to use the obtained hydrochars as electrodes in supercapacitors that can store and transfer energy very quickly, and to examine their performance.

In the study, dried and powdered citrus peels were transformed into hydrochar by hydrothermal carbonization at 220 °C and after 24 hours. Chemical activation of the hydrochars was carried out with sulfuric acid and potassium hydroxide, followed by calcination at 700 °C in argon atmosphere for 2 hours. The structures of all carbons were characterized by elemental, FTIR and SEM analyses. The electrochemical and capacitance performances of the electrodes prepared from these carbons were examined by cycle voltammetry and galvanostatic charge-discharge analyses. It can be said that the electrodes have an average capacitance value of 45 mF/cm² at 0.5

and 1.0 A current rates. The highest capacitance value was calculated as 65.1 mF/cm² via base activation and calcination of mandarin peel.

Key Words: Hydrothermal carbonization, hydrochar, citrus peel, supercapacitor.

Science Code: 91514

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Hamza ŞİMŞİR'e,

Hayatımın her döneminde maddi manevi yanımda olan, eğitim hayatım boyunca desteklerini, sevgilerini her zaman hissettiğim aileme,

Çalıőmalarımın büyük kısmını gerçekleőtirdiğim Demir elik Enstitüsünde görevli tüm çalıőanlara,

Çalıőmama gönüllü olarak katılan tüm saygıdeğer danıőanlarıma, sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalıőmasını KBÜBAP-23-YL-039 nolu proje kapsamında destekleyen Karabük Üniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüęüne teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
SÜPERKAPASİTÖR.....	3
2.1. SÜPERKAPASİTÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI	4
2.1.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)	5
2.1.1.1. EDLC Çalışma Prensibi.....	7
2.1.2. Psödokapasitör.....	8
2.1.3. Hibrit Kapasitör	9
2.2. SÜPERKAPASİTÖRLERİN TEMELİ.....	9
2.3. SÜPERKAPASİTÖR YAPISI	10
BÖLÜM 3	12
HİDROTERMAL KARBON.....	12
3.1. HTK'YI ETKİLEYEN PARAMETRELER	15
3.2. BİYOKÜTLEDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON İLE AKTİF KARBON ELDESİ	16
3.3. HİDROKARBONLARIN ASİT VE BAZ AKTİVASYONLARI	16
3.3.1. Biyokütlelere Uygulanan Asit ve Baz Aktivasyonu Örnekleri	18

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 4	22
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
BÖLÜM 5	29
HİDROÇARLARIN KARAKTERİZASYONU	29
5.1. ELEMENTEL ANALİZ.....	29
5.2. SEM ANALİZİ.....	31
5.3. FTIR ANALİZİ	35
5.4. ÇEVİRİM VOLTAMETRİSİ (CV).....	39
5.5. GALVANOSTATİK ŞARJ-DEŞARJ.....	42
5.7. SPESİFİK KAPASİTANS	48
BÖLÜM 6	52
SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Çeşitli enerji depolama ve dönüştürme cihazları için ragone grafiğinin taslağı [4].	4
Şekil 2.2. Süperkapasitör şeması.	5
Şekil 2.3. Farklı tip süperkapasitörlerin şematik iç yapısı [6].	5
Şekil 2.4. Şarjlı bir süperkapasitörün şeması: (1 ve 2)-akım toplayıcı; (3 ve 4)-elektrodlar; (5)-Ayrıcı; (6)-elektrolit; (7)- elektrodun üzerindeki gözenekler; (8)-Pozitif yük; (9)-Negatif iyon; (10)-Negatif yük(elektronlar); (11)-Pozitif iyon [13].	7
Şekil 3.1. Hidroçarın eldesi ve uygulamaları [30].	13
Şekil 3.2. Biyokütlenin hidrotermal dönüşüm prosesi [32].	14
Şekil 3.3. Gözenekli karbonun KOH aktivasyonu ile elde edilmişindeki adımlar [24].	17
Şekil 4.1. Kabukların havan ile toz haline getirilmesi.	22
Şekil 4.2. (a) Paslanmaz çelikten üretilen otoklavlar ve teflon kap, b) Isıl işlem fırını.	23
Şekil 4.3. HTK işlemi uygulanan karbonların saf su ile süzülmesi.	24
Şekil 4.4. Hidroçarların aktivasyon işlemi için karıştırılması işlemi.	25
Şekil 4.5. Numunelerin kalsinasyon işlemi için krozelere yerleştirilmesi.	26
Şekil 4.6. Kalsinasyonun gerçekleştirildiği ısıl işlem fırını.	26
Şekil 4.7. Elektrod sıvısı emdirilmiş nikel köpükler.	27
Şekil 4.8. Üç elektrodlu elektrokimyasal analiz.	28
Şekil 5.1. Hidrotermal karbonizasyon, kalsinasyon, asit ve baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası turunçgil kabuklarından elde edilen hidroçarların Van Krevelen diyagramı.	31
Şekil 5.2. Farklı turunçgil kabuklarının 220°C'de 24 saat süren hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	32
Şekil 5.3. Hidroçarların 700°C'de kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	33
Şekil 5.4. Asit(H ₂ SO ₄) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	34

Şekil 5.5. Baz(KOH) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	35
Şekil 5.6. Turunçgil kabuklarından elde edilen hidroçarların FTIR spektrumu a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	36
Şekil 5.7. Hidroçarların 700°C’de kalsinasyon işlemi sonrası FTIR spektrumu a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	37
Şekil 5.8. Asit(H ₂ SO ₄) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası FTIR spektrumu a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	38
Şekil 5.9. Baz(KOH) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası FTIR spektrumları a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.	39
Şekil 5.10. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 70 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri diyagramı.	40
Şekil 5.11. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 70 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri diyagramı... ..	41
Şekil 5.12. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 70 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri diyagramı... ..	42
Şekil 5.13. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 mA akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.	43
Şekil 5.14. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 1.00 mA akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.	44
Şekil 5.15. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.	45
Şekil 5.16. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 1.00 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.	46
Şekil 5.17. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.	47
Şekil 5.18. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 1.00 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.	48
Şekil 5.19. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 ve 1.00 A akımdaki özgül kapasitans değerleri.	49
Şekil 5.20. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 ve 1.00 A akımdaki spesifik kapasitans değerleri.	50
Şekil 5.21. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyondan sonra 0,50 ve 1,00 A akımda hidroçarların spesifik kapasitans değerleri.	51

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 5.1. Turunçgil kabukları ve hidroçarların elementel analizleri.....	30
---	----

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Tüklenen ve çevreyi kirleten enerji kaynakları, ekonominin gelişimini kısıtlayan önemli bir faktör haline gelmektedir. Bununla birlikte, geçmişten günümüze kadar ki enerji tüketimi çoğunlukla yeri dolmayacak olan fosil yakıtlara bağlıydı. Hızla gelişen teknolojiyle birlikte enerji ihtiyacı da giderek artmakta. Bu sebeple, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan eğilim enerji talebini karşılamak için artış göstermekte. Yenilenebilir bir enerji kaynağı sağlamak için, araştırmacılar rüzgâr, güneş ve dalga gelgitleri gibi temiz ve yenilenebilir enerji geliştirmeye çaba sarf etmektedir. Kazanılan bu enerjinin depolanması da önemli bir sorun haline geldi. Bu kaynakların enerji depolama kullanımında çoğunlukla verimli olmadığı sorunu çözülmelidir. Taşınabilir ve minyatür elektronik ekipmanların artmasının yanında, verimli elektrik enerjisi depolama malzemeleri ve teknolojisinin gelişmesi gerekmektedir. Enerji depolama sistemleri çok farklı alanların bir arada kullanılmasına olanak vermesiyle birlikte gelişime açık olan yenilikçi bir konudur. Elektrokimya, yüzey kimyası ve parçacık teknolojileri gibi disiplinleri içermektedir. Bugüne kadar, çeşitli enerji depolama cihazları arasında lityum iyon piller (LİP'ler), yüksek gravimetrik enerji yoğunlukları nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir, fakat yavaş enerji boşaltımından mustarıptır. Lityum kaynaklarının sınırlı olması ve üretim maliyetlerinin yüksek olması dezavantajlı yönleridir. Bununla birlikte, tükenmekte olan lityum elementinin çevreye olan zararı da oldukça fazladır. Sonuç olarak, enerji depolama pazarı için farklı uygulanabilir cihazlar geliştirilebilir. Bu konuda, süper kapasitörler (SC'ler), hızlı şarj/deşarj oranları, uzun çevrim ömürleri ve LİP'lerden daha yüksek ve daha düşük sıcaklık koşullarına uyumlu olmaları nedeniyle daha fazla ilgi gördü. Bu ilginin asıl sebebi ise, elektrikli araçların artan gelişimiyle birlikte, süper kapasitörlerin potansiyel elektrokimyasal kapasitörler haline gelmiş olmasıdır. Prensip olarak

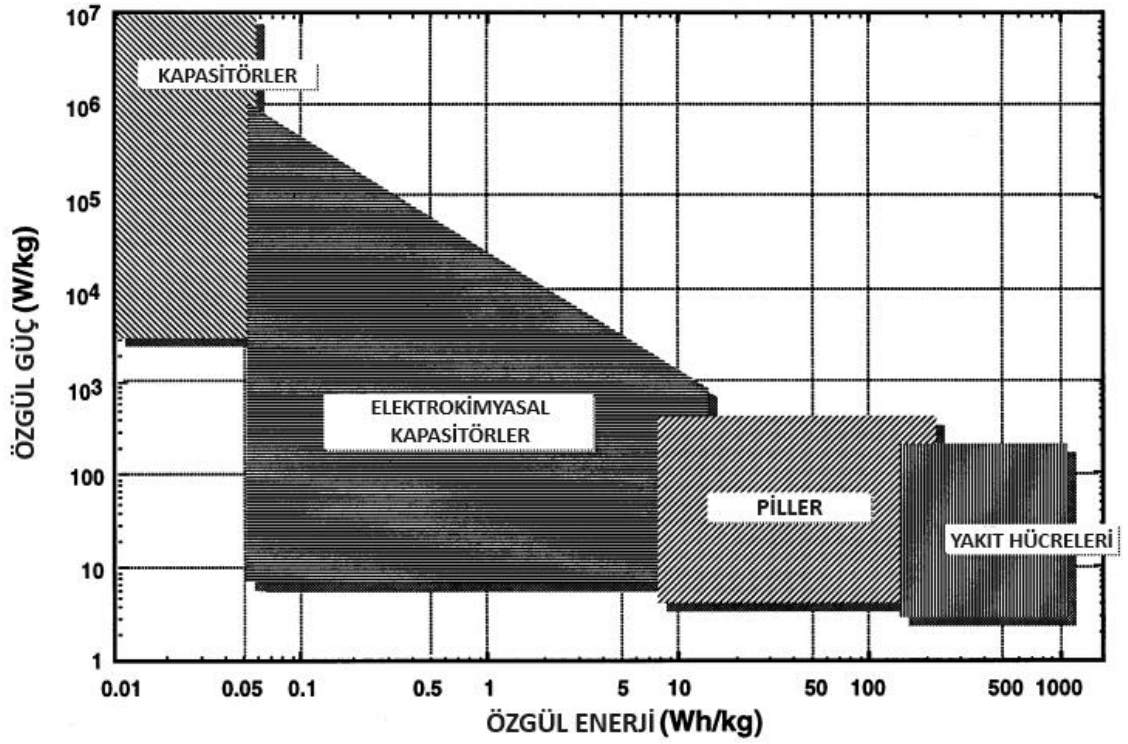
SC'ler, ihtiyaç halinde yüksek enerji depolama ve boşaltımı sağlayabilecek duruma gelme yolunda emin adımlarla ilerlemekte. Bununla birlikte, düşük enerji yoğunluğu, SC'lerde yaygın olarak bilinen zayıf bir özelliktir. Bu yoğunluğu artırmak için ucuz karbon elektrod malzemelere odaklanılabilir. Doğal biyokütleden karbon malzemeler elde edilerek bu ihtiyaç giderilebilir. Yenilenebilir, ekonomik ve evre dostu olması da dikkat çekmektedir [1,2].

BÖLÜM 2

SÜPERKAPASİTÖR

Süperkapasitörler, ultrakapasitörler ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), enerjinin hızlı bir şekilde depolanması ve serbest bırakılması için ideal olan elektrokimyasal enerji depolama cihazları arasında yaygın olarak kullanılanlardır. Yüksek güç kapasitesi sayesinde süperkapasitörler, bataryalar ve geleneksel kapasitörlerin yanında verimli bir konuma sahiptirler. (Şekil 2.1 ve Tablo 1).

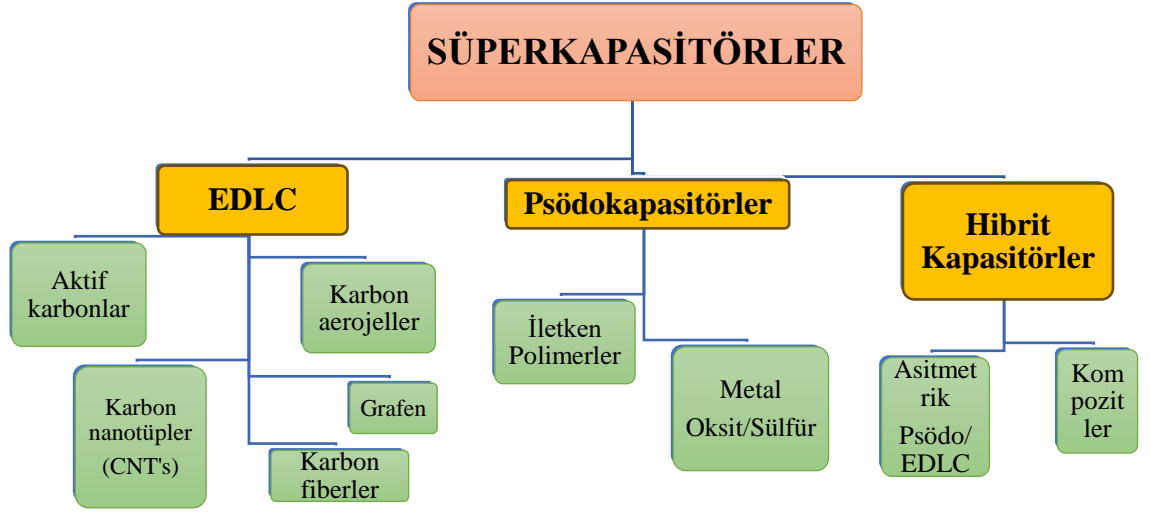
Süperkapasitörler kullanışlıdır çünkü bataryalar ve yakıt hücreleri gibi diğer güç kaynaklarının eksikliklerini tamamlarlar. Yüksek oranda tersinir şarj depolama yapabilmeleri nedeniyle, daha uzun çevrim ömürlerine sahiptir ve 1 kW kg^{-1} 'i aşan güç yoğunluğundan dolayı hem hızla şarj edilebilir hem de boşaltılabilirler. Bu özellikler tüketici elektroniği, hibrit elektrikli araçlar ve endüstriyel güç yönetimi gibi geniş ve giderek büyüyen bir uygulama yelpazesi için süperkapasitörlerin uygulanması büyük ilgi uyandırdı [3].



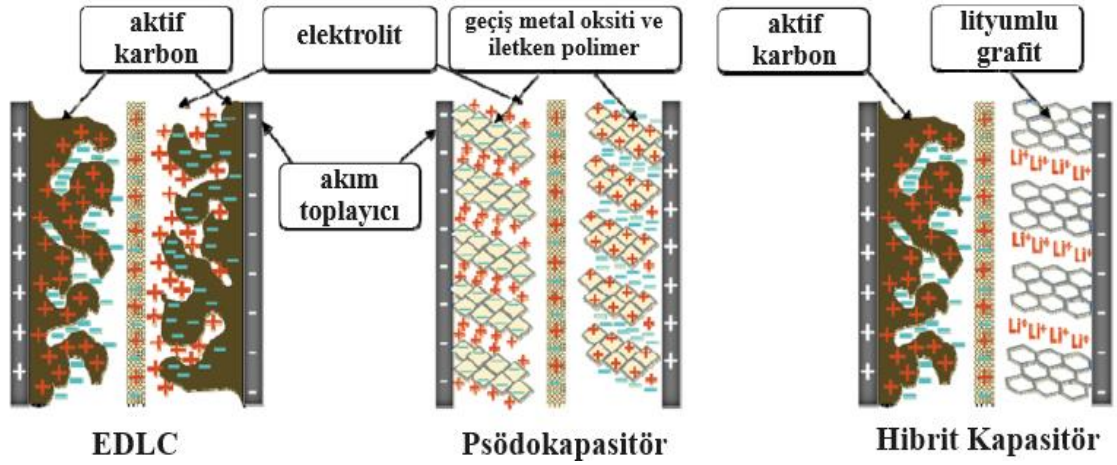
Şekil 2.1. Çeşitli enerji depolama ve dönüştürme cihazları için ragone grafiğinin taslağı [4].

2.1. SÜPERKAPASİTÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI

SC'ler için enerji depolama mekanizması üç tür kapasitif davranış kullanılarak açıklanabilir: (1) elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC) elektrod arayüzünde biriken saf elektrik yükünü kullanır, (2) psödokapasitans hızlı ve tersine çevrilebilir yüzey redoks işlemlerinden gelişir ve (3) hibrit kapasitörler her iki mekanizmadan da yararlanır [5].



Şekil 2.2. Süperkapasitör şeması.



Şekil 2.3. Farklı tip süperkapasitörlerin şematik iç yapısı [6].

2.1.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)

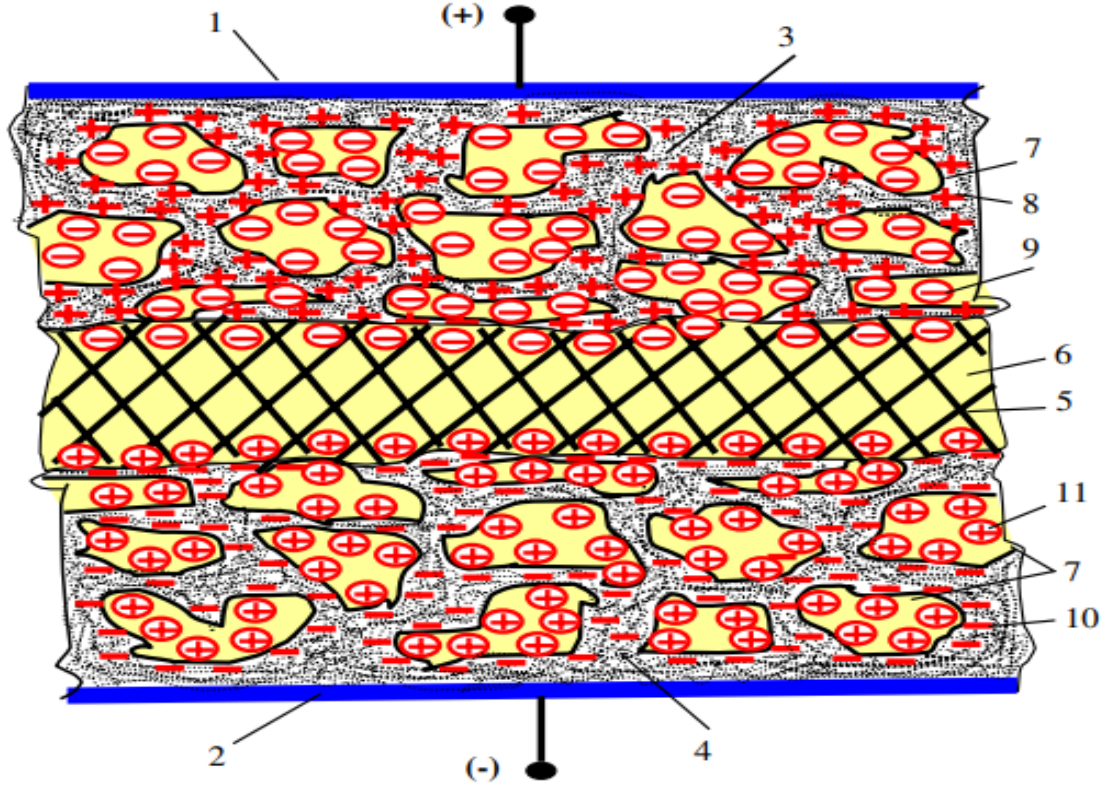
Çift katmanlı kapasitans, kapasitör elektrodlarının ara yüzeyinde elektrostatik olarak depolanan yüzey enerjisinin potansiyeline bağlı olmasından kaynaklanır. Bu tip süper kapasitörlerde elektron alışverişi ve redoks reaksiyonu yoktur, enerji non-faradik olarak depolanır. Yüksek bir kapasite elde etmek için etkili elektrodların geniş yüzeyi ve Helmholtz katman kalınlığıdır. EDLC süperkapasitörleri milyonlarca döngüde iyi

bir dayanıklılığa ve çevrilebilirliğe sahip olmasını sağlar. EDLC için geniş spesifik yüzey alanının avantajlı olduğu aktif karbon elektrod malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Süperkapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da bilinen elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) [7], yüksek güç çıkışına sahip geleneksel kapasitörler ile yüksek enerji depolamaya sahip piller/yakıt hücreleri arasında bulunan, güç ve enerji yoğunluğu performanslı hızlı enerji depolama ve dağıtım cihazlarıdır. Telekomünikasyon cihazları, taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli hibrit araçlar gibi çeşitli uygulamalarda alternatif veya tamamlayıcı güç kaynağı olarak kullanılabilirler [8].

