

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOK İŞLEVİLİ, YAPISAL SÜPERKAPASİTÖRLERDE POTANSİYEL
UYGULAMALAR İÇİN MODİFİYE KARBON FİBERLERİN
GELİŞTİRİLMESİ

Şevval Nur KARADEMİR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇOK İŞLEVİLİ, YAPISAL SÜPERKAPASİTÖRLERDE POTANSİYEL UYGULAMALAR İÇİN MODİFİYE KARBON FİBERLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Şevval Nur KARADEMİR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İ. Işıl GÜRTEN İNAL

Bu tez çalışmasında, çok işlevli yapısal süperkapasitörlerde potansiyel malzeme olarak kullanılmak üzere, enerji depolama kapasiteleri iyileştirilmiş ve mekanik dayanımlarını koruyan modifiye karbon fiber kumaşlar geliştirilmiştir. Bu amaçla, atık biber posasından (salça fabrikası atığı) farklı kimyasal aktivasyon araçları (ZnCl_2 , K_2CO_3 , H_3PO_4) kullanılarak gözenekli karbon malzemeler üretilmiş, yüzey özellikleri, yüzey alanı, gözenek boyut ve parçacık boyut dağılımı, elementel analiz, FTIR, Raman, SEM-EDS, XPS; enerji depolama kapasiteleri ise döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Karbon fiber kumaşların yüzeyi, en iyi enerji depolama performansı gösteren aktif karbon örnekleri (BP/ K_2CO_3 1:1 ve BP/ ZnCl_2 1:1.5) ile farklı kütle oranlarında kaplanmıştır (%0, %2, %5, %10). Karşılaştırma amacıyla, karbon fiber kumaşlara doğrudan kimyasal aktivasyon işlemi de uygulanmıştır. Modifiye edilen tüm karbon fiber kumaşların, elektrokimyasal testleri de aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Karbon fiber kumaş yüzeyindeki aktif karbon miktarının artmasıyla elektrokimyasal performansın arttığı gözlenmiştir. Kütlece %10 aktif karbon ile modifiye edilmiş karbon fiberlerin spesifik kapasitansında orijinal fibere göre 19 kat artış elde edilmiştir. Orijinal karbon fiber ve aktif karbon ile modifiye edilen kumaşlardan epoksi reçine kullanılarak, vakum infüzyon yöntemiyle kompozit malzemeler hazırlanıp oda sıcaklığında çekme testleri gerçekleştirilmiş ve çekme dayanımlarında orijinal fibere göre önemli bir düşüş elde edilmemiştir. %0, %2, %5, %10 aktif karbon kaplı kompozitlerin çekme dayanımları sırasıyla; 513.41, 493.42, 502.76, ve 474.55 MPa olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, atık biyokütle temelli aktif karbonlar ile modifiye edilerek hazırlanan karbon fiber kompozitlerin yapısal süperkapasitör elektrotu olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu görülmüştür.

Mayıs 2024, 114 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yapısal süperkapasitörler, Karbon fiber, Aktif karbon, Enerji depolama, Mekanik özellikler

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF MODIFIED CARBON FIBERS FOR POTENTIAL APPLICATIONS IN MULTIFUNCTIONAL STRUCTURAL SUPERCAPACITORS

Şevval Nur KARADEMİR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. İ. Işıl GÜRTEN İNAL