EDLC'ler yükleri elektrostatik kuvvet yoluyla aktif karbon gibi yüksek yüzey alanlı iletken malzemeler üzerinde biriktirdiğinden, yük depolama sürecinde faradaik reaksiyon söz konusu değildir, böylece süperkapasitörler genellikle şarj edilebilir pillerden daha yüksek güç kapasitesi ve çok daha yüksek şarj/deşarj döngüsü sergiler. Bununla birlikte, şimdiye kadar EDLC'lerin enerji yoğunluğu en düşük yoğunluklu pilin sadece onda biri kadardır [9,10] ve bu nedenle günümüzdeki EDLC araştırmalarının çoğu, güç kapasitesinden minimum kayıpla enerji yoğunluğunu artırmakla ilgilidir [11,12].

2.1.1.1. EDLC Çalışma Prensibi



Şekil 2.4. Şarjlı bir süperkapasitörün şeması: (1 ve 2)-akım toplayıcı; (3 ve 4)-elektrodlar; (5)-Ayırıcı; (6)-elektrolit; (7)- elektrodun üzerindeki gözenekler; (8)-Pozitif yük; (9)-Negatif iyon; (10)-Negatif yük(elektronlar); (11)-Pozitif iyon [13].

EDLC'ler olarak süperkapasitörler, geleneksel elektrolitik kapasitörlerde de mevcut olan çift elektrik yükü katmanı etkisine dayanmaktadır fakat süperkapasitörlerin elektroduları daha fazla yüzey alanına sahip olduğu gibi çok ince yalıtkanlar sayesinde elektrodular arası mesafe daha az olmaktadır. Bunun anlamı süperkapasitörlerin, geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji ve kapasitans bulundurduğu anlamına gelmektedir [14]. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, akım toplayıcı olarak adlandırılan metalik alt tabakalar (1, 2) üzerinde, gözenekli malzeme elektroduları (3, 4) bulunur, böylece aralarındaki elektrik teması bir ayırıcı katman (5) tarafından önlenir. Gözenekli ayırma katmanı (5) ve gözenekli elektrik iletken elektrodulardan gözeneklere (7) sıvı elektrolit ile emdirilir. İki elektrod arasında ön gerilim uygulandığında, bir elektrodun açıkta kalan gözenek yüzeyindeki pozitif yük (8) elektrolitten negatif iyonları (9) çeker ve diğer elektrodun açıkta kalan gözenek yüzeyindeki negatif yük

(10) gözeneklerde bulunan elektrolitten pozitif iyonları (11) çeker [13]. Depolama bakımından geleneksel kapasitörlerle çok benzerdiler fakat yük iletkenlerde değil, elektrolitik çözelti ile iletkenin yüzeyi arasında bulunan arayüzeyde birikmekte. Basit bir yol ile anlatmak gerekirse, güç kaynağı ile bağlantı oluşturulduğunda, negatif ve pozitif elektrolit yükleri, süperkapasitörün şarj olması amacıyla elektrodların yüzeyine tutunur ve deşarj anında geri salınırlar [14].

EDLC, oldukça genişletilmiş elektrod yüzey alanında (yüksek yüzey alanlı bir elektrod malzemesi içindeki çok sayıda gözenek tarafından oluşturulan) artan miktarda yük depolayabilir. Enerji depolama mekanizması doğası gereği hızlıdır çünkü basitçe iyonların elektrod yüzeylerine ve yüzeylerinden hareketini sağlar. Bataryalarda, heterojen yük transferi ve kimyasal faz değişiklikleri gibi ek adımlar, enerji depolama ve dağıtım sürecine nispeten yavaş adımlar ekler. Benzer nedenlerle, EDLC'ler tekrarlayan şarj-deşarj döngülerinde çok yüksek derecede tersinirlik sergilerler. 500.000'den fazla döngü ömrüne ulaşıldığı görüldü [15].

2.1.2. Psödokapasitör

İkinci kategori psödokapasitörleri veya faradaik süperkapasitörleri temsil etmektedir. Ortaya çıkan kapasitans genellikle büyük olsa da elektrostatik kaynaklı değildir (bu nedenle elektrostatik kapasitansın farklılaşmayı sağlamak için 'psödo' öneki kullanılır) [16]. Bu tür süper kapasitörler EDLC süperkapasitörlerinden çok daha az kullanılmakta. Çalışma prensibi olarak, kapasitörlerden ziyade pillere daha yakındırlar. Psödokapasitans, elektrod malzemelerinin elektron transferine aracılık ettiği ve redoks reaksiyonlarına girdiği bir durumdur. Psödokapasitans, faradaik reaksiyonların ortaya çıktığı elektrod yüzeylerinde ve enerjinin çift katman boyunca geçişini içeren reaksiyonlarda, pil şarjı veya deşarjına benzer şekilde ortaya çıkar, ancak kapasitans, kabul edilen enerji miktarı (Δq) ve potansiyel değişikliği (ΔV) olarak ifade edilebilen özel ilişki nedeniyle büyür, böylece $d(\Delta q)/d(\Delta V)$ veya dq/dV türevi kapasitans C' 'ye eşdeğerdir. Şarj ve deşarj sırasında bir redoks reaksiyonu (bileşiklerdeki bağlardan kaynaklanan) ve elektrolit ile elektrod arasında enerji transferi meydana gelir. Enerji "dielektrik" tabakada depolanmaz, ancak molekül bağlarının enerjisi ile temsil edilir. Bu sistemlerin dezavantajı prensibin kendisidir,

çünkü şarj ve deşarj sırasında elektrodlar elektrostatik depolama prensibine kıyasla daha hızlı gerilir ve bozulur. Süperkapasitörlerin iç direncinin artmasıyla bağlantılıdır. Psödokapasitörlerin her iki elektrodunda da rutenyum oksit (RuO_2) veya mangan dioksit (MnO_2) gibi psödokapasitif malzemeler kullanılmakta. Kararlılık ve çevrilebilirlik, daha düşük şarj verimliliği ve daha uzun zaman tepkisi (daha düşük deşarj oranı) ile EDLC süperkapasitörlere göre daha düşüktür [17,18].

2.1.3. Hibrit Kapasitör

Üçüncü ve son tip süperkapasitörler hibrit süperkapasitörler olarak adlandırılır. En yeni süper kapasitör türüdür. Bu en gelişmiş süper kapasitör, önceki süper kapasitör türleri olan EDLC ve psödokapasitörleri birleştirir. Ana avantajı, daha yüksek hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğu ile yüksek akım sağlama kabiliyetidir. Tipik olarak psödokapasitif elektrod malzemesinden yapılan negatif elektrodta meydana gelen faradaik reaksiyon nedeniyle, hibrit süperkapasitörler daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Pozitif elektrod tipik olarak elektrod yüzeyindeki çift katmanda elektrostatik enerji depolayan aktif karbondan yapılır. Pozitif elektrod tarafındaki yük taşıyıcıları ve elektrod yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde hibrit süper kapasitörler yüksek akımlar sağlayabilir. Hibrit süperkapasitörler, yapı ve çalışma açısından lityum-iyon pillere yakındır. Şekil 2.1'de süperkapasitörler diğer elektrokimyasal enerji kaynakları ile karşılaştırılmaktadır [19–23].

2.2. SÜPERKAPASİTÖRLERİN TEMELİ

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansının değerlendirilmesi için yaygın kullanılan testler Döngüsel Voltametre (CV), Galvanostatik şarj/deşarj (GCD), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) olup, kullanım amacı; spesifik kapasitans, gerilim penceresi, eşdeğer seri direnç (RES) değerlerini bulmaktır. GCD, potansiyele karşı zamanın bir grafiğidir ve süperkapasitör şarj ve deşarj hızı sabit bir akımda tekrarlar. Bu test, spesifik kapasitans (C), eşdeğer seri direnç (RES.) gibi parametreleri bulmak için çok amaçlı olarak düşünüldü.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

Burada 'I' sabit akım, 'Δt' belirtilen ΔV potansiyel değişimine karşılık gelen şarj/deşarj süresi ve 'm' elektrod malzemesinin kütlesidir. RES, GCD grafiğindendeşarj eğrisinin ilk aşamasındaki IR düşüşü ve Ohm yasasının uygulanması yoluyla hesaplanır. Aynı zamanda 'm' yerine 'cm²' birimi kullanılarak spesifik kapasitans değeri hesap edilebilmektedir.

$$R_{ES} = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

EIS ölçümlerinde, geniş bir frekans aralığında düşük genliğe sahip alternatif voltaj uygulanır. Elde edilen veriler, faz açısı ve frekans arasındaki Bode grafiği ve karmaşık empedansın gerçek ve hayali kısımları arasındaki Nyquist grafiği ile grafiksel olarak temsil edilir [24].

2.3. SÜPERKAPASİTÖR YAPISI

Süperkapasitörler, bir elektrolit içerisine daldırılmış iki elektrod ve elektrodlar arasında bulunan iyon geçirebilen bir ayırıcıyla birlikte bataryaya çok benzer şekilde tasarlanır. Böyle bir cihazda, her elektrod-elektrolit arayüzü bir kapasitörü temsil eder, böylece tüm hücre seri olarak iki kapasitör olarak düşünülebilir [3]. Hücrenin toplam kapasitansı (C_T) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$1/C_T = 1/C_p + 1/C_n \quad (1)$$

Burada C_p ve C_n sırasıyla üç elektrodlu bir düzeneğe dayalı olarak pozitif ve negatif elektronların kapasitansıdır. Eğer iki elektrod aynı ise (C_p = C_n), ilgili süperkapasitöre simetrik süperkapasitör denir ve toplam C_T kapasitansı her ikisinin kapasitansının yarısı olacaktır. Diğer durumda ise pozitif ve negatif olarak farklı elektronların bulunduğu elektrodlarda farklı malzemeler kullanılır ve bunlara asimetrik

süperkapasitör denir. Bu tasarıma sahip kapasitörlerde C_T , C_p ve C_n arasındaki oran daha küçük değerlere sahip olacaktır.

Enerji ve güç yoğunlukları, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için iki önemli parametredir. Bir süperkapasitörün maksimum enerjisi (E , Wh kg⁻¹ cinsinden) ve güç yoğunlukları (P , W kg⁻¹ cinsinden), sırasıyla Denklemler (2) ve (3) kullanılarak elde edilebilir:

$$E = CV^2 / 2 \quad (2)$$

$$P = V^2 / 4R \quad (3)$$

Burada C_T , hücrenin toplam kapasitansıdır (F cinsinden); V (V cinsinden), elektrolitin termodinamik kararlılığı (kararlılık penceresi) tarafından belirlenen ve elektrod malzemelerine bağlı olan hücrenin çalışma voltajıdır ve R , elektriksel olarak etkin malzemelerin içsel direnci, bu malzemeler ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci, elektrod malzemelerindeki ve ayırıcıdaki iyonların difüzyon direnci ve elektrolitlerin iyonik direncinden oluşan eşdeğer seri dirençtir (ESR, Ω cinsinden). Bu nedenle, bir süper kapasitörde mükemmel performans elde etmek için, aynı anda yüksek SC, geniş çalışma hücresi voltajı ve minimum ESR'ye sahip olması kritik öneme sahiptir [25].

BÖLÜM 3

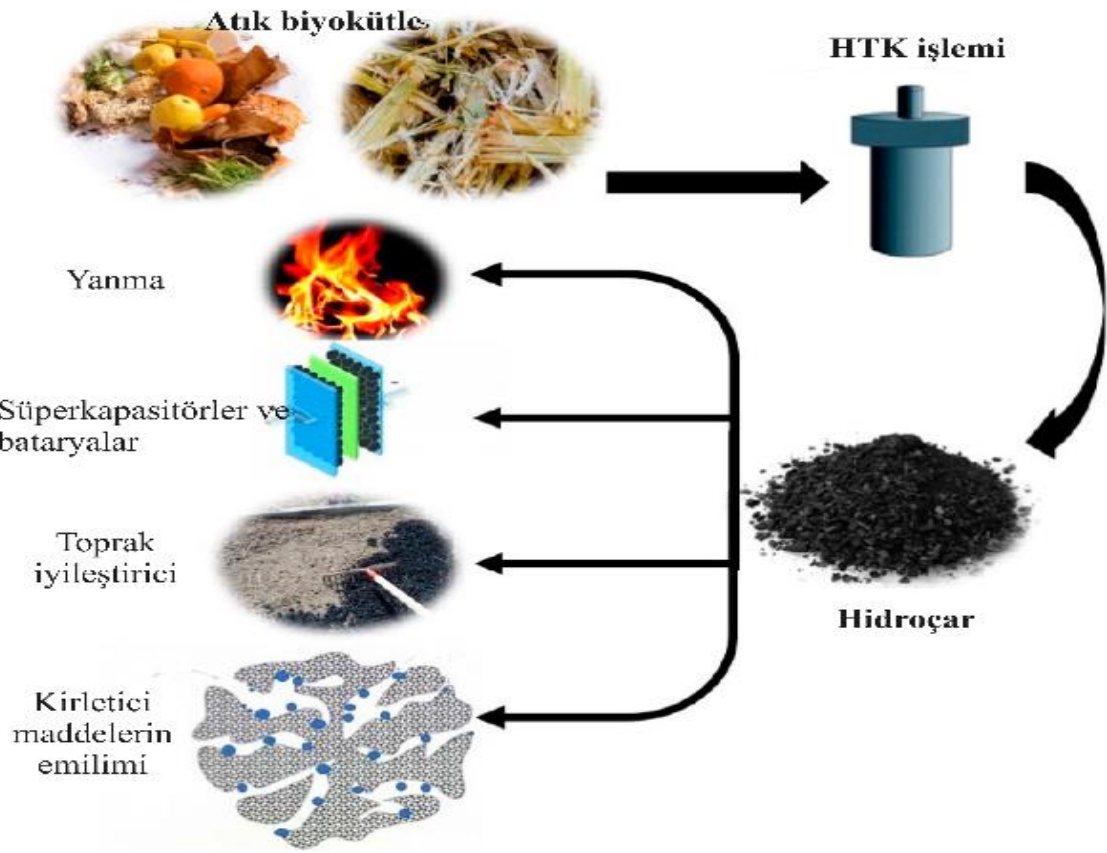
HİDROTERMAL KARBON

Biyokütle doğal olarak kömür veya turbaya dönüşür ancak bu süreç yüzlerce (turba) ya da milyonlarca (antrasit) yıl sürebilir. Muhtemelen, yüksek basınç ve sıcaklıktaki jeotermal koşullar altında işlenen ıslak biyokütle kömüre dönüşür. Son yüzyılda araştırmacılar kömürün doğal oluşumunun biyolojik bir süreçten değil de kimyasal bir süreç olduğundan şüphelenmeye başladılar. Bergius, Berl, Schmidt, Leibniz ve Van Krevelen gibi bilim insanları laboratuvarlarında doğal kömür oluşum sürecini taklit etmeye çalışmış ve bu yapay kömürleşme sürecine hidrotermal karbonizasyon (HTK) adını verdiler [26].

Bu proses için gereken enerji, piroliz ve gazlaştırma gibi benzer proseslere kıyasla daha düşüktür. HTK prosesi, Bergius tarafından selülozdan sentetik kömür elde etme girişiminde bulunulduğunda ortaya çıktı. Yirmi yıl sonra Berl ve Schmidt doğal kömürleşme sürecini simüle etmek için farklı biyokütle kaynakları kullandı. Glikoz, sukroz, nişasta, selüloz, ksilan, lignin ve furfural gibi organik atık bileşenleri, HTK işlemi ile yüksek karbon ve enerji içeriğine sahip hidroçara(biyokömür) dönüştürülebilir [27].

Bu dönüştürme işlemi organik atıkları yani biyokütleyi nispeten düşük bir sıcaklıkta ve otojenik basınçta katma değerli ürünlerin yani hidroçarların elde edilmesiyle gerçekleşmekte. Elde edilen ürün linyite benzer karbon içeriğine sahiptir ve kütle verimi %35 ila %60 arasında değişmektedir. Sulu faz, az miktarda gaz ile karbon formunda çözülmüş organiklerin çoğuna sahiptir. Proses çoğunlukla biyokütle türünden ve proses koşullarından etkilenmektedir. Hidroçarların enerji yoğunlaştırması daha yüksek proses sıcaklıklarında artmış olsa da faydanın çoğu düşük sıcaklık daha yüksek proses basıncı gerektirir, dolayısıyla daha karmaşık ve maliyetli ekipman gerektirmesi sebebiyle ticari uygulamalardaki kullanım

zorluklarını artırır. HTK reaksiyon ısısı düşük olduğu için ısı geri kazanımı proses tasarımı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir [28]. Bu bağlamda, geleneksel olarak katalizör desteği veya adsorban olarak kullanılan biyokütlenin hidrotermal işlemiyle üretilen hidroçarlar, aktif karbonlar için öncül olarak büyük ilgi görmektedir. Hidrokarbonlardan üretilen aktif karbon, enerji depolama, çevresel iyileştirme ve kaynak geri kazanımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [29].

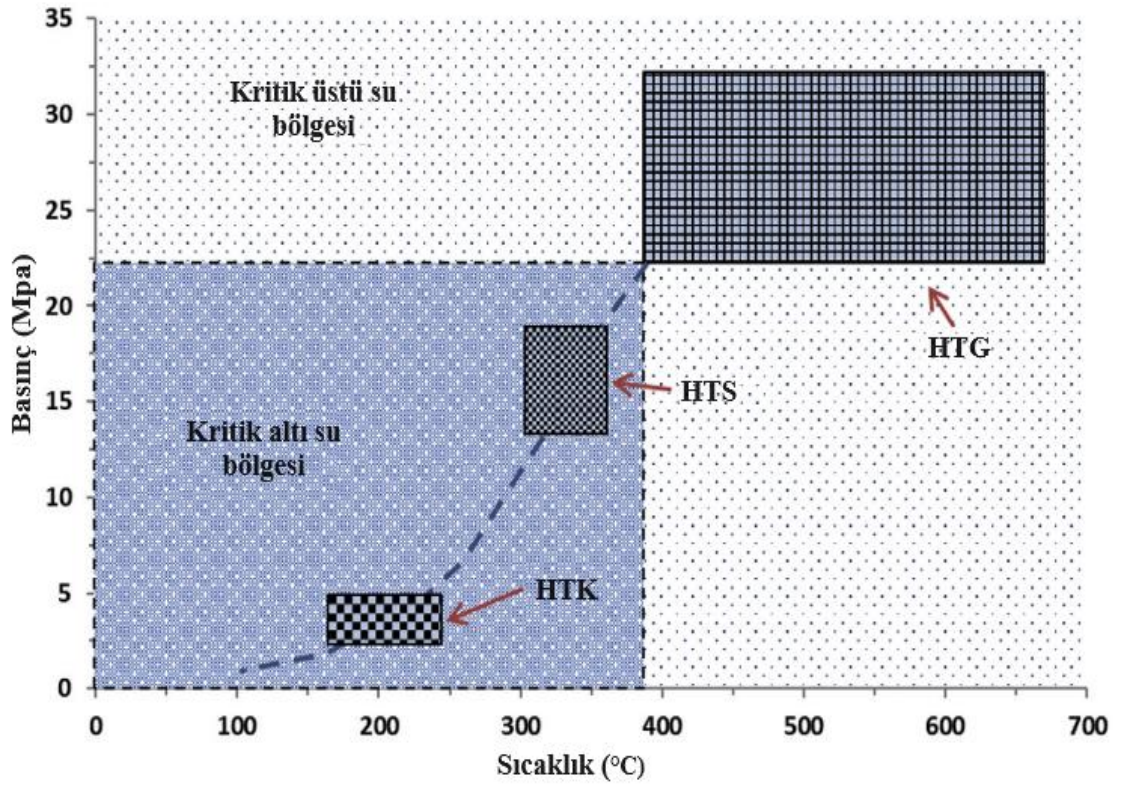


Şekil 3.1. Hidroçarın eldesi ve uygulamaları [30].

Bu karbonizasyon süreci, yani hidrotermal karbonizasyon aşağıdaki gibidir: Hidrotermal karbonizasyon, belirli bir basınç (25 atm.) ve ayrıca nispeten düşük bir sıcaklık (120°C – 250°C) altında termo-kimyasal işlemle biyokütleyi karbon malzemeye dönüştürür. Bu nedenle su, katalizörlü veya katalizörsüz olarak sıvı halde kalabilir. Hidrotermal karbonizasyon, kritik üstü veya kritik altı koşullarda su kullanır.

Bu nedenle, dehidrasyon etkili bir şekilde gerçekleşir ve biyokütle, oksijen fonksiyonel grupları içerecek olan hidrokömüre hidrolize edilebilir.

Kruse, çeşitli basınç ve sıcaklık aralıklarında, HTK sürecinin temel olasılığını Şekil 3.2’de gösterildiği gibi değerlendirildi. Hidrotermal karbonizasyon (HTK), hidrotermal sıvılaştırma (HTS) ve hidrotermal gazlaştırma (HTG), HTK sürecinin üç alt kategorisidir. Her proses biyokütleri farklı değerli ürünlere dönüştürür ve çeşitli faydalar sunar [31].



Şekil 3.2. Biyokütlenin hidrotermal dönüşüm süreci [32].

HTK: Hidrotermal Karbonizasyon

HTS: Hidrotermal Sıvılaştırma

HTG: Hidrotermal Gazlaştırma Sıcaklığı (°C)

Genellikle kritik altı koşullarda suyun özelliklerinin büyük ölçüde değiştiği fark edilir. Sıcaklık 374°C üzerine çıktıkça dielektrik(yalıtkan) sabiti azalır ve dolayısıyla sudaki hidrojen bağlarını zayıflatarak yüksek iyonlaşma sabitini oluşturur ve bu da suyun

asidik H_3O^+ (hidronyum iyonları) ve bazik OH^- (hidroksit iyonları) olarak ayrışmasını artırır. Ayrıca, sıvı suyla karşılaştırıldığında, yukarıda bahsedilen kritik altı su, daha fazla asit olmadan organik bileşiklerin asit katalizli reaksiyonları için önemli bir ortam olan yüksek bir H^+ odağına sahip olabilir. Suyun özellikleri farklı sıcaklık aralıklarında yoğun bir şekilde değişir. HTK süreci boyunca, biyokütledeki su önemli reaksiyonlara sahiptir ve aynı zamanda bir çözücü ortam olarak çalışır. Bu koşullar, sabit bekleme süresi boyunca, otojen basınç altında ve 180 ila 250 °C arasındaki orta derecede düşük sıcaklıklarda ölçülür.

3.1. HTK'YI ETKİLEYEN PARAMETRELER

Suyun HTK prosesindeki rolüne baktığımızda, bir çözücü olarak su, iyonlar için aktif bir transfer ortamı olarak önemli bir rol oynar. Ayrıca aktif olmayan kimyasal bağları sürekli olarak kırar, birbirine bağlar ve bunları bir bileşikten diğerine hızlıca yapar. Ayrıca, biyokütle yapısını yeniden düzenlemek için bir reaktan görevi görür. Buna ek olarak, kritik altı koşullarda organik bileşikler su ile kolayca karışabilir. Bu sürecin sonunda yüksek karbon içeriğine sahip katı karbonlu malzemelerin üretilmesi beklenmektedir.

HTK sürecindeki reaksiyon hızı sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenir. Hidrotermal süreçte sıcaklık, kritik altı bölgelerde iyonik reaksiyonu başlatan özelliklerin anahtar faktörü olduğu için hayatidir. İyon öncülüğündeki hidrotermal reaksiyonda, artan sıcaklık suyun viskozitesini değiştirerek gözenekli ortama kolayca nüfuz etmesini sağlar ve bu nedenler biyokütleyi daha da bozar, hidroçarın eldesini kolaylaştırır. Hidrotermal reaksiyonda bekleme süresi, karbon açısından zengin malzemelerin oluşumu için önemli faktörlerden biridir. Bekleme süresinin birkaç saat ile birkaç gün arasında değiştiği bildirildi, ancak 1 ile 72 saat arasında değişen bazı yayınlanmış veriler dışında kesin süre belirlenemedi. Sıcaklıkla karşılaştırıldığında, bekleme süresi katı ürünlerin geri kazanımı üzerinde benzer ancak daha küçük bir etkiye sahiptir. Bekleme süresi hidroçar üretimi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir; bekleme süresi kısa olduğunda katı hidroçar miktarı yüksek, bekleme süresi uzun olduğunda ise katı hidroçar miktarı nispeten daha düşüktür [32].

3.2. BİYOKÜTLEDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON İLE AKTİF KARBON ELDESİ

Biyokütleden aktif karbonun elde edilmesi dönüştürülmesi için iki gerekli adım vardır: i) karbonizasyon (hidrotermal karbonizasyon), ii) aktivasyon (fiziksel ve kimyasal aktivasyon). Karbonizasyon, biyokütlenin ısı ile işlem yöntemiyle karbona dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlem ile karbon malzemenin uçucu madde içeriği azalır ve karbon içeriği artar. Bir başlangıç gözenek yapısı geliştirerek ve ayrıca malzemenin mukavemetini artırarak aktivasyon sürecini kolaylaştırılabilir. Optimum bir ürün elde etmek için karbonizasyon koşullarının ayarlanması önemli bir adımdır. Artan karbonizasyon sıcaklığının reaksiyon hızında bir artışa neden olduğu, ancak mevcut gözenek hacim miktarını da azalttığı gözlemlendi. Sıcaklık arttığında, yoğunlaşma işlemi nedeniyle malzemenin mekanik mukavemeti de artar. Bu nedenle karbonizasyonda sıcaklık seçimi istenilen ürünün elde edilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır.

3.3. HİDROKARBONLARIN ASİT VE BAZ AKTİVASYONLARI

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu, hidroçar veya biyokömür ürünlerinin kimyasal özelliklerini geliştirerek kimyasal aktivasyon için bir öncül olarak verimli hale getirir [29]. Çevresel amaçlarla biyokömürün özelliklerini değiştirmek ve kullanımına uygun hale getirmek için, biyokömürün farklı modifikasyon yöntemleri benimsendi. Yaygın yöntemler arasında kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon bulunmaktadır. Kimyasal aktivasyon en çok kullanılan yöntemdir. Temel olarak asit aktivasyonu, baz aktivasyonu, oksitleyici ajan aktivasyonu vb. aktivasyonları içerir. Fiziksel modifikasyon ise temel olarak buhar ve gaz ile gerçekleşir [33].

Kimyasal aktivasyon sırasında gözenekli yapının oluşumunu etkileyen faktörler arasında biyokütlenin türü, işlem sıcaklığı, aktivasyon işleminin atmosferi ve emdirme oranı, yani gözenek kalitesi ve gözenek boyutu dağılımı üzerinde belirli bir etkiye sahip olan aktifleştirici maddenin biyokütleyle oranı yer almaktadır. Daha yüksek bir emdirme oranının uygulanması genellikle daha yüksek gözenek kapasitesi ve aktifleştirilmiş ürünlerin daha geniş yüzey alanını verdi. Fiziksel aktivasyona göre karşılaştırıldığında kimyasal aktivasyon işleminin birçok avantajı vardır. Bunlardan

biri, kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde gerçekleştirilebilir, bu süreçte daha büyük bir gözenekli yapı elde edilebilir; sonuç olarak, prosesi gerçekleştirmek için daha az enerji tüketilir ve bu da daha düşük üretim maliyetleri anlamına gelmektedir. Ayrıca, kimyasal aktivasyon gözeneklilik gelişiminin daha etkili kontrol edilmesini sağlar [34].



Şekil 3.3. Gözenekli karbonun KOH aktivasyonu ile elde edilişindeki adımlar [24].

Asit aktivasyonunun temel amacı biyokömür yüzeyine asit fonksiyonel gruplarının eklenmesi ve yüzey alanının artırılmasıdır. Yaygın kullanılan asitler arasında hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit, oksalik asit ve sitrik asit bulunmaktadır. Bunlar genellikle atık türüne bağlı olarak farklı konsantrasyon, sıcaklık ve zaman koşulları altında uygulanır [33,35].

Baz aktivasyonunun temel amacı yüzey alanını ve oksijen içeren fonksiyonel grupları artırmaktır. Yaygın bazik etkenler arasında potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit bulunmaktadır. Bu işlemde, özellikle sülfürik asit gibi asit aktivasyonu işlemlerinde kullanılanlara kıyasla daha az agresif reaktifler kullanan bir yöntem olması gibi çeşitli avantajları vardır [33,35]. Aktif karbonların üretiminde aktive edici maddeler olarak KOH ve NaOH gibi alkali(bazik) metal hidroksitlerin kullanılması, önemli ölçüde

gözenek homojenliğine, büyük toplayıcı kapasiteye ve geniş spesifik yüzey alanına sahip mikro gözenekli malzemelerin elde edilmesine yardımcı olur [34].

Örnek olarak, Yingying Lv. ve arkadaşları, ürettikleri biyokütlenin yüzey alanını iyileştirmek için alkali/karbon oranını ve aktivasyon süresini ayarlayarak aktivasyon işlemini KOH ile gerçekleştirmişlerdir. Düşük KOH/karbon oranında, üretilen mikro gözenekler hacim olarak artar veya diğer gözeneklere bağlanır ya da sonunda mezo gözeneklere dönüşmektedir. Yüksek KOH/karbon oranında, fazla miktarda mikro gözenek oluşacaktır. Böylece, belirli aktivasyon koşulları altında optimize edilmiş bir mikro-mezo yapı elde edilir: bu düzenli mezo yapı, uygun mikro gözeneklilik, yüksek yüzey alanı ($1410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve büyük gözenek hacmi ($0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) içerir. Aktifleştirilmiş numune, 200 F/g gravimetrik kapasitans, mükemmel hız performansı ve 300 döngü boyunca %98 kapasitans tutma ile iyi döngü kararlılığı ile gelişmiş elektrokimyasal davranış sergiler [36].

3.3.1. Biyokütlelere Uygulanan Asit ve Baz Aktivasyonu Örnekleri

Biyokütle seçimi ve bunları etkinleştirmek için kullanılan metotlar, yüzey alanını, gözenek boyutu dağılımını, yüzeyde bulunan çok çeşitli fonksiyonel grupları ve elektrod malzemesinin genel performansını belirlemektedir. Aşağıda bazı biyokütle örneklerine ne işlemler uygulandığını görebiliriz:

Hindistan cevizi kabuğu, yeryüzünde yaygın olarak bulunan ve yüksek karbon içerdiğinden dolayı gözenekli karbon sentezlemeye uygundur. Juan Mi ve arkadaşları hindistan cevizi kabuğundan tek aşamalı ısı işlem ile gözenekleri ayarlanabilen karbon elektrodu aktivasyonu buhar ortamında gerçekleştirdiler. Aktivasyon sıcaklığı ve sürelerini değiştirerek numuneler hazırladılar. Bunlar arasında 228 Fg^{-1} ile en yüksek özgül kapasitansı sağlayan numune 6 mol KOH elektrolitinde gözlemlendi. Bu numune dakikada 0.12 mL akış hızında 60 dakika boyunca 800°C karbonize edildi ve $1532 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanı ile 3000 çevrimden sonra %93 kararlılığa sahip gözenekli karbon elde edildi.

Fıstık kabuğu, içerdiği lignin, hemiselüloz ile birbirine paralel selüloz tabakalarından oluşmasıyla birlikte yüksek karbon içeriğine sahiptir. Xiao ve arkadaşları basit hidrotermal işlem yoluyla $ZnCl_2$ aktivasyonu ile fıstık kabuklarından hiyerarşik gözenekli aktif karbon ürettirler. 1 mol H_2SO_4 kullanılarak yapılan bu elektrod, $340 Fg^{-1}$ özgül kapasitans sergilerken, aktif karbonun $1549 m^2 g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, 10000 çevrimden sonra 95.3% kararlılık gözlemlendi.

Pirinç kabukları, doğayı olumsuz yönde etkileyen ve tarladan atılan veya yakılan pirinç tanelerinin kaplamalarıdır. Gao ve arkadaşları, pirinç kabuğundan hazırlanan gözenekli karbon malzemeyi KOH ile karıştırarak aktive ettiler. 6 mol KOH ile hazırlanan elektrolitte $3145 m^2 g^{-1}$ olan yüzey alanında $367 Fg^{-1}$ özgül kapasitans gözlemlendi. Yapılan testler sonucu 30000 çevrim sonra neredeyse %100 kararlılık gözlemlendiği yani verimliliğini koruduğu belirlendi.

Şeker kamışından meyve suyu yapılarak elde edilen küspenin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları ile içerdiği karbon miktarı ele alındığında aktif karbon eldesi için uygun olduğuna karar verildi. Wang ve arkadaşları, şeker kamışı küspesini KOH ile aktive etmişlerdir. 1 mol H_2SO_4 elektrolitinde ise $1939.9 m^2 g^{-1}$ yüzey alanına sahip malzemede $298 Fg^{-1}$ özgül kapasitans değeri elde edildi. Sonrasında, 5000 çevrimden sonra 94.5% verimlilik gözlemlendi.

Portakal kabuğu, portakal yaygın yetiştirilen bir meyvedir ve portakal kabuğu portakalın toplam ağırlığının %44'ünü oluşturmaktadır. Portakal kabuğundan elde edilen aktif karbonun süper kapasitörlerde elektrod malzemesi olarak kullanımı, selüloz, hemiselüloz, pektin vb. bileşenleri nedeniyle de gösterildi. Subramani ve arkadaşları, portakal kabuklarını KOH ile aktive ederek elektrokimyasal davranışlarını incelediler. $2160 m^2 g^{-1}$ 'ye kadar yüksek bir özgül yüzey alanıyla sonuçlanan 3 boyutlu birbirine bağlı gözenekli ağlar gözlemlendi. 1 mol H_2SO_4 kullanılarak üretilen elektrolitte $460 Fg^{-1}$ 'ye varan spesifik kapasitans ve 10000 çevrimden sonra bile %98 verimlilik gözlemlendi [24].

Chao Peng ve arkadaşları yüksek enerji yoğunluklu bir süper kapasitör üretmek için biyokütle kaynaklı gözenekli aktif karbon olarak düşük maliyetli greyfurt kabuğu

kullandılar. Gözenekli aktif karbonu KOH aktivasyon işlemi yoluyla ürettiler. 2 mol KOH kullanılarak elde edilen bu elektrolitte ulaşılan en iyi sonuçlar $2191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanı ile 342 F/g^{-1} spesifik kapasitans oldu. 1100 döngüden sonra bile %96,8 ile %100 arasında değişen verimlilik gözlemlendi [37].

D. Chinnadurai ve arkadaşları mandalina kabuklarından KOH ve NaOH aktivasyon elemanları kullanılarak çok ölçekli petek yapılı aktif karbon elde ettiler. Nitrojen ve argon atmosferinde karbonize işlemi gerçekleştirdiler. 1 A/g akım yoğunluğunda en yüksek spesifik kapasitans 348 F/g elde edilmiş ve en yüksek spesifik yüzey alanı $1369 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlendi. Elde edilen veriler ile 7000 çevrimden sonra bile %98 verimlilik gözlemlendi [38].

M. D. Mehare ve arkadaşları bu çalışmada kolayca bulunabilen limon kabuklarından uygun maliyetli ve çevre dostu elektrod malzemeleri sentezlediler ve performanslarını incelediler. $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sulu elektrolitte 121 F g^{-1} 'lik en yüksek kapasitans elde edildi. Ayrıca, 1000 çevrimde %100'lük mükemmel döngüsel kararlılık sergiledi. Basit hazırlama, bulunabilirlik ve düşük maliyet limon kabuğundan elde edilen karbon, yüksek performanslı süper kapasitör için karbonlu malzeme kaynağı olarak kullanılabilir [39].

Zhou ve diğerleri, yapmış oldukları çalışmada fasulye kabuğunu mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon işlemine tabii tuttular sonrasında piroliz işlemi ile bor ve azot katkılı karbonu sentezlediler. 6 M KOH elektrolitinde yapılan bu analiz sonucunda 0.5 A/g akım yoğunluğunda süperkapasitörün elektrokimyasal performanslarını ölçtüler ve özgül kapasitansını 119 F/g^{-1} olarak buldular [40].

Zhang ve diğerleri, yapılan çalışmada pirinç kabuklarına uygulanan piroliz yöntemi ardından NaOH çözeltisinde alkali aşındırma işlemi sonrası karbon üretmişler. Elde edilen karbonu 6 M KOH elektrolitinde, 0.1 A/g akım yoğunluğunda süperkapasitör performansını ölçtüler ve sonuç olarak 110 F/g^{-1} spesifik kapasitans değerine ulaştılar [41].

Raghu ve diğeri, yaptıkları çalışmada portakal kabuğu özünden elde ettikleri aktif karbondan piroliz yöntemiyle birlikte 2D bir karbon malzemesi elde etmişlerdir. 0.1 M KOH elektrolitinde 75 mV/s tarama hızında yapılan analizde özgül kapasitans değeri 78 F/g bulunurken, 12.5 A/g akım yoğunluğunda ise 99 Fg⁻¹ kapasitans değerlerini elde ettiler [42].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

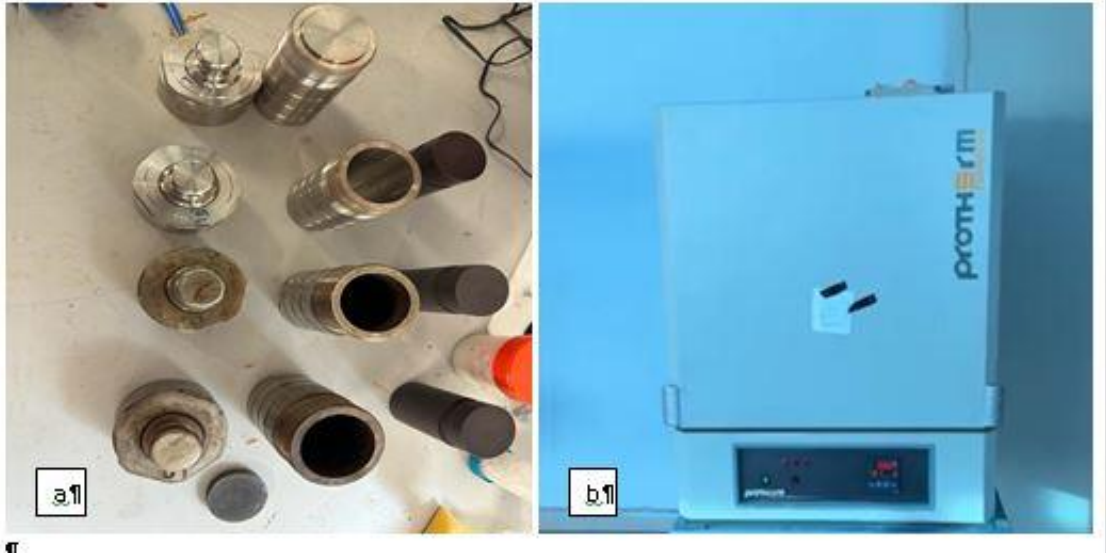
Bu çalışmada hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen hidroçarlar için hammadde olarak turunçgil atıkları (kabukları) kullanıldı. Greyfurt, limon, mandalina ve portakaldan elde edilen kabuklar 80°C sıcaklıkta 2-4 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan kabuklar bakır havan yardımı ile toz haline getirildi.



Şekil 4.1. Kabukların havan ile toz haline getirilmesi.

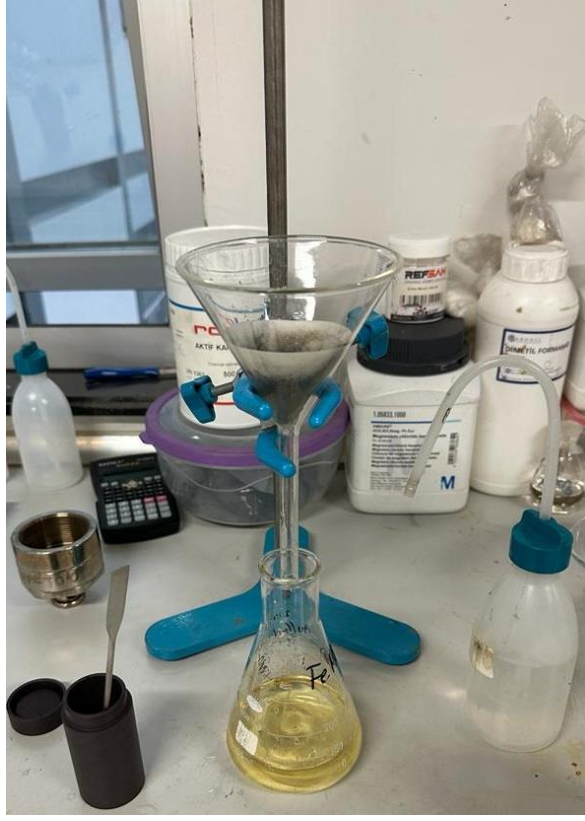
Tozların hidroçara dönüşüm işleminde paslanmaz çelikten üretilmiş otoklavlar kullanıldı. 50 ml hacme sahip teflon kap içerisine 1.5 g biyokütle (turunçgil

kabuk tozu) ve ardından 20 ml saf su ilave edilerek kapağı sıkıca kapatıldı. Dört farklı numune için hazırlanan otoklavlar 220°C'ye ayarlanmış ısıl işlem fırınında 24 saat bekletildi.