In this thesis study, modified carbon fiber fabrics have been developed to be used as potential materials in multifunctional structural supercapacitors, with improved energy storage capacities and retained mechanical strengths. For this purpose, porous carbon materials were produced using different chemical activation agents (ZnCl_2 , K_2CO_3 , H_3PO_4) from red pepper waste (factory waste), and their surface properties were characterized by conducting surface area, pore size and particle size distribution, elemental analysis, FTIR, Raman, SEM-EDS, XPS techniques; while energy storage capacities were characterized by conducting cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and impedance spectroscopy (EIS) techniques. The surface of the carbon fiber fabrics was coated with activated carbon samples showing the best energy storage performance (BP/ K_2CO_3 1:1 and BP/ ZnCl_2 1:1.5) at different mass ratios (0%, 2%, 5%, 10%). For comparison, direct chemical activation process was also applied to carbon fiber fabrics. The electrochemical tests of all modified carbon fiber fabrics were conducted under the same conditions. An increase in the amount of activated carbon on the surface of carbon fiber fabrics was observed to enhance the electrochemical performance. A 19-fold increase in specific capacitance was obtained for carbon fibers modified with activated carbon at 10% mass ratio, compared to the original fiber. Composite materials were prepared using original carbon fiber and carbon fiber modified with activated carbon by using epoxy resin by vacuum infusion method, and tensile tests were performed at room temperature, showing no significant decrease in tensile strength compared to the original fiber. The tensile strengths of composites coated with activated carbon at 0%, 2%, 5%, and 10% mass ratios were determined to be 513.41, 493.42, 502.76, and 474.55 MPa, respectively. As a result, it was observed that carbon fiber composites prepared by modifying with waste biomass-based activated carbons have high potential to be used as structural supercapacitor electrodes.

May 2024, 114 pages

Key words: Structural supercapacitors, Carbon fiber, Activated carbon, Energy storage, Mechanical properties

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından “Çok İşlevli, Yapısal Süperkapasitörlerde Potansiyel Uygulamalar için Modifiye Karbon Fiberlerin Geliştirilmesi” başlıklı ve FYL-2023-3027 kodlu araştırma projesi ile desteklenmiştir.

Yapılan tez çalışması ile “6th International Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem2023)” isimli konferansa katılım sağlanmıştır.

Tez çalışmam boyunca bana her zaman destek olup, öneri ve tecrübeleriyle yol gösteren danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi İ. Işıl GÜRTEN İNAL’a, laboratuvar çalışmalarında hiçbir zaman yardımını ve güler yüzünü esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Yavuz GÖKÇE’ye, yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübeleriyle bana yardımcı olan değerli laboratuvar arkadaşım Ayşe OYMAK’a, çalışmalarımda bana her zaman yardımcı ve destek olan sevgili annem Nuran KARADEMİR, babam Ecz. Kenan KARADEMİR ve kardeşim Sühendan KARADEMİR’e, bu tez çalışmasının gerçekleşmesi için maddi destek sağlayan Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne, analizlerin yapılmasına imkan sağlayan Sayın Prof. Dr. Özgür DEMİRCAN’a (Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı), Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarı ve Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi Laboratuvarına teşekkürlerimi sunarım.

Şevval Nur KARADEMİR
Ankara, Mayıs 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1 Süperkapasitörler.....	6
2.1.1 Psödokapasitörler.....	7
2.1.2 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC).....	8
2.1.3 Hibrit süperkapasitörler.....	9
2.2 Yapısal Süperkapasitörler.....	10
2.2.1 Yapısal elektrotlar.....	10
2.2.2 Yapısal elektrolitler.....	12
2.2.3 Yapısal ayırıcılar	12
2.3 Yapısal Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları.....	13
2.4 Yapısal Süperkapasitörlerle İlgili Yayınlanmış Güncel Çalışmalardan Örnekler.....	15
2.5 Karbon Fiberin Yapısal Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı	19
2.6 Karbon Fiberin Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi için Uygulanan Yöntemler	20
2.6.1 Karbon malzemelerin yapısal süperkapasitör elektrotunun geliştirilmesinde kullanımı	20
2.6.1.1 Aktif karbonlar	20
2.6.1.2 Karbon nanotüpler	21
2.6.1.3 Karbon nanofiberler	22
2.6.1.4 Karbon aerogeller	23
2.6.1.5 Polimer türevli karbonlar.....	23
2.6.1.6 Grafen	24