Şekil 4.2. a) Paslanmaz çelikten üretilen otoklavlar ve teflon kap, b) Isıl işlem fırını.

Isıl işlem fırından alınan otoklavlar oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletildi. Filtre kağıdı ve saf su kullanılarak süzülen hidroçarların sıvı ve katı numune olarak ayrımı yapıldı. Sonrasında filtre kağıdı üzerinde kalan ürünleri tekrardan fırına alınarak 105°C sıcaklıkta 2-4 saat arası kuruması sağlandı. Son olarak elde edilen ürünler numune kaplarına koyularak ayrıldı.



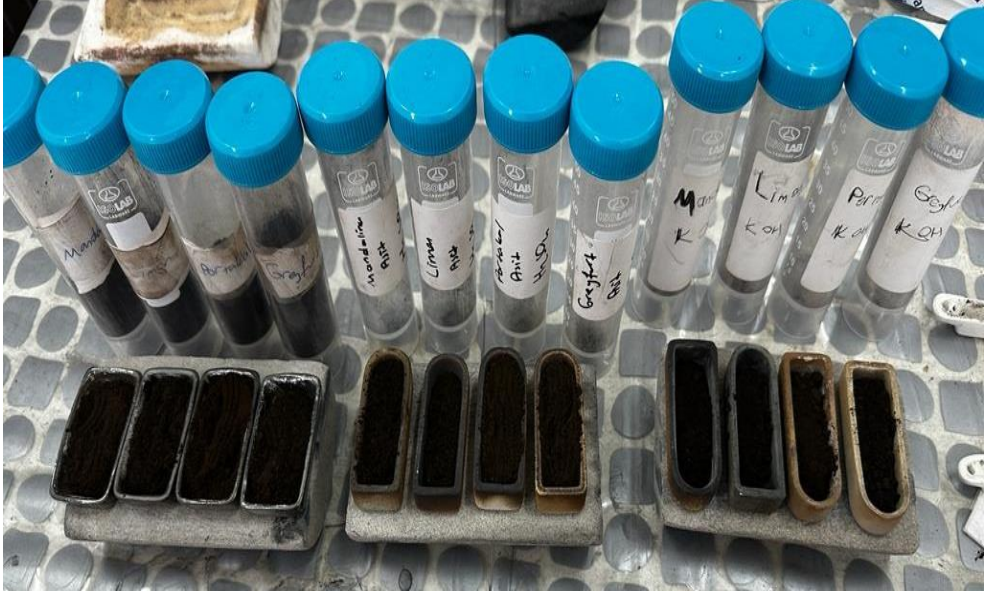
Şekil 4.3. HTK işlemi uygulanan karbonların saf su ile süzülmesi.

Ardından elde edilen hidroçar ürünlerinin aktivasyon işlemlerine başlandı. İlk olarak dört farklı hidroçardan 1.5 g karbon cam behere koyuldu. Ardından üzerine 10 ml saf su ve 5 ml H_2SO_4 (sülfirik asit) eklendi. Manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldıktan sonra filtre kağıdı ile 300 ml saf su kullanılarak süzüldü ve $105^\circ C$ 'de ısı işlem fırınında kurutulduktan sonra numune kaplarına koyuldu. İlk aktivasyon işlemlerimiz bu şekilde son buldu. İkinci aktivasyon işlemimizde tekrardan benzer bir şekilde, 1.5 g karbon cama behere eklendi. Üzerine 10 ml saf su ve 5 g KOH (potasyum hidroksit) eklenerek 24 saat boyunca 200-250 rpm hızla karıştırıldı ve ardından filtre kağıdı ile süzülerek $105^\circ C$ 'de kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutulan aktive edilmiş ürünlerimiz numune kaplarına koyuldu.

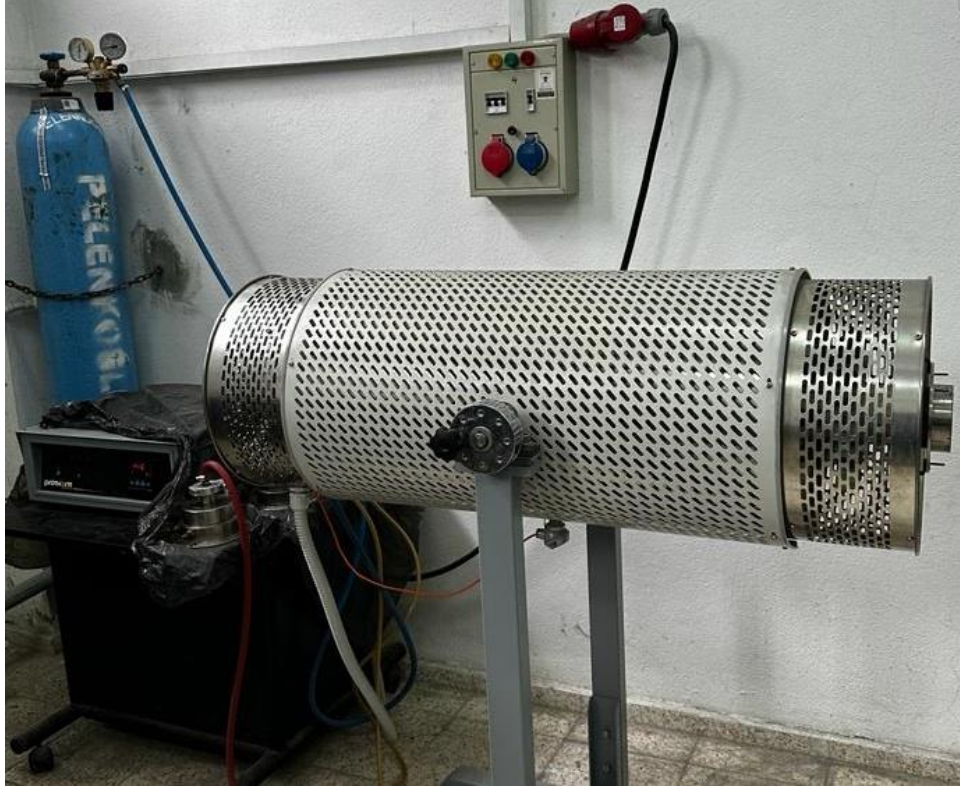


Şekil 4.4. Hidroçarların aktivasyon işlemi için karıştırılması işlemi.

Hidroçarları ve aktivasyon işlemi gören numunelerimizi kalsinasyon işlemi için krozelere yerleştirdikten sonra ısıl işlem fırınına koyduk. Dakikada 5°C ısıtılması yoluyla 700 °C'ye gelene kadar ısıtma işlemi inert gaz (argon) ortamında gerçekleşti. Bu sıcaklıkta 2 saat boyunca kaldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi ve numune kaplarına koyuldu.



Şekil 4.5. Numunelerin kalsinasyon işlemi için krozelere yerleştirilmesi.



Şekil 4.6. Kalsinasyonun gerçekleştirildiği ısı işlem fırını.

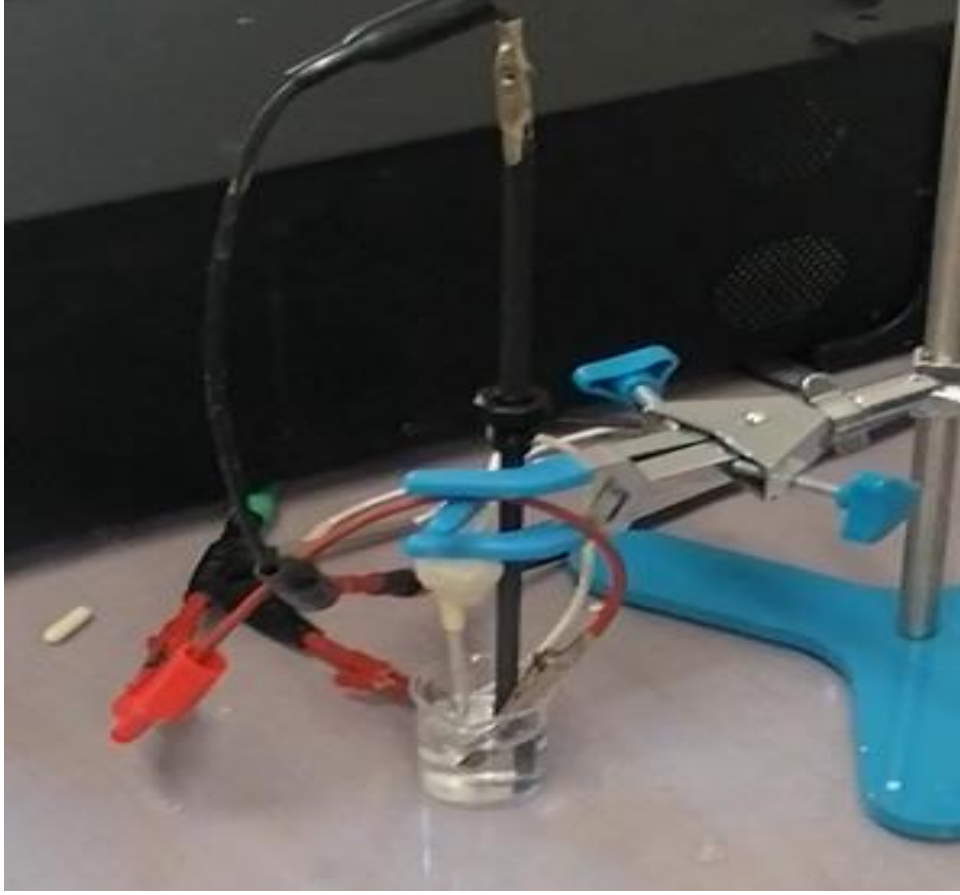
Elde edilen kalsine hidroçar ürünleri ile aktive edilmiş hidroçar numunelerini elektrokimyasal deneylere (şarj-deşarj ve spesifik kapasitans) hazır hale getirmek için birtakım işlemler uygulandı. Hassas terazi yardımıyla cam behere 0.040 g çeşitli hidroçar numunesi, 0.0050 g karbon siyahı ve 0.0060 g bağlayıcı (PVDF) eklendikten sonra üzerine birkaç damla NMP (N-Metil-2-Pirrolidon) çözücüsü ilave edildi. Ardından manyetik karıştırıcıda ile homojen bir kıvama gelen karıştırıldı. Elde edilen karışım nikel köpüğün yaklaşık olarak 0,4 cm x 0,7 cm alanına emdirildi. Isıl işlem fırınında 105 °C’de 2 saat boyunca kurumaya bıraktığımız nikel köpükler karakterizasyon deneylerine hazır hale gelmiş oldu.



Şekil 4.7. Elektrod sıvısı emdirilmiş nikel köpükler.

Aktif malzeme yüklenmiş nikel köpüklerin, elektrolit olarak 6 M KOH sulu çözeltisi kullanılarak üç elektrodlu bir sisteme sahip elektrokimyasal analiz cihazı vasıtasıyla çevrimsel voltametri (CV) ve galvonastatik şarj-deşarj (GCD) deneyleri

gerçekleştirildi. Referans elektrod olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) ve karşıt elektrod olarak grafit kullanıldı [40].



Şekil 4.8. Üç elektrodlu elektrokimyasal analiz.

BÖLÜM 5

HİDROÇARLARIN KARAKTERİZASYONU

5.1. ELEMENTEL ANALİZ

Tablo 5.1’de farklı turunçgil kabukları, hidrotermal karbonizasyonuyla elde edilen hidroçarların ve hidroçarların aktivasyonu ile birlikte kalsine edilmiş formlarının elementel analiz sonuçları görülmektedir. Bu analiz sonuçlarında oksijen miktarı için Eşitlik 5.1 kullanılarak, üst ısı değeri (HHV: higher heating value) ise Dulong formülüne göre hesaplandı (Eşitlik 5.2).

$$O \text{ miktarı (\% ağ.)} = 100 - (C + H + N + S) \quad (5.1)$$

$$HHV = (0.338 \times C) + 1.428 \times (H - \frac{O}{8}) + (0.095 \times S) \quad (5.2)$$

Yapılan HTK işlemiyle birlikte karbon yüzdeleri artmış ve ardından kalsinasyon işlemiyle daha da arttığı gözlemlendi. Baz aktivasyonu için kalsinasyon işlemiyle karbon artışı gözlemlenmedi. HTK işlemiyle birlikte oksijen miktarında düşüş oldu ve atomik O/C oranına bakıldığında ortalama 1,01 olan oranın 24 saat sonunda 0,33 seviyelerine düştüğü görüldü. Baz ile aktivasyon işleminde KOH kullanımından dolayı oksijen seviyesi etkilenmedi ve O/C oranını ortalama 0,45 seviyesinde olduğunu hesaplandı. Bunun sebebi muhtemelen baz aktivasyonu sonunda karbon yüzeyinde KOH moleküllerinin kalması ve 700 °C sıcaklıkta yapılan aktivasyon işleminde karbonların oksidasyona uğramasıdır. Kalsinasyon işlemiyle birlikte diğer ürünlerde bu oranın ortalama 0.15 seviyelerinde olduğu tespit edildi. H/C oranındaki düşüş ise tüm işlemler sonunda benzer olduğu hesaplandı. Numunelerin üst ısı değerlerinde ise tablodan da görüldüğü üzere iki katına kadar bir artış olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1. Turunçgil kabukları ve hidroçarların elementel analizleri.

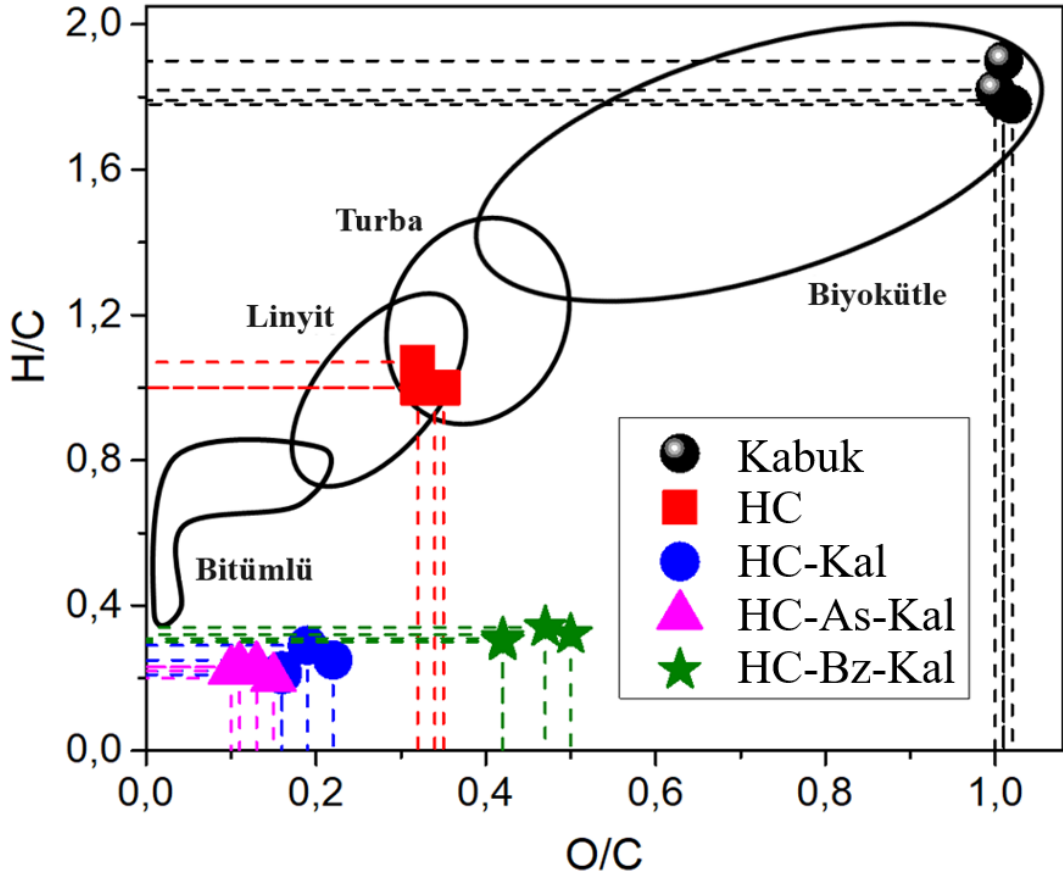
Hammadde ve HC numuneleri	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	O^a (wt.%)	H/C^b	O/C^b	HHV^c (MJ/kg)
Greyfurt	39.60	5.89	0.52	53.99	1.78	1.02	12.16
Limon	39.80	5.93	0.79	53.48	1.79	1.01	12.37
Mandalina	39.70	6.02	1.12	53.16	1.82	1.00	12.53
Portakal	39.50	6.26	0.98	53.26	1.90	1.01	12.78
Gryf-HC	65.50	5.48	1.03	27.99	1.00	0.32	24.97
Lmn-HC	63.60	5.32	1.29	29.79	1.00	0.35	23.78
Mnd-HC	64.60	5.76	1.77	27.87	1.07	0.32	25.09
Prtk-HC	64.20	5.34	1.16	29.30	1.00	0.34	24.10
Gryf-HC-Kal	80.00	1.40	1.20	17.40	0.21	0.16	25.93
Lmn-HC-Kal	75.40	1.55	1.41	21.64	0.25	0.22	23.84
Mnd-HC-Kal	76.90	1.84	2.03	19.23	0.29	0.19	25.19
Prtk-HC-Kal	80.00	1.49	1.32	17.19	0.22	0.16	26.10
Gryf-HC-As-Kal	82.60	1.56	1.21	14.63	0.23	0.13	27.54
Lmn-HC-As-Kal	84.30	1.65	1.53	12.52	0.23	0.11	28.61
Mnd-HC-As-Kal	80.80	1.32	1.93	15.95	0.20	0.15	26.35
Prtk-HC-As-Kal	85.10	1.56	1.48	11.86	0.22	0.10	28.87
Gryf-HC-Bz-Kal	62.40	1.62	1.35	34.63	0.31	0.42	17.22
Lmn-HC-Bz-Kal	58.00	1.55	1.62	38.83	0.32	0.50	14.89
Mnd-HC-Bz-Kal	59.10	1.67	2.13	37.10	0.34	0.47	15.74
Prtk-HC-Bz-Kal	62.10	1.57	1.46	34.87	0.30	0.42	17.01

^a Fark (Eşitlik 5.1).

^b Atomik oran.

^c Dulong formülü ile hesaplandı (Eşitlik 5.2).

Hidroçarlardan en yüksek karbon oranını ve üst ısıl değerini asit ile aktivasyonunu sağlandığı ve kalsinasyon işlemi uyguladığımız portakal numunesinde gerçekleştiği belirlendi. Elementel analiz sonuçlarıyla hazırlanan Van Krevelen diyagramına baktığımızda turuncgil kabuklarının hidrotermal karbonizasyon ile linyit ve turba arası bir özellik kazandığı söylenebilir. Kalsinasyon işlemiyle birlikte herhangi bir kömür türü sınıflandırılmasına ait olmayan bir bölgede yer aldığı görülmekte.

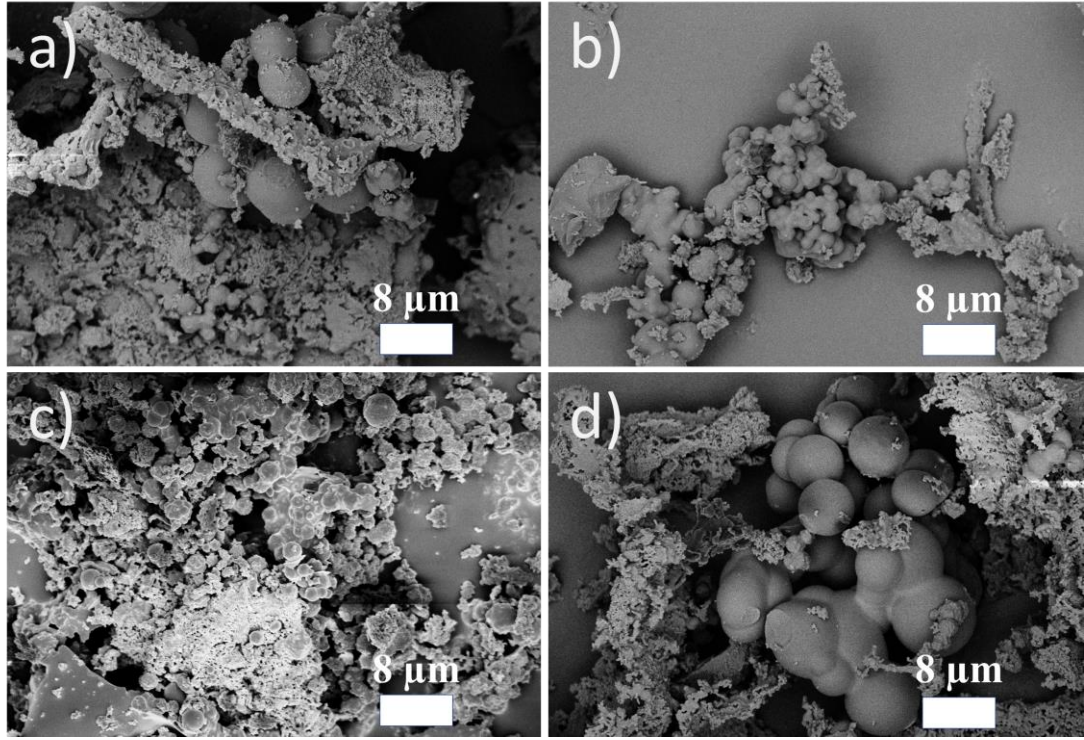


Şekil 5.1. Hidrotermal karbonizasyon, kalsinasyon, asit ve baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası turuncgil kabuklarından elde edilen hidroçarların Van Krevelen diyagramı.