2.6.2 Yüzey aktivasyon yöntemleri	25
2.6.2.1 Fiziksel yöntem.....	25
2.6.2.2 Kimyasal yöntem.....	25
2.7 Elektrot Performansını Etkileyen Faktörler	26
2.7.1 Karbon malzemelerde gözenekliliğinin elektrot performansına etkisi	26
2.7.2 Yüzey fonksiyonel gruplarının elektrot performansı üzerine etkisi	28
2.7.2.1 Oksijen	28
2.7.2.2 Azot.....	29
2.7.2.3 Hidrofobik yüzey modifikasyonu	30
2.7.2.4 Metal oksitler	30
2.7.2.5 İletken polimerler.....	31
2.8 Süperkapasitör Hücrelerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	31
2.8.1 Süperkapasitör elektrotlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve süperkapasitör hücresinin bileşenleri.....	31
2.8.2 Süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu	34
2.8.2.1 Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri	34
2.8.2.2 Süperkapasitör hücre ölçüm konfigürasyonları	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1 Aktif Karbon Üretimi	40
3.1.1 $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi.....	40
3.1.2 K_2CO_3 aktivasyonu ile aktif karbon üretimi	42
3.1.3 H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretimi	42
3.2 Üretilen Aktif Karbon Örnekleri ile Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması	44
3.2.1 Düşme tipi elektrot hazırlama	44
3.2.2 Düşme tipi süperkapasitör hücrelerinin elektrokimyasal analizi	47
3.2.3 Karbon fiber kumaşların aktif karbon ile modifikasyonu ve elektrokimyasal analizi	47
3.3 Karbon Fiber Kumaşlara, Doğrudan Aktivasyon ve Sadece Isıl İşlem Uygulanması	49
3.4 Mekanik Analiz için Karbon Fiber Temelli Kompozitlerin Hazırlanması	51
3.5 Üretilen Aktif Karbon Örneklerinin ve Karbon Fiber Kumaşların Karakterizasyonu.....	53
3.5.1 Kül ve nem tayini	53
3.5.2 Elektrokimyasal analizler.....	53

3.5.3 Yüzey karakterizasyonu	54
3.5.3.1 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri	54
3.5.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	55
3.5.3.3 FTIR analizi.....	55
3.5.3.4 Raman spektroskopisi.....	55
3.5.3.5 Elementel analiz	56
3.5.3.6 XPS analizi.....	56
3.5.3.7 Parçacık boyut analizi.....	56
3.6 Mekanik Test (Çekme Testi)	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	58
4.1 Aktif Karbon Örneklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	58
4.1.1 ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu.....	58
4.1.2 K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu.....	62
4.1.3 H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey ve elektrokimyasal karakterizasyonu	65
4.2 Aktif Karbon Örnekleri ile Orijinal, Aktif Karbonla Kaplı, Doğrudan Aktive Edilmiş ve Sadece Isıl İşlem Uygulanmış Karbon Fiber Kumaşların Yüzey Karakterizasyonları.....	69
4.2.1 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	70
4.2.1.1 ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	70
4.2.1.2 K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	72
4.2.1.3 Doğrudan kimyasal aktivasyon işlemi görmüş, sadece ısı işlem uygulanmış ve orijinal karbon fiber kumaşların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	74
4.2.2 Kül-nem tayini ve elementel analiz sonuçları.....	75
4.2.3 SEM-EDS analizi.....	76
4.2.3.1 Biber posası ve K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile aktif karbon üretilen örneklerinin SEM görüntüleri	76
4.2.3.2 K ₂ CO ₃ ve ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin SEM-EDS analizleri	77
4.2.3.3 Orijinal ve modifiye edilmiş karbon fiber kumaşların SEM görüntüleri.....	80
4.2.4 Raman spektroskopisi.....	81
4.2.5 FTIR analizi.....	83

4.2.6 XPS