5.2. SEM ANALİZİ

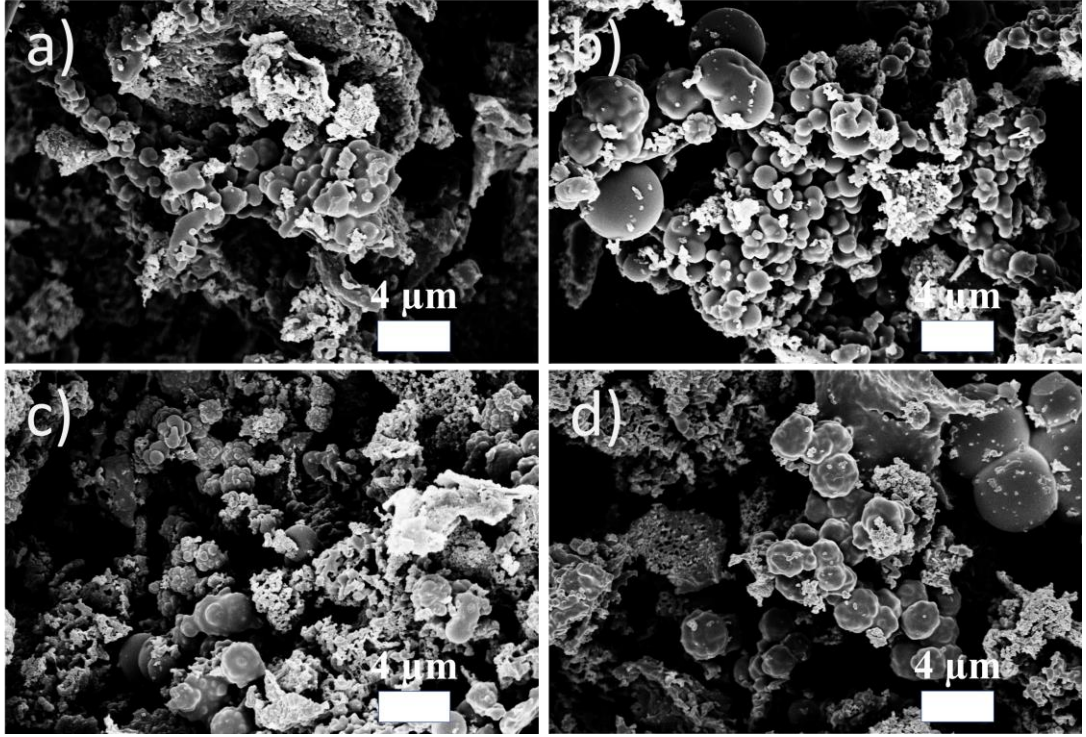
Şekil 5.2.'de bir biyokütle olan turuncgil kabuklarının hidroçar formlarının SEM görüntüleri gösterildi. Görüntülere bakıldığında yer yer karbon küre oluşumu olduğu söylenebilir. Bu kürelerin çapları 2 ila 8 μm arasında değişmekte. Bu görüntülerde

küreselleşmemiş lignoselülozik yüzey yapıları görülmektedir. Sıcaklığın ve sürenin eşit olduğu bu durumda en küçük yarıçapa sahip karbon küreselleşmesinin mandalina kabuğunda görüldüğü söylenebilir. Greyfurt ve portakalın küresellikleri birbirlerine benzemektedir.



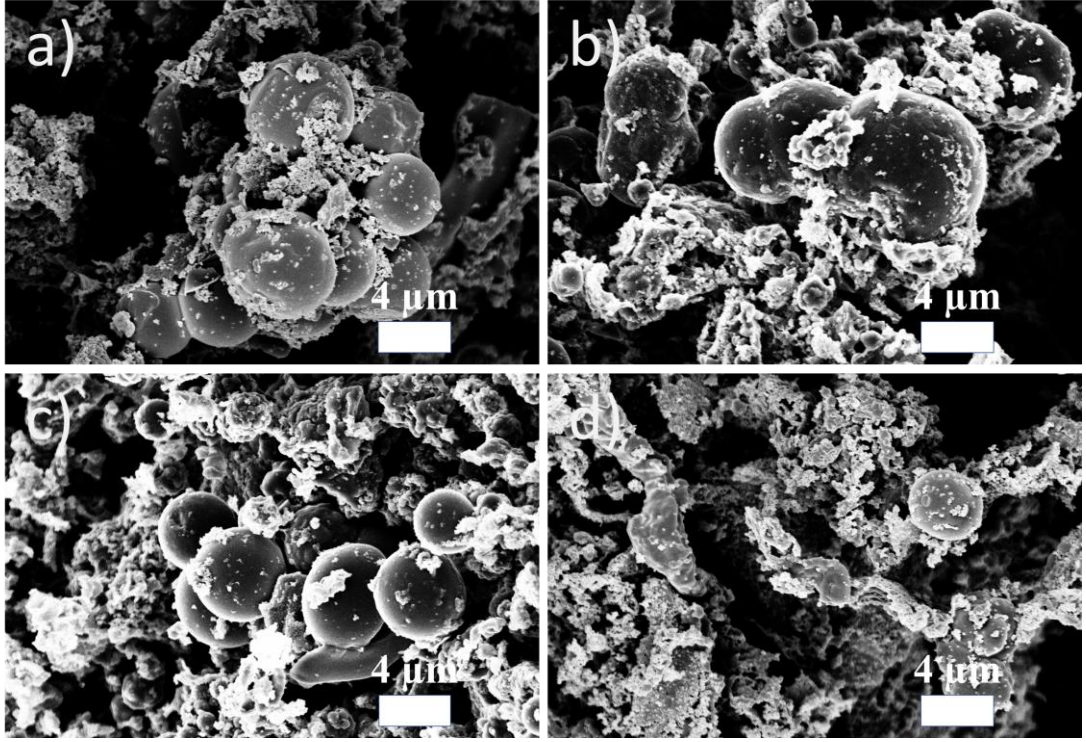
Şekil 5.2. Farklı turunçgil kabuklarının 220°C’de 24 saat süren hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

Kalsinasyon işlemi gören hidrotermal karbonizasyon ile elde ettiğimiz karbonlarda küresel morfolojide herhangi bir değişimin olmadığı belirlendi. İrili ufaklı küreselleşmelerin görüldüğü bu görüntülere baktığımızda en küçük ve en fazla küreselleşmenin limon ve mandalina kabuklarında meydana geldiği görülmektedir.



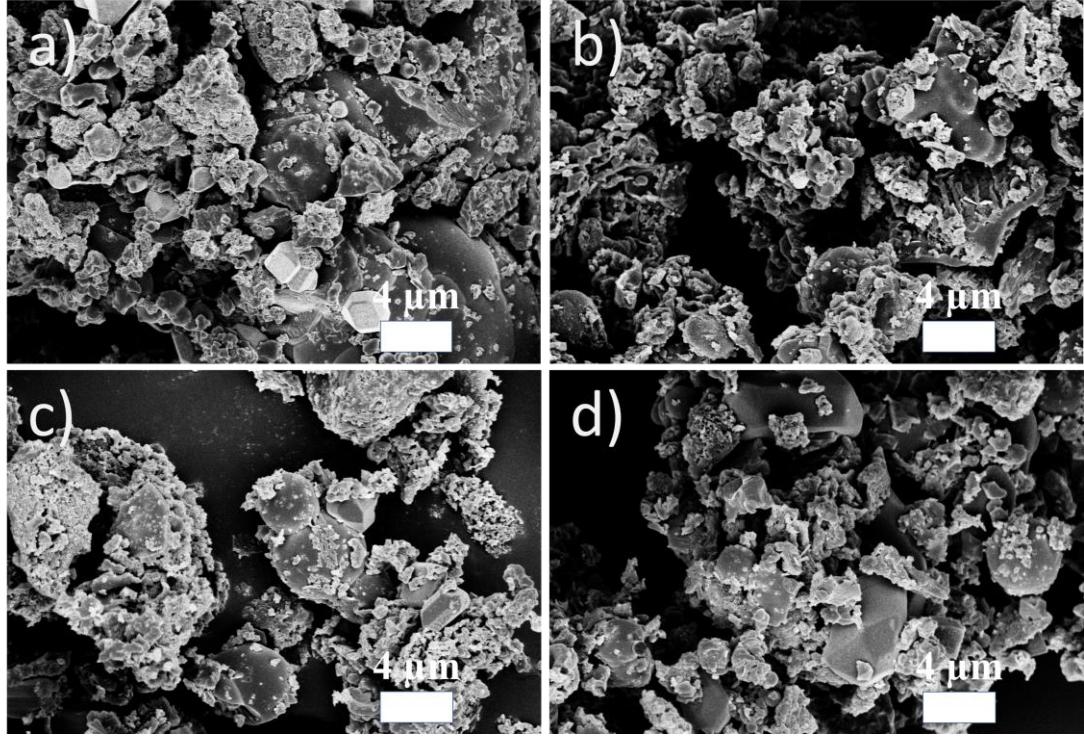
Şekil 5.3. Hidroçarların 700°C’de kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

Asit kullanılarak aktive ettiğimiz hidroçarların görüntülerine baktığımızda karbon küreselleşmelerinin yer yer bozulmalara uğradığı görülmektedir. Portakal ve limon kabuğuna ait bu görüntülere baktığımızda küreselleşmenin bozulmaya maruz kalmasıyla birlikte yüzeylerinde porozitenin oluştuğu görüldü.



Şekil 5.4. Asit(H_2SO_4) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

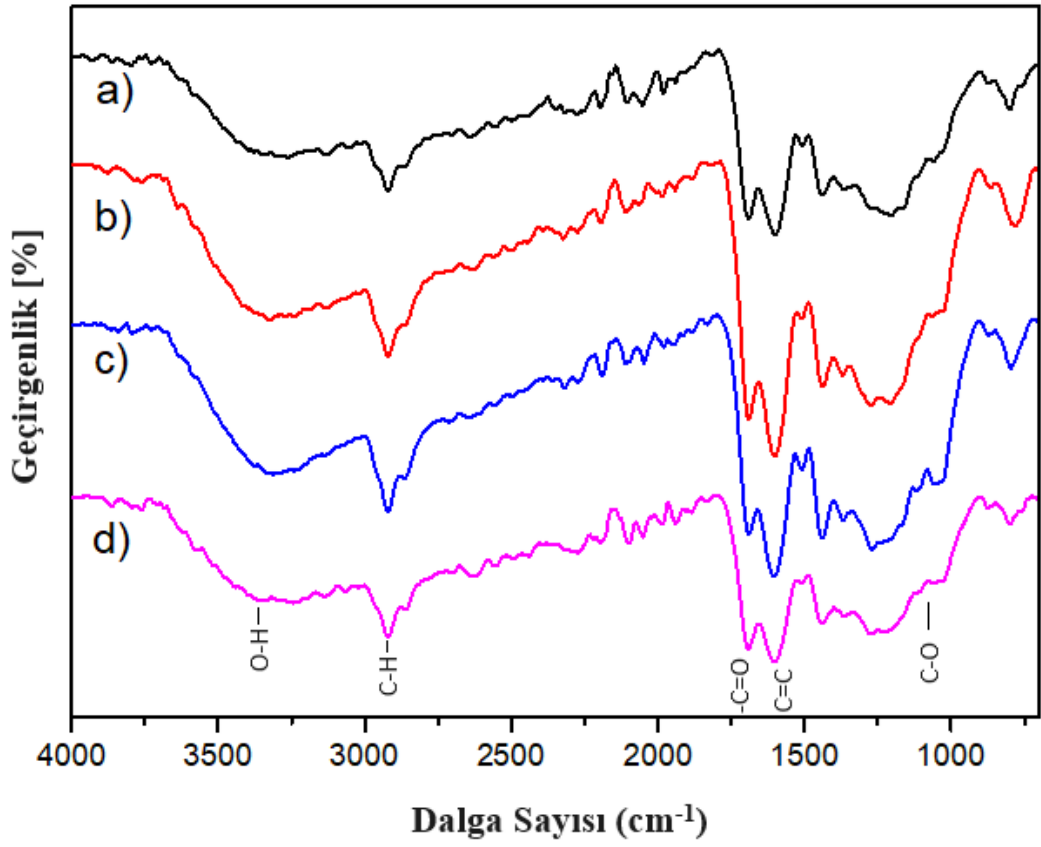
Baz kullanılarak aktive ettiğimiz hidroçarların SEM görüntülerine baktığımızda ise karbon kürelerinin yüzey bozulmasının daha fazla olduğu küreselleşmenin neredeyse kalmadığı görülmektedir. Küre morfolojisi üzerinde porozitenin en fazla bu karbonlarda olduğu belirlendi.



Şekil 5.5. Baz(KOH) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

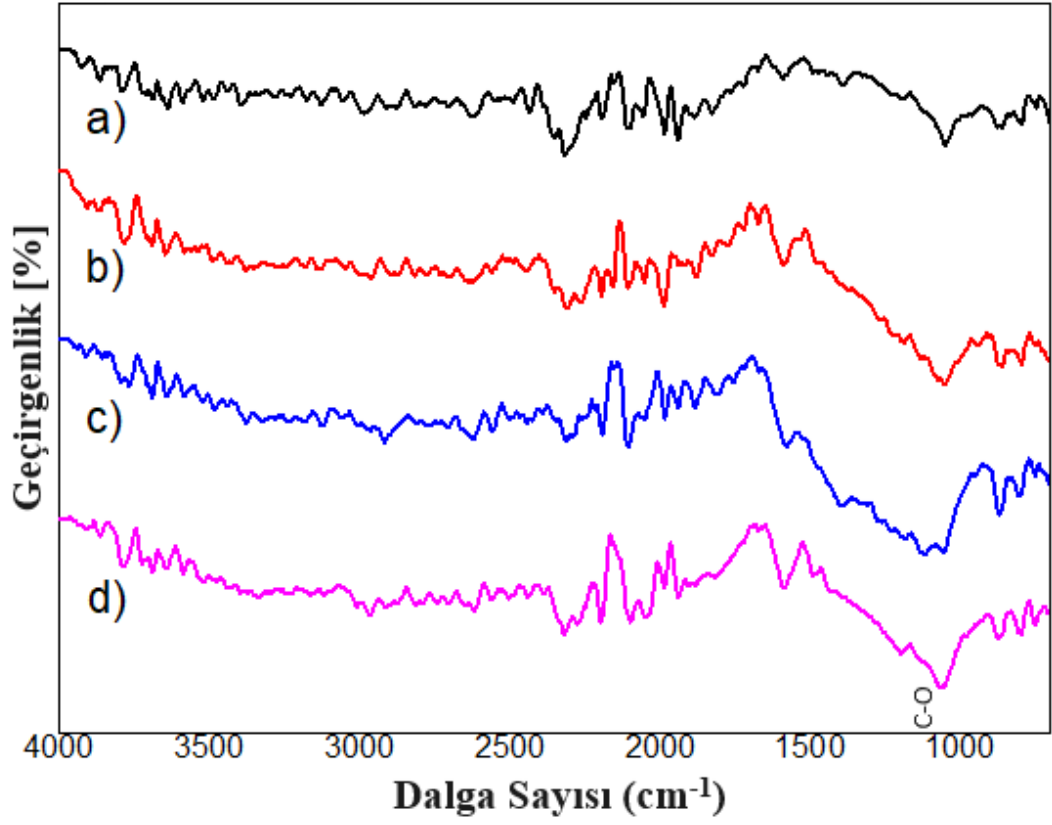
5.3. FTIR ANALİZİ

Aşağıdaki grafiklerde farklı turunçgil kabuklarından elde edilen hidroçarların FTIR spektrumları gösterildi. Hidrotermal karbonizasyon ile elde ettiğimiz hidroçarların fonksiyonel gruplarına ait pikler Şekil 5.6.'da görülmekte. Hidroçarın FTIR spektrumunda, 3310 cm^{-1} dalga sayısında görülen hidroksil (O-H) pikinin şiddetinin azaldığı, diğer taraftan 1010 cm^{-1} dalga sayısında görülen karboksil (C-O) pikinin şiddetinin kalsinasyon, asit ve baz aktivasyonu sonrasında Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9'da arttığı görüldü [43,44]. 2876 cm^{-1} dalga sayısında görülen karbonil gruplarında meydana gelen C-H esneme titreşimi piki şiddetinin Şekil 5.7'de kalsinasyon işlemi ve Şekil 5.8'de asit aktivasyonu işlemi sonrası azaldığı görülmektedir. Şekil 5.9'da ise baz aktivasyonu sonrası bu pik ile 2826 cm^{-1} dalga sayısında C=O gruplarına ait bükülme titreşimi pikinin şiddeti arttı. Elementel analiz sonuçlarında baz aktivasyonu sonunda artan oksijen miktarı belirlenmiş idi. Bu oksijenin karbon ile yaptığı bağdan dolayı bu titreşimin şiddetinde önemli bir artış belirlenmedi [44].

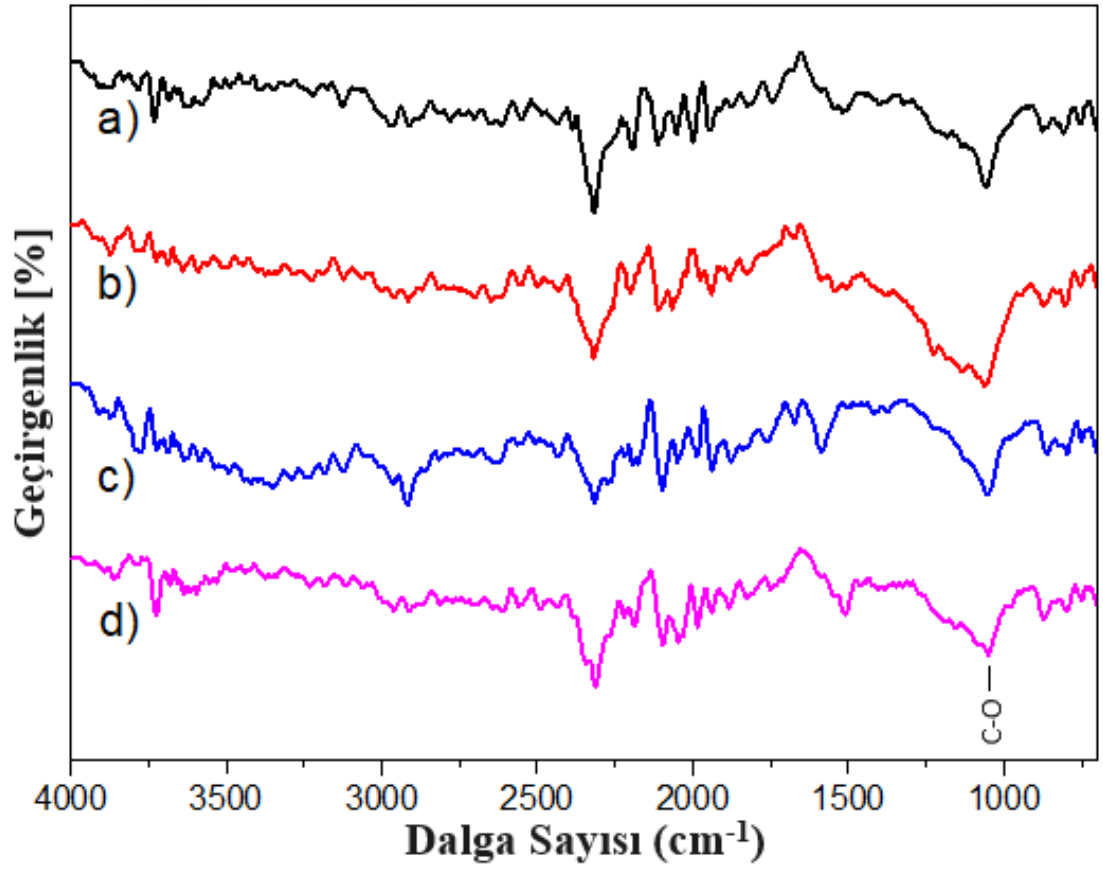


Şekil 5.6. Turunçgil kabuklarından elde edilen hidroçarların FTIR spektrumu a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

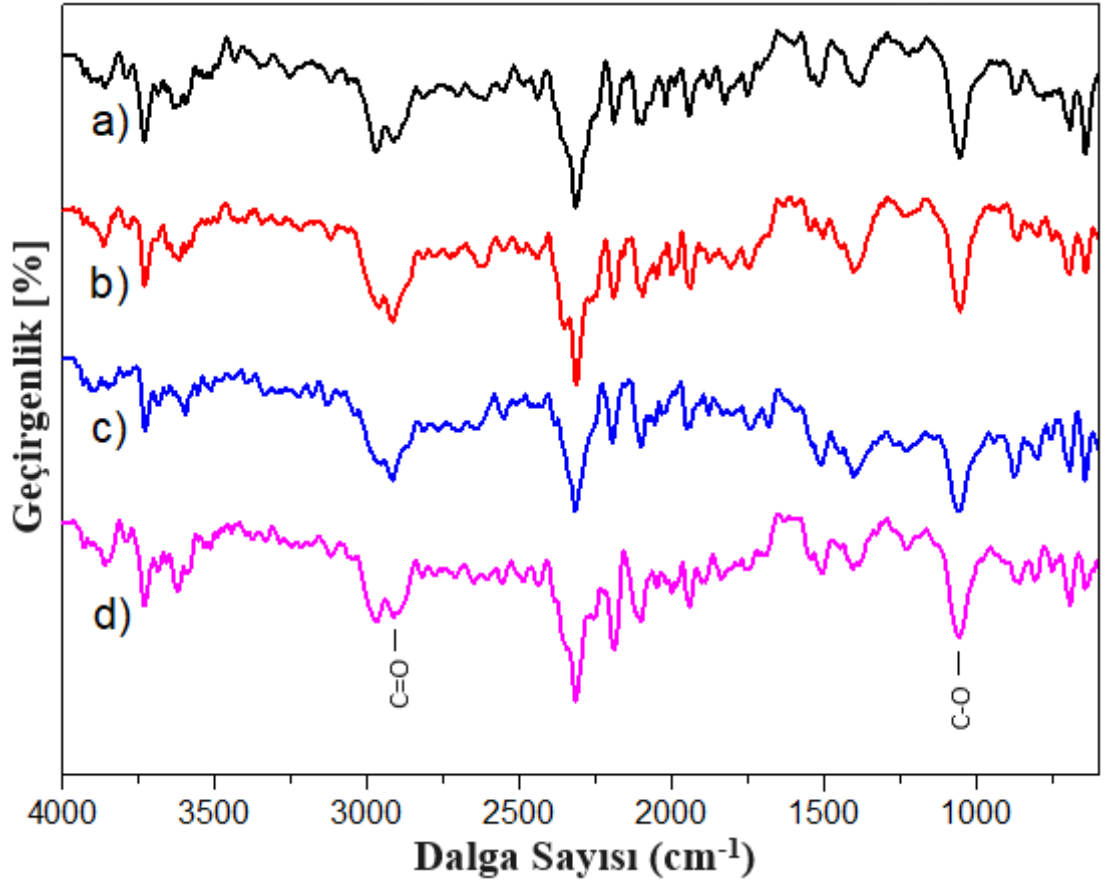
Şekil 5.6’da 1737 cm^{-1} dalga sayısında karbonil(-C=O) gruplarının piki ve 1592 cm^{-1} dalga sayısında alken (C=C) grupları görüldü. Kalsinasyon sonrası tüm elde edilen tüm ürünlerde Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9’da bu bağlara ait piklerin şiddetinin azaldığı belirlendi.



Şekil 5.7. Hidroçarların 700°C’de kalsinasyon işlemi sonrası FTIR spektrumu a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.



Şekil 5.8. Asit(H_2SO_4) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası FTIR spektrumu a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

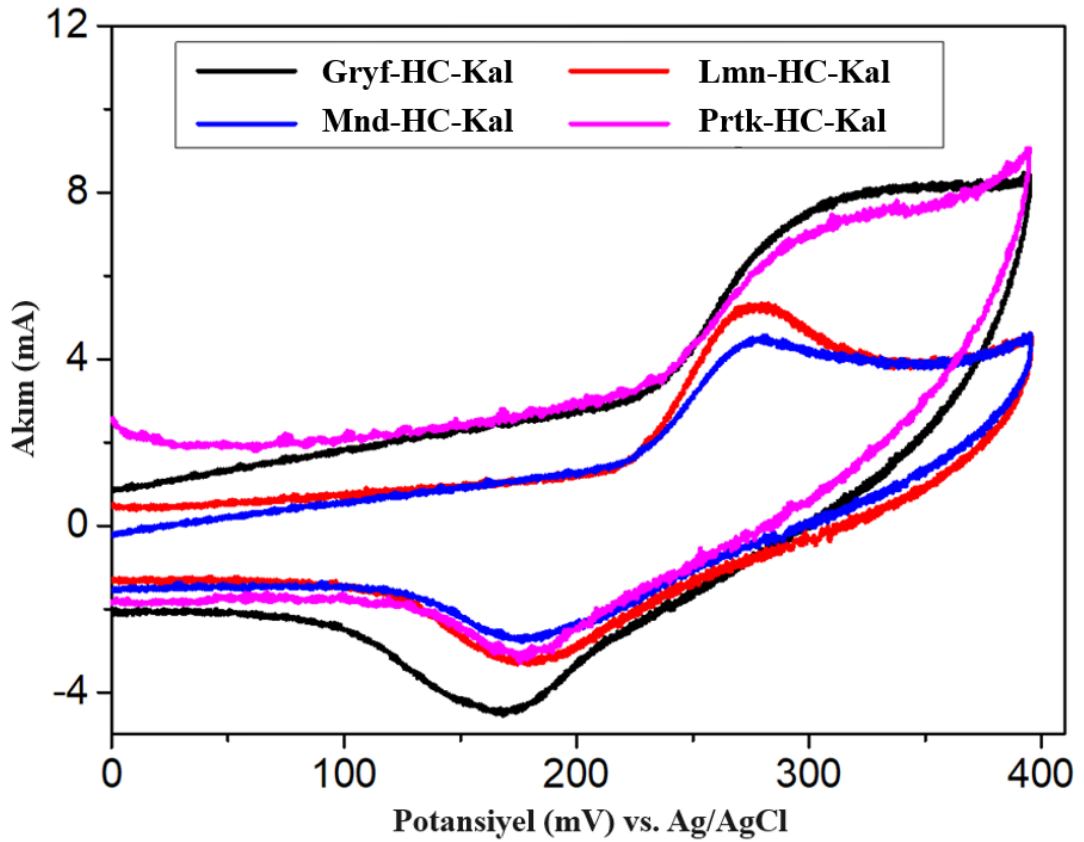


Şekil 5.9. Baz(KOH) ile aktivasyonu sağlanan hidroçarların kalsinasyon işlemi sonrası FTIR spektrumları a) Greyfurt, b) Limon, c) Mandalina, d) Portakal.

5.4. ÇEVİRİM VOLTAMETRİSİ (CV)

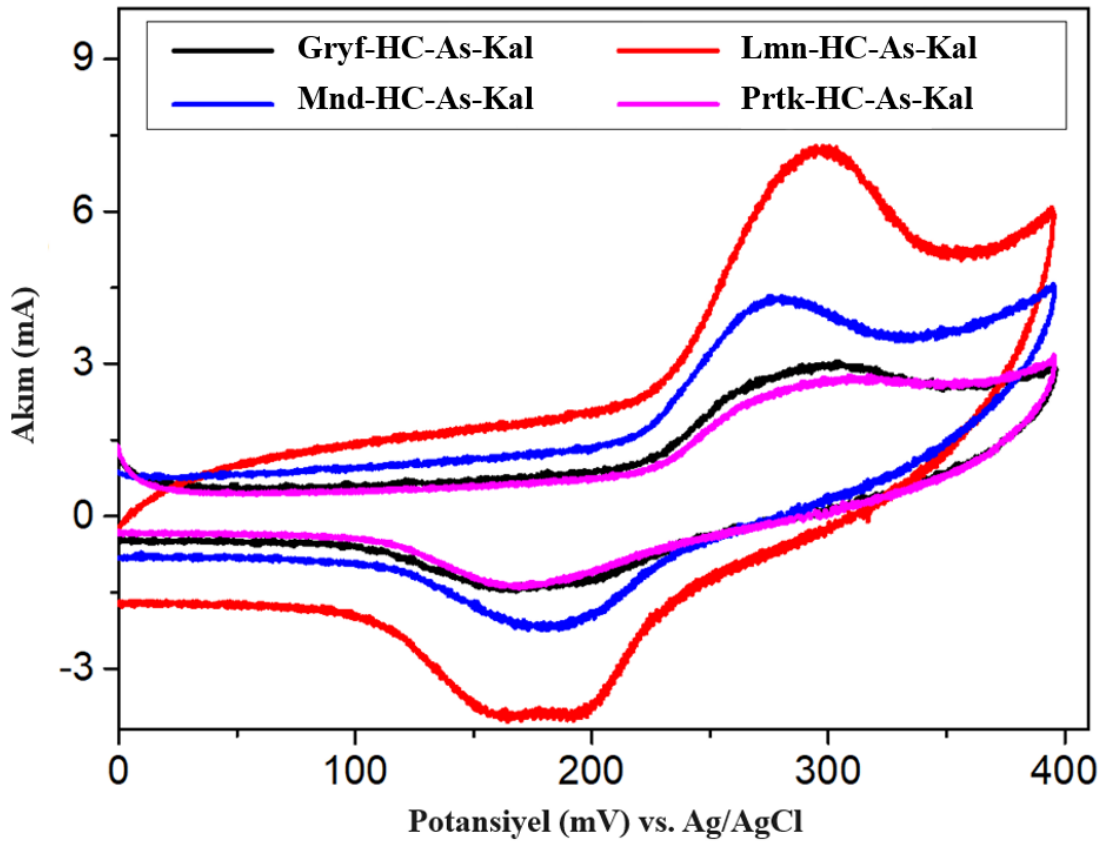
Sentezlenen hidroçar malzemelerinin kalsinasyon işlemi sonrası üç elektrodlu elektrokimyasal analiz yöntemi ile çevrim voltametri ölçümleri yapıldı. 70 mV/s tarama hızlarında yapılan bu ölçümlerden elde edilen grafikler aşağıda sunuldu. Bu tarama hızının ve 0 V ile 0,4 V potansiyel aralığının tercih edilmesinin sebebi potansiyellerdeki girişim ve voltaj sıçramalarının düzgün bir şekilde gözlemlenebildiği aralık olmasıdır [45]. Grafik üzerinde oluşan tümseklerin redoks reaksiyonu ve elektriksel çift katmanlı performanstan gerçekleşiyor olabileceği bilinmektedir [46]. Tarama hızına bağlı olarak değişen akım değerlerin ile çizilen grafiklerdeki sonuçlara bakıldığında, anodik ve katodik bölgelerde birbirine benzer şekilde 0,17 V ve 0,28 V’de bir çift faradaik redoks piki(tümseği) gözlemlendi. Bu piklerin yükseklikleri ve gözlenen eğrilerin alanları, iyonların elektrolitteki difüzyon hızıyla

doğrudan ilişkili olan tarama hızına bağlı olarak değişmekte. Tarama hızı arttıkça grafiğin integral alanı da doğrusal olarak artar. Bu doğrusallık genel olarak elektrod yüzeyindeki indirgeme/oksidasyon reaksiyonlarının tersinir olarak gerçekleştiğini ve yükleme mekanizmasının genellikle difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Bu nedenle elektrod/elektrolit yüzey etkileşiminin tersinir olarak gerçekleştiği söylenebilir. Grafiklerin integral alanlarındaki artış, difüzyon hızı yani iyonların elektrod yüzeyine yayılım hızlarındaki artışa işaret etmektedir. Difüzyon hızının düşük olduğu akımlarda iyonlar elektrod üzerinde yavaş yavaş toplandıklarından dolayı iç kısımlara daha kolay ulaşabilmektedir [45]. Difüzyon hızlarının hidroçarlar arasında karşılaştırıldığı durumda (Şekil 5.10) greyfurt ve portakalın difüzyon hızlarının birbirine yakın olduğu ve limon ve mandalınanın da birbirine benzer karaktere sahip olduğu görülmektedir. Yapılan analizde limon ve mandalınanın integral alanının diğer iki karbona göre daha düşük değerde olduğu ve daha düşük difüzyon hızları ile iyonların elektrod yüzeyine yayıldığı söylenebilir.



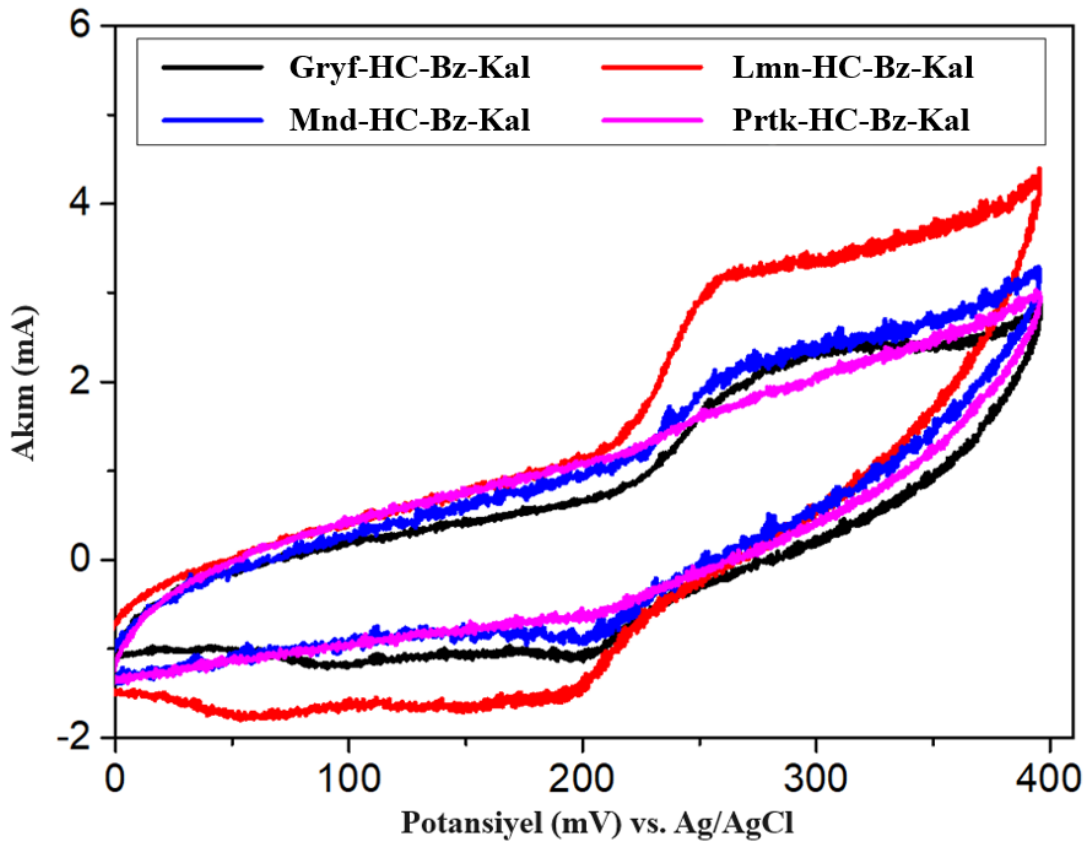
Şekil 5.10. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 70 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri diyagramı.

Hidroçarlar arasındaki akım ve potansiyel farklarını en iyi gözlemleyebildiğimiz tarama hızının 70 mV/s olmasından dolayı tercih edildi. Eğrilerin dikdörtgene benzer şekiller sergilemesi, elektrod arayüzünde EDCL mekanizmasına giren iyonların daha iyi bir yük dağılımına sahip olduğunu göstermektedir [42]. Aynı zamanda CV profillerinin şekli elektrod malzemelerinin kapasitif davranışlarını ve iletkenlikleri hakkında bize bilgi vermektedir [47]. Genel olarak bakıldığında grafiklerin birbirine oldukça benzer eğrilere sahip olduğu ve şekillerin dikdörtgenden uzak olduğu açıkça görülebilmektedir. Bunun nedeni hidroçarların içerisindeki heteroatomların varlığından kaynaklanan oksidasyonun meydana gelmesi olabilir [40]. CV eğrilerindeki tümsekler asit aktivasyonunda (Şekil 5.11), kalsinasyon ile elde edilen numunelerinkine benzerdir. Asit aktivasyonundaki (Şekil 5.11) integral alanları karşılaştırdığımızda limon için difüzyon hızının diğer hidroçarlarına oranla daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 5.11. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 70 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri diyagramı.

Baz aktivasyonu ile elde edilen karbon elektrodların integral alanları diğerlerine göre azaldı (Şekil 5.12). Bu da difüzyon hızlarında bir azalma olduğunu göstermektedir ve baz aktivasyonunda iyonların daha iyi dağılmış olabileceği düşünülebilir. Elementel analiz sonuçlarında artan oksijen miktarı görülmüştü. Artan bu heteroatom etkisinin iyon dağılımının daha kararlı hale gelmesine katkı sağlamış olabileceği ve böylece psödokapasitans etkinin daha baskın olması ve kapasitans değerlerinde artış olması beklenebilir. Yapılan GCD analizleri sonuçlarında bu yorumu destekler nitelikte bulgular bulundu.

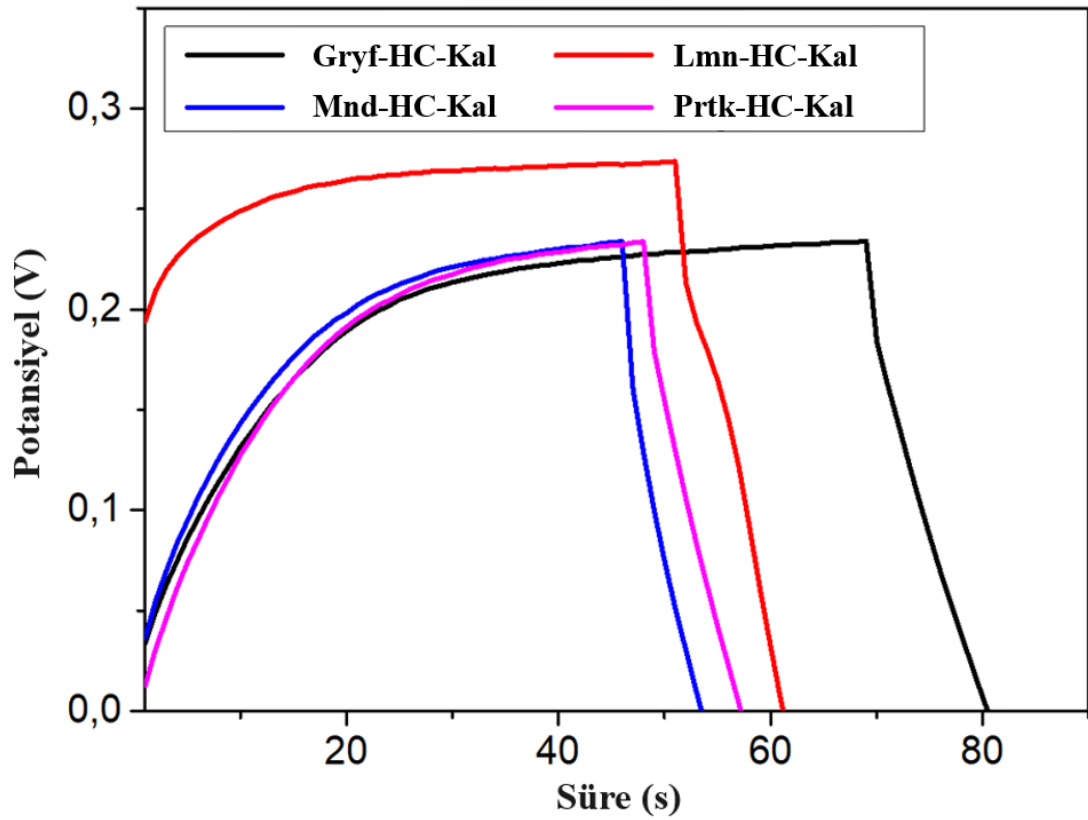


Şekil 5.12. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 70 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri diyagramı.

5.5. GALVANOSTATİK ŞARJ-DEŞARJ

Sentezlenen hidroçar malzemelerinin kalsinasyon işlemi sonrası üç elektrodlu elektrokimyasal analiz yöntemi ile 0,01 – 0,3 V ve 0,01 – 0,5 V potansiyel aralığındaki

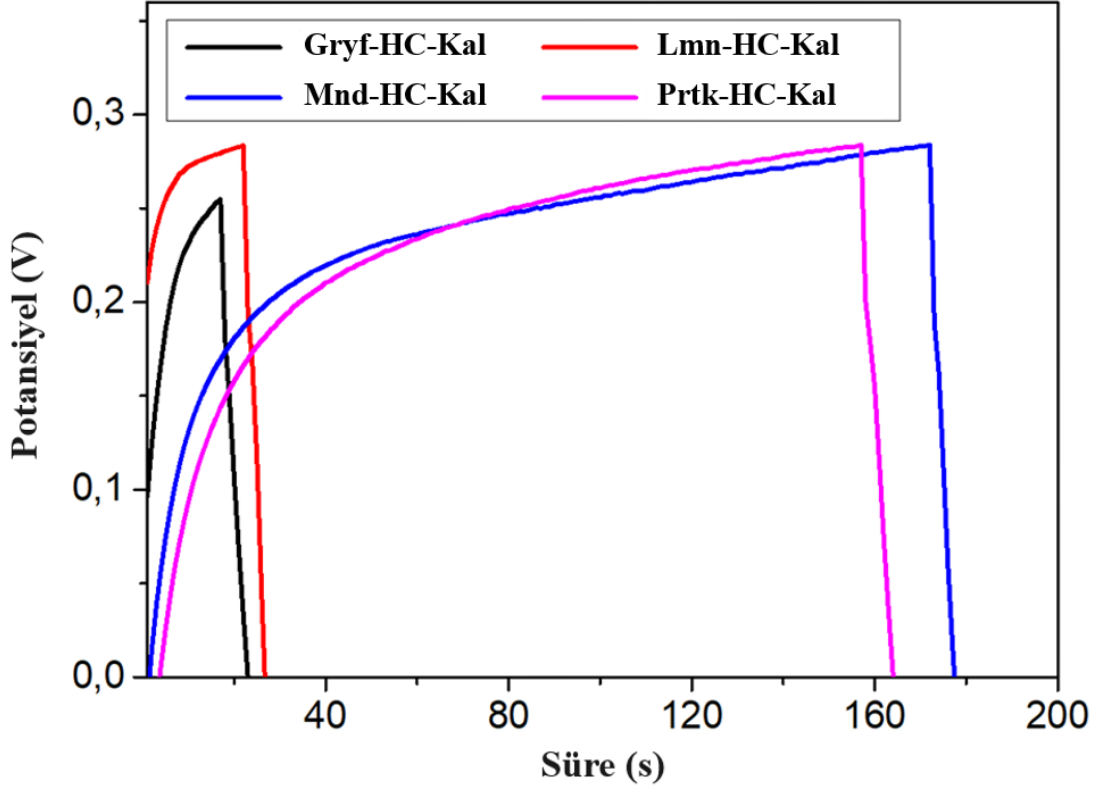
galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri yapıldı. Şarj-deşarj eğrilerinde üçgen şeklinin korunması beklenmektedir. Doğrusallıktan saparak yatay bir çizginin meydana gelmesi iç direncin oluştuğunu göstermektedir. Şarj-deşarj eğrilerindeki bu sapmanın sebebinin heteroatomların psödokapasitif etkisinden kaynaklandığı bilinmektedir [40]. Şekil 5.13'teki grafiklere bakıldığında tüm karbonların şarj olurken meydana gelen düzlemsel çizginin yüksek oranda iç direncin meydana geldiğini gösterdi. Bu iç direncin, limonda şarjın daha yüksek potansiyel değerlerinde meydana gelmesinden dolayı en fazla olduğu belirlendi. Grafiklerinin üçgensellikten uzak olmasının da heteroatomlardan kaynaklanan psödokapasitif etkinin baskın olduğu ortaya koymaktadır. Tüm karbonlar için deşarj süreleri ve eğimleri birbirine yakın olsa da en iyi sonuç greyfurttan elde edildi.



Şekil 5.13. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.

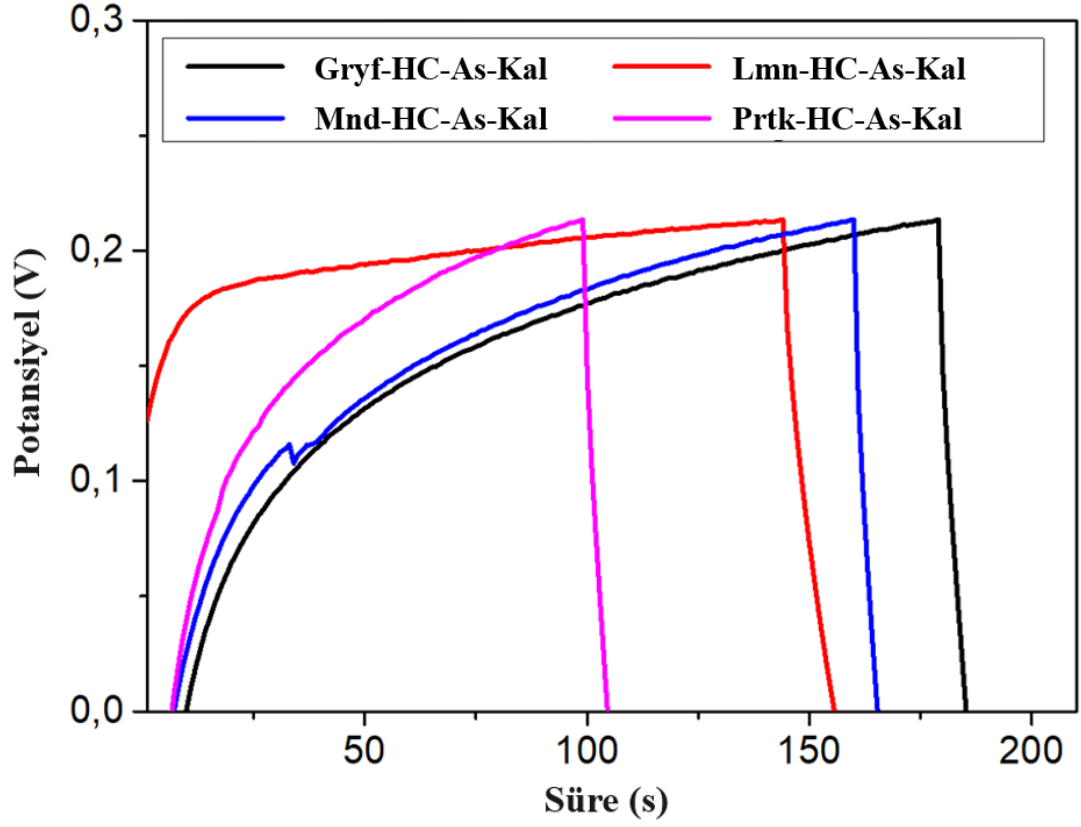
Şekil 5.14'te akım hızının artmasıyla birlikte greyfurt ve limonun oldukça hızlı şarj olduğu tespit edildi. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde artan akım hızında

elektrodların yüzeyinin hızlı bir şekilde iyonlarla dolduğu, bu iyonların elektrod yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturduğu, bundan dolayı iyonların elektrodun iç kısımlarına ulaşamadığı ve daha düşük deşarj süresi ve kapasite değerlerinin elde edildiği bilinmektedir [45,48]. Bu pasif tabaka etkisinin limondan ve greyfurttan elde edilen karbonlarda diğerlerine kıyasla daha fazla meydana geldiği belirlendi.



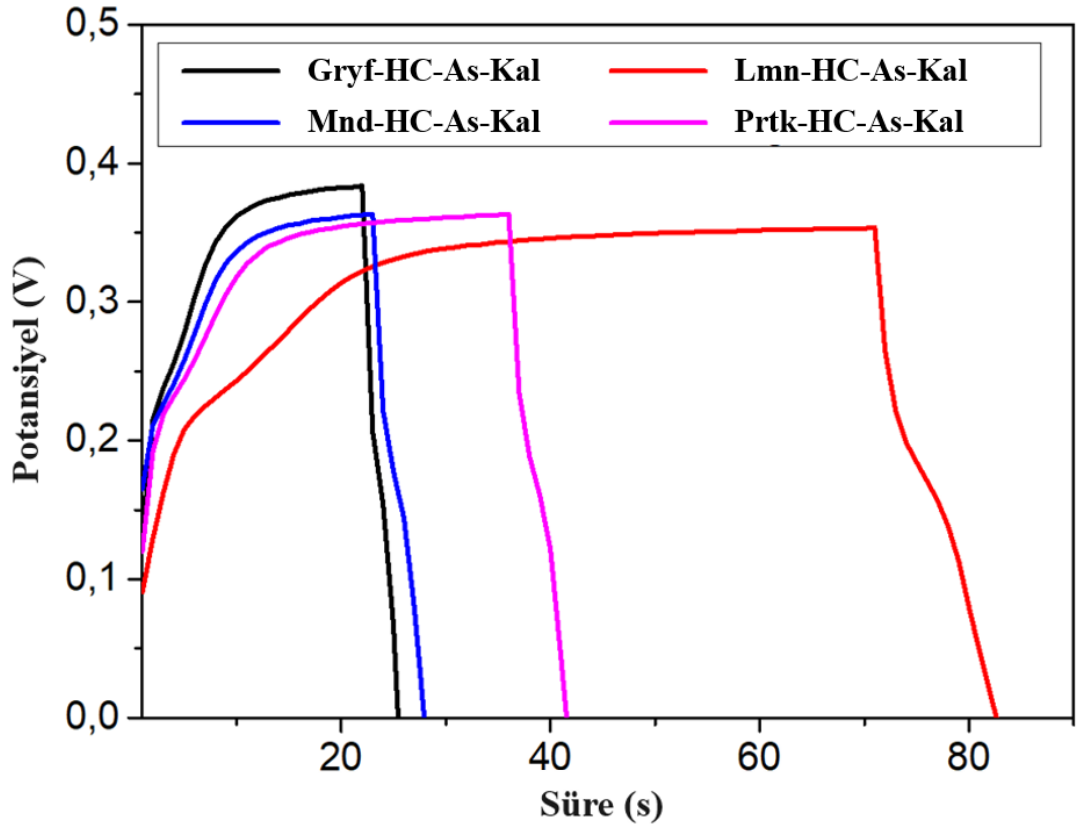
Şekil 5.14. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 1.00 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.

Şekil 5.15'te Asit aktivasyonu ile elde edilen karbonların tümünde benzer galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin oluştuğu belirlendi. İç direncin en fazla olduğu elektrod portakal kabuğundan elde edildi. Deşarj süreleri ise birbirlerine oldukça yakındır.



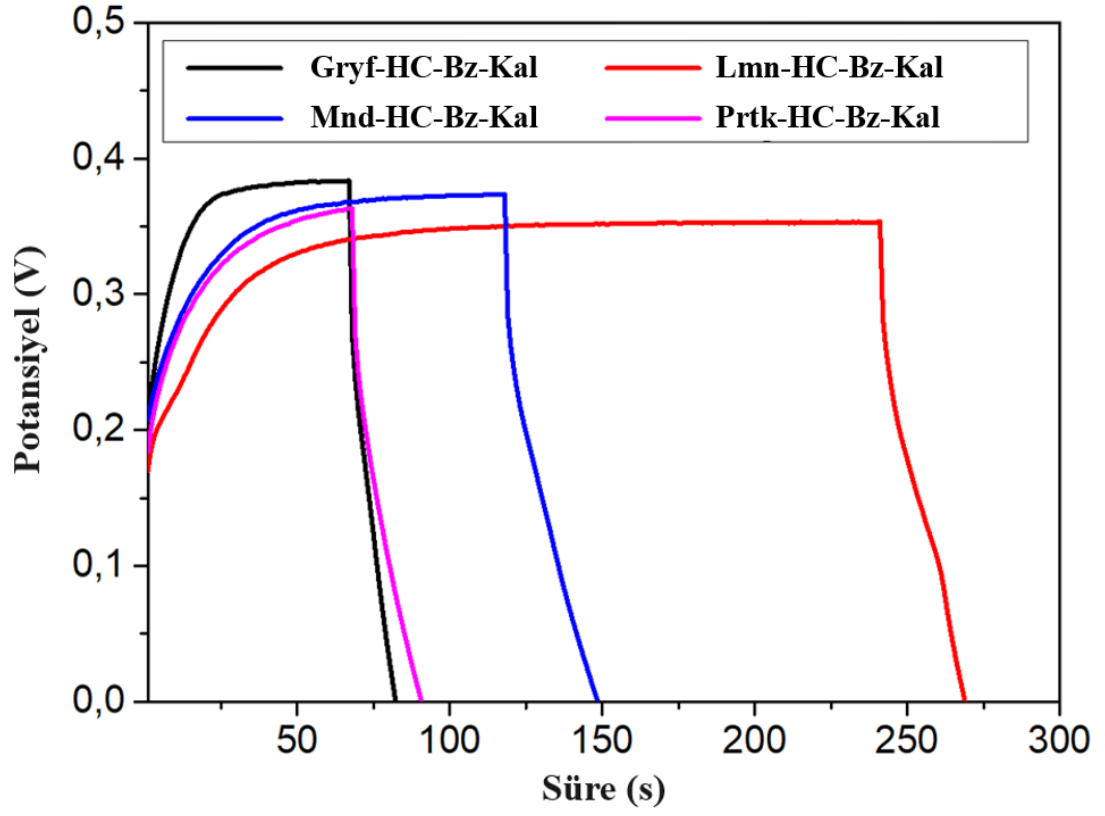
Şekil 5.15. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.

Şekil 5.16'da akım hızının artırılmasıyla yukarıda açıklandığı üzere oluşan pasif tabakanın etkisi ile şarj sürelerinde azalma meydana geldi. Oluşan pasif tabaka greyfurt ve mandalina kabuklarından elde edilen elektrotlarda daha fazla meydana geldi. En uzundeşarj süresine sahip olan elektrod limon kabuğundan elde edildi. Ayrıca şarj-deşarj eğrileri yukarıdaki diyagramlara göre daha yüksek potansiyel değerlerinde meydana geldi.



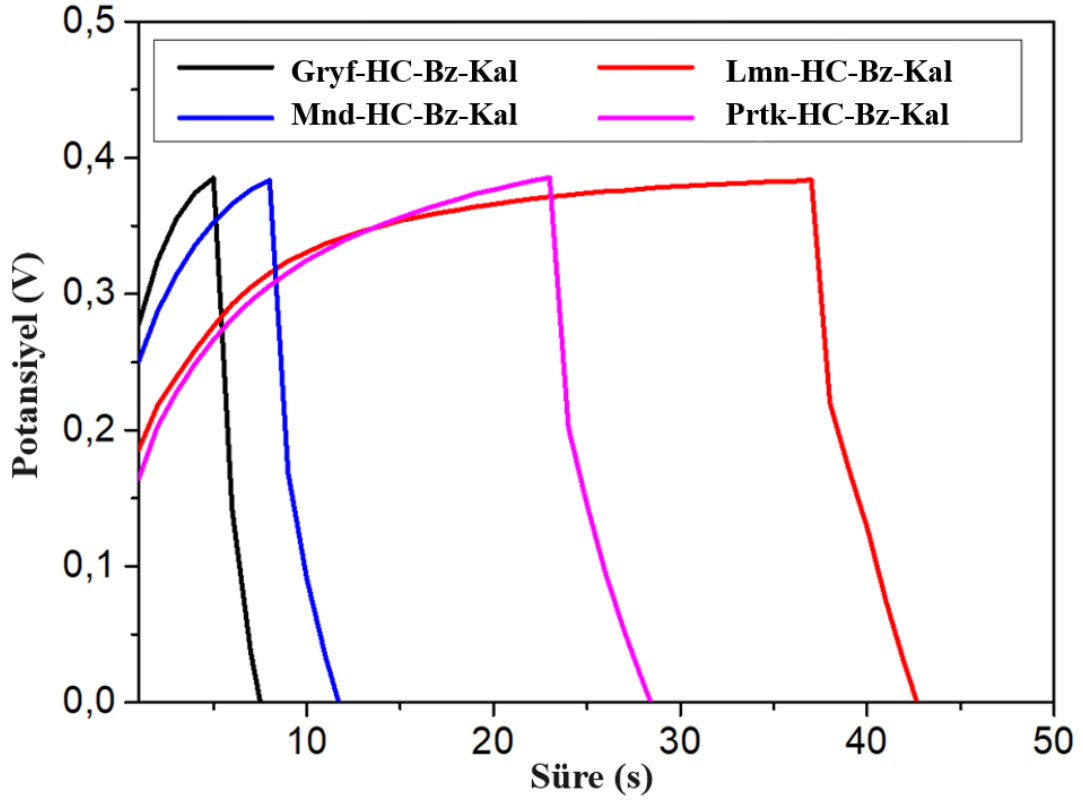
Şekil 5.16. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 1.00 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.

Şekil 5.17'yi incelediğimizde psödokapasitif kapasitif etkinin baz aktivasyonu ve kalsinasyon ile elde edilen karbonlarda meydana geldiği, pasif tabak etkisinin ise en fazla greyfurt ve portakal en az ise limon kabuğundan elde edilen elektrolarda meydana geldiği belirlendi.



Şekil 5.17. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.

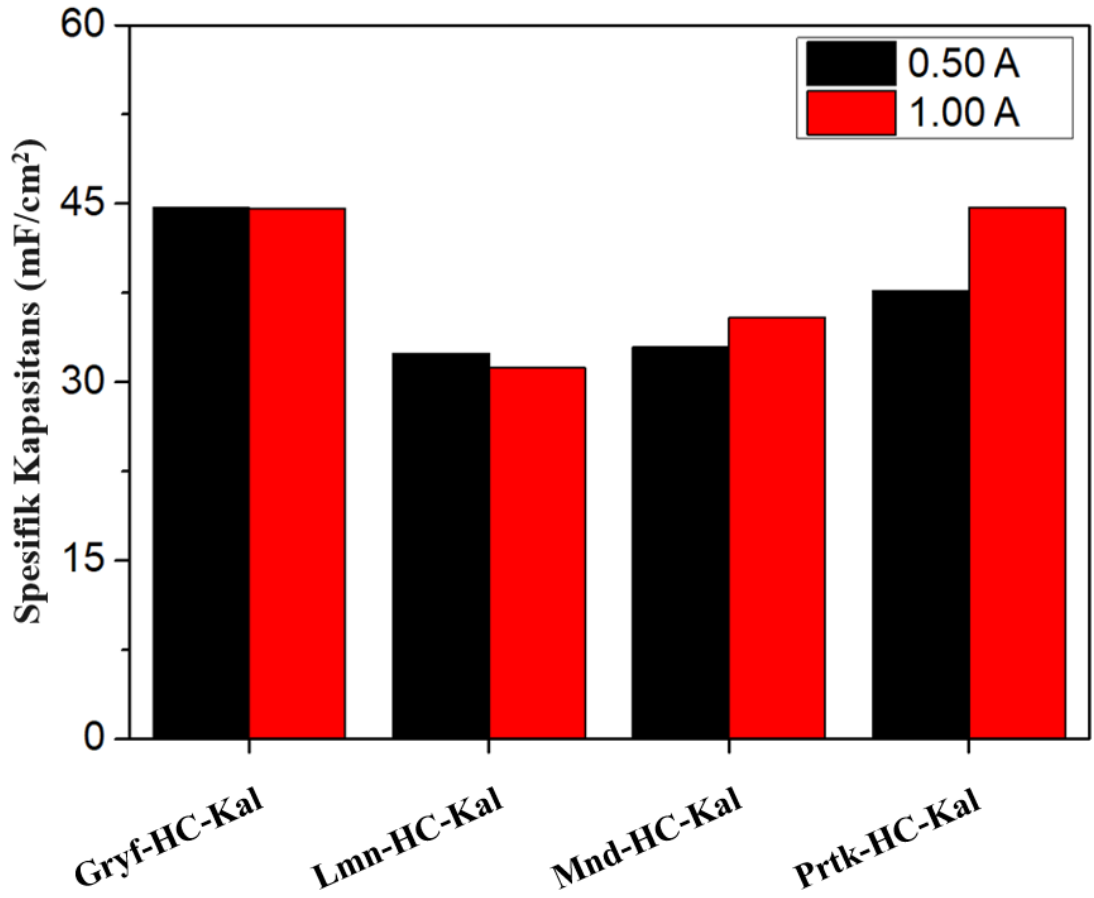
Şekil 5.18’de baktığımızda beklendiği üzere artan akım hızının pasif tabaka etkisini artırdığı tespit edildi. Bundan en az etkilenen elektrod ise limon kabuğundan elde edildi.



Şekil 5.18. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 1.00 A akımda galvanostatik şarj-deşarj diyagramı.

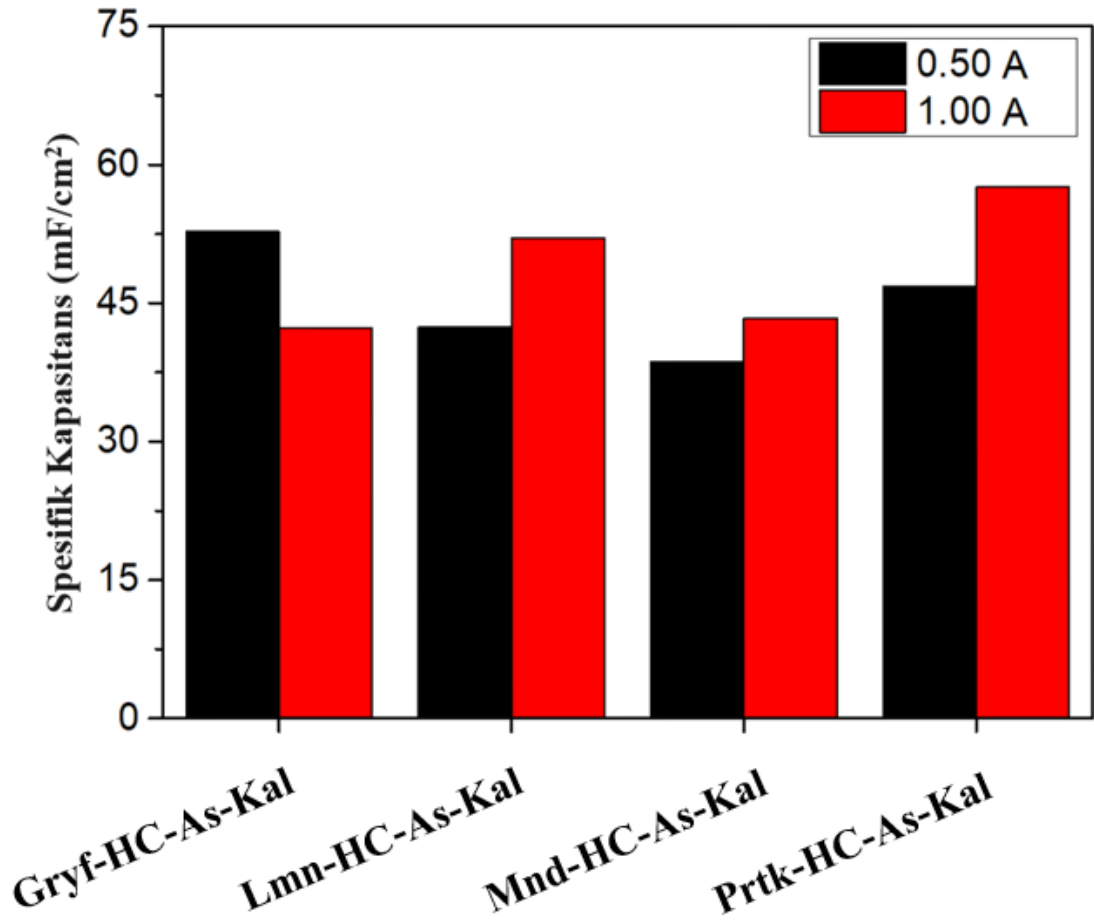
5.7. SPESİFİK KAPASİTANS

Şekil 5.19'daki HTK kalsinasyonu sonrası spesifik kapasitans değerlerine bakıldığında her iki akım değerinde de birbirlerini yakın sonuçlar verdiği tespit edildi. Benzer şekilde farklı turuncgil atıklarının kullanılmasının kapasite değerinde büyük bir fark oluşturmadığı belirlendi. Testlerin gerçekleştirildiği akımlarda elektrodların yüzeylerinin iyon transferine karşı kararlı kalabildiği görüldü. En yüksek kapasite değerinin ($44,8 \text{ mF/cm}^2$) ve değişen akım değerinde en az kapasite kaybının olduğu elektrod greyfurt kabuğundan elde edildi.



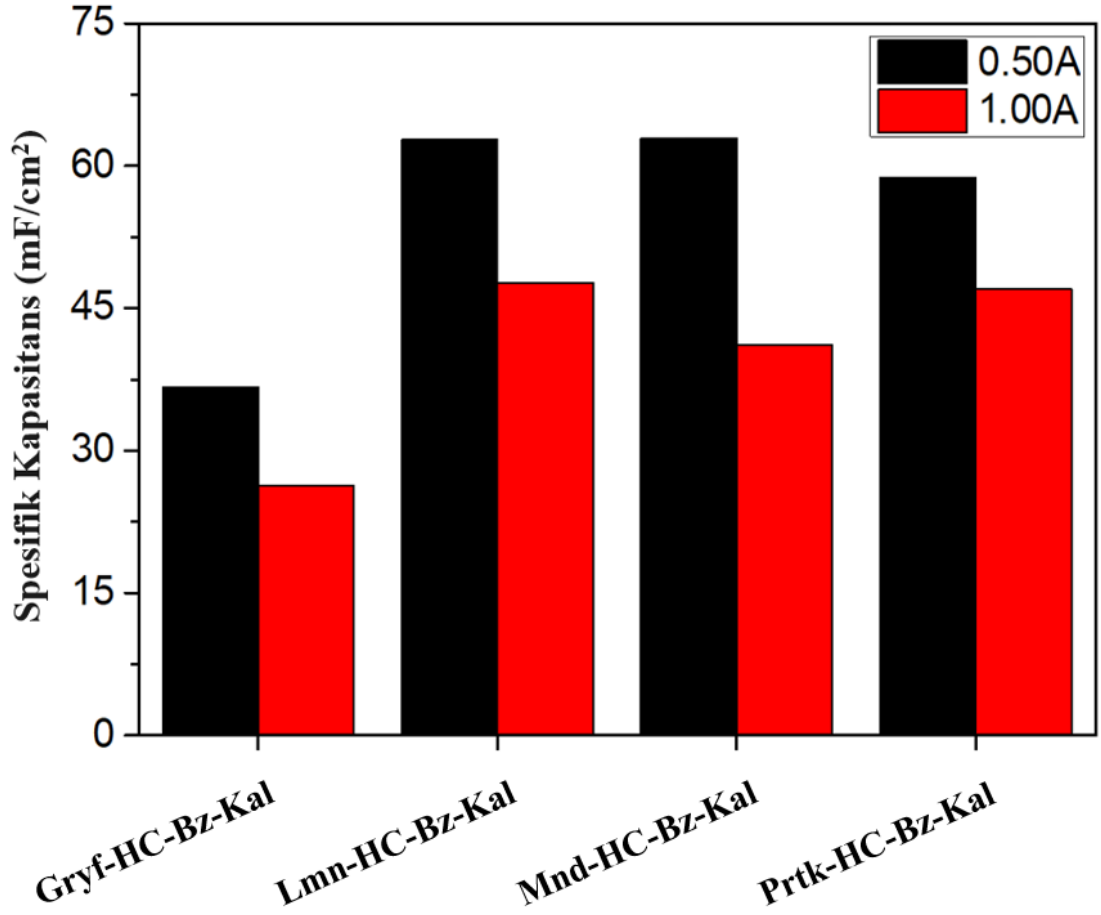
Şekil 5.19. Hidrotermal karbonizasyon ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 ve 1.00 A akımdaki özgül kapasitans değerleri.

Şekil 5.20'yi incelediğimizde asit aktivasyonu ve kalsinasyon ile elde edilen tüm elektrodların da kapasite değerlerinin yine birbirlerine çok yakın olduğu bulundu. Bu karbonların yüzeyinde oluşan porozitenin miktarı muhtemelen sadece kalsinasyon yapılan karbonlara göre daha fazla olduğundan kapasitans değerlerinde yaklaşık %5 ila %10 arasında artış olduğu hesaplandı. Her iki akım hızında da önemli bir kapasite kaybı tespit edilmedi.



Şekil 5.20. Hidrotermal karbonizasyon, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası hidroçarların 0.50 ve 1.00 A akımdaki spesifik kapasitans değerleri.

Şekil 5.21'e baktığımızda en yüksek kapasite değerlerine baz aktivasyonu ve kalsinasyon sonrası elde edilen karbonlarda ulaşıldı. Bu değerler, 0.5 A akım hızında limon ve mandalina kabuklarından elde edilen elektrotlarda 64,3 ve 65,1 mF/cm² olarak hesaplandı. Artan porozitenin buna sebep olduğu düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında da bahsedilen artan oksijen heteroatomlarının psödokapasitif etkisinden ileri geldiği düşünülmektedir [46,49]. Diğer taraftan, akım hızının artırılmasıyla oksijen heteroatomlarından dolayı elektrod yüzeyinde daha fazla pasif tabaka oluştu ve bu da kapasite kaybına sebep oldu. Baz aktivasyonu ve kalsinasyonu ile elde edilen tüm elektrotlarda benzer sonuçlar gözlemlendi.



Şekil 5.21. Hidrotermal karbonizasyon, baz aktivasyonu ve kalsinasyondan sonra 0,50 ve 1,00 A akımda hidroçarların spesifik kapasitans değerleri.

Bu tezde elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında benzer deneysel proseslerin gerçekleştirildiği çalışmalara denk gelinmedi. Farklı biyokütlerden genellikle aktif karbon eldesi ya da benzer atık biyokütlenin kullanıldığı pek çok çalışma yapıldı ve bunlardan bazıları tezin 2. Bölümde sunuldu.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, lignoselülozik biyokütle olan turunçgil kabuklarının süperkapasitörlerde elektrod malzemesi olarak kullanım performansı, geliştirilmesi ve turunçgil kabuklarından hangisinin, elektrod malzemesi için daha iyi bir seçenek olabileceği konusunda araştırması ve deneyleri yapıldı.

Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında hidrotermal karbonizasyon işlemi öncesi hammaddelerin karbon oranları oldukça benzerdir. HTK işlemiyle birlikte karbon oranları neredeyse iki katına çıkmış olup, oksijen oranları ise yaklaşık yarı yarıya azaldı. Kalsinasyon işlemi sonrasında HC'lardaki karbon oranında hammaddeye göre %100, HC'ye göre %30 civarındadır. Fakat baz aktivasyonu sonucunda oksijen miktarında artış meydana geldi.

Sem görüntülerine bakıldığında kalsinasyon sonrası lignoselülozik yapının neredeyse yok olduğu ve karbon küreselleşmesinin varlığını görmekteyiz. Yapılan asit ve baz aktivasyon işlemleriyle birlikte küre morfolojisinden bozunum ve porozite görülmektedir. En fazla porozitenin baz aktivasyonu ile elde edilen karbonlarda meydana geldiği belirlendi.

Elektrokimyasal analizlerde CV eğrileri incelendiğinde dikdörtgenden uzak eğriler görüldü. Bu da bize süperkapasitör mekanizmasına giren iyonların iyi bir yük dağılımına sahip olmadığını gösterdi. İyonlar iyi dağılamadığı için hızlı bir şekilde boşaltım gerçekleşti. Heteroatom kaynaklı redoks reaksiyonları neticesinde anodik ve katodik bölgede tümsekler oluştu. Elektrodlar arasında karşılaştırma yapılacak olursa en iyi iyon dağılımının baz aktivasyonunda olduğu belirlendi.

CV grafikleri incelendiğinde ise elektrodların ortalama 45 mF/cm^2 kapasitans değerlerinde olduğu hesaplandı. HTK'ların kalsinasyonu ve asit aktivasyonu ile elde edilen elektrodların $0,5 \text{ A}$ ve $1,0 \text{ A}$ akım değerlerinde önemli bir kapasite kaybı meydana gelmedi. Diğer taraftan baz aktivasyonu sonunda elde edilen elektrodlardan en yüksek kapasite değeri elde edilmiş olsa da ($65,1 \text{ mF/cm}^2$) akım hızının artışı ile kapasite değeri yaklaşık %42 oranında düştü.

Farklı turunçgil kabuklarından elde edilen elektrodların elektrokimyasal analiz sonuçları birbirlerinden farklı olarak hesaplandı. Bu da deney şartlarındaki en ufak değişiklik ile sonuçlar değişebileceğini gösterdi. Bu tez ile turunçgil kabuklarının hidrotermal karbonizasyonu ile üretilen karbonlardan yaklaşık 45 ile 65 mF/cm^2 kapasitans değerlerinde elektrod malzemelerin üretilebileceği sonucuna ulaşıldı.

KAYNAKLAR

1. Wang, J., Zhang, X., Li, Z., Ma, Y., and Ma, L., "Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors", *Journal Of Power Sources*, 451: 227794 (2020).
2. Çabuk, S. N., "Atık kumaştan üretilen heteroatom katkılı aktif karbonun süperkapasitör performansı", masterThesis, *Ankara : Ankara Üniversitesi : Fen Bilimleri Enstitüsü : Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, (2020).
3. Pandolfo, A. G. and Hollenkamp, A. F., "Carbon properties and their role in supercapacitors", *Journal Of Power Sources*, 157 (1): 11–27 (2006).
4. Kötz, R. and Carlen, M., "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, 45 (15): 2483–2498 (2000).
5. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A., and Kwon, E. E., "Recent advancements in supercapacitor technology", *Nano Energy*, 52: 441–473 (2018).
6. Saikia, B. K., Benoy, S. M., Bora, M., Tamuly, J., Pandey, M., and Bhattacharya, D., "A brief review on supercapacitor energy storage devices and utilization of natural carbon resources as their electrode materials", *Fuel*, 282: 118796 (2020).
7. Lei, C., Markoulidis, F., Ashitaka, Z., and Lekakou, C., "Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC)", *Electrochimica Acta*, 92: 183–187 (2013).
8. Burke, A., "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology", *Journal Of Power Sources*, 91 (1): 37–50 (2000).
9. Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., and Zhang, L., "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 34 (11): 4889–4899 (2009).
10. Zhang, L. L. and Zhao, X. S., "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", *Chemical Society Reviews*, 38 (9): 2520–2531 (2009).
11. Burke, A., "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, 53 (3): 1083–1091 (2007).
12. Lei, C., Wilson, P., and Lekakou, C., "Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for

- electrochemical supercapacitors", *Journal Of Power Sources*, 196 (18): 7823–7827 (2011).
13. Obreja, V. V. N., "On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—A review", *Physica E: Low-Dimensional Systems And Nanostructures*, 40 (7): 2596–2605 (2008).
 14. Killi, H., "Yüksek ve kararlı elektrokimyasal enerji depolaması için Co@WO₃/Ni kompozit elektrodunun fabrikasyonu", masterThesis, *Bursa Uludağ Üniversitesi*, (2022).
 15. Arbizzani, C., Mastragostino, M., and Soavi, F., "New trends in electrochemical supercapacitors", *Journal Of Power Sources*, 100 (1): 164–170 (2001).
 16. Conway, B. E., "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications", *Springer Science & Business Media*, 714 (2013).
 17. Sun, J., Huang, Y., Sze Sea, Y. N., Xue, Q., Wang, Z., Zhu, M., Li, H., Tao, X., Zhi, C., and Hu, H., "Recent progress of fiber-shaped asymmetric supercapacitors", *Materials Today Energy*, 5: 1–14 (2017).
 18. Liu, Y. and Peng, X., "Recent advances of supercapacitors based on two-dimensional materials", *Applied Materials Today*, 8: 104–115 (2017).
 19. Dai, J., Fu, K., Palanisamy, R., Gong, A., Pastel, G., Kornfeld, R., Zhu, H., Sanghadasa, M., Bekyarova, E., and Hu, L., "A solid state energy storage device with supercapacitor–battery hybrid design", *Journal Of Materials Chemistry A*, 5 (29): 15266–15272 (2017).
 20. Qu, D., Feng, X., Wei, X., Guo, L., Cai, H., Tang, H., and Xie, Z., "Synthesis of MnO nano-particle@Flourine doped carbon and its application in hybrid supercapacitor", *Applied Surface Science*, 413: 344–350 (2017).
 21. Elshahawy, A. M., Guan, C., Li, X., Zhang, H., Hu, Y., Wu, H., Pennycook, S. J., and Wang, J., "Sulfur-doped cobalt phosphide nanotube arrays for highly stable hybrid supercapacitor", *Nano Energy*, 39: 162–171 (2017).
 22. Makino, S., Yamamoto, R., Sugimoto, S., and Sugimoto, W., "Room temperature performance of 4 V aqueous hybrid supercapacitor using multi-layered lithium-doped carbon negative electrode", *Journal Of Power Sources*, 326: 711–716 (2016).
 23. Kim, S., Lee, J., Kang, J. S., Jo, K., Kim, S., Sung, Y.-E., and Yoon, J., "Lithium recovery from brine using a λ -MnO₂/activated carbon hybrid supercapacitor system", *Chemosphere*, 125: 50–56 (2015).
 24. Saini, S., Chand, P., and Joshi, A., "Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review", *Journal Of Energy Storage*, 39: 102646 (2021).

25. Yan, J., Wang, Q., Wei, T., and Fan, Z., "Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities", *Advanced Energy Materials*, 4 (4): 1300816 (2014).
26. Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., and Mumme, J., "Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production", (2014).
27. Pauline, A. L. and Joseph, K., "Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters", *Fuel*, 279: 118472 (2020).
28. Shen, Y., "A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products", *Biomass And Bioenergy*, 134: 105479 (2020).
29. Jain, A., Balasubramanian, R., and Srinivasan, M. P., "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review", *Chemical Engineering Journal*, 283: 789–805 (2016).
30. Maniscalco, M. P., Volpe, M., and Messineo, A., "Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review", *Energies*, 13 (16): 4098 (2020).
31. Kruse, A., "Supercritical water gasification", *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, 2 (5): 415–437 (2008).
32. Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J.-W., and Kim, H.-J., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review", *Biomass And Bioenergy*, 130: 105384 (2019).
33. Wang, J. and Wang, S., "Preparation, modification and environmental application of biochar: A review", *Journal Of Cleaner Production*, 227: 1002–1022 (2019).
34. Kwiatkowski, M. and Broniek, E., "An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation", *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 529: 443–453 (2017).
35. Menezes, D., Montes de Oca-Vásquez, G., Vega-Baudrit, J., Rojas-Álvarez, M., Corrales-Castillo, J., and Murillo-Araya, L., "Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities", *Biomass Conversion And Biorefinery*, 12: (2022).
36. Lv, Y., Zhang, F., Dou, Y., Zhai, Y., Wang, J., Liu, H., Xia, Y., Tu, B., and Zhao, D., "A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application", *Journal Of Materials Chemistry*, 22: 93 (2011).

37. Peng, C., Lang, J., Xu, S., and Wang, X., "Oxygen-enriched activated carbons from pomelo peel in high energy density supercapacitors", *RSC Advances*, 4 (97): 54662–54667 (2014).
38. Chinnadurai, D., Kim, H.-J., Karupannan, S., and Prabakar, K., "Multiscale honeycomb-structured activated carbon obtained from nitrogen-containing mandarin peel: high-performance supercapacitors with significant cycling stability", *New Journal Of Chemistry*, 43 (8): 3486–3492 (2019).
39. Mehare, M., Deshmukh, A., and Dhoble, S. J., "Bio-waste lemon peel derived carbon based electrode in perspective of supercapacitor", *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 32: (2021).
40. Zhou, Y., Yan, W., Yu, X., Chen, T., Wang, S., and Zhao, W., "Boron and nitrogen co-doped porous carbon for supercapacitors: A comparison between a microwave-assisted and a conventional hydrothermal process", *Journal Of Energy Storage*, 32: 101706 (2020).
41. Zhang, W., Lin, N., Liu, D., Xu, J., Sha, J., Yin, J., Tan, X., Yang, H., Lu, H., and Lin, H., "Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications", *Energy*, 128: 618–625 (2017).
42. Raghu, M. S., Parashuram, L., Kumar, K. Y., Prasanna, B. P., Rao, S., Krishnaiah, P., Prashanth, K. N., Kumar, C. B. P., and Alrobei, H., "Facile green synthesis of boroncarbonitride using orange peel; Its application in high-performance supercapacitors and detection of levodopa in real samples", *Materials Today Communications*, 24: 101033 (2020).
43. Simsir, H., Eltugral, N., and Karagoz, S., "Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization", *Bioresource Technology*, 246: 82–87 (2017).
44. Li, M., Li, W., and Liu, S., "Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose", *Carbohydrate Research*, 346 (8): 999–1004 (2011).
45. Mashrah, M. and Polat, S., "Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of GNPs-doped MgFe₂O₄ electrodes for supercapacitors", *Solid State Ionics*, 391: 116107 (2023).
46. Fu, G., Li, Q., Ye, J., Han, J., Wang, J., Zhai, L., and Zhu, Y., "Hierarchical porous carbon with high nitrogen content derived from plant waste (pomelo peel) for supercapacitor", *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 29 (9): 7707–7717 (2018).

47. Kaipannan, S., Nagarajan, S., Manickavasakam, K., and Sathish, M., "Orange Peel Derived Activated Carbon for Fabrication of High-Energy and High-Rate Supercapacitors", *ChemistrySelect*, 2: 11384–11392 (2017).
48. Liu, W., Feng, Y., Yan, X., Chen, J., and Xue, Q., "Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots", *Advanced Functional Materials*, 23 (33): 4111–4122 (2013).
49. Zhao, L., Fan, L.-Z., Zhou, M.-Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., and Titirici, M.-M., "Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors", *Advanced Materials*, 22 (45): 5202–5206 (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Hasan DURMAZ 2015 yılında Karabük Üniversitesinde hazırlık öğrenimini başarıyla tamamlayıp, 2016 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde öğrenimine başladı ve 2020 yılında 3.18 diploma notuyla bitirdi. 2021 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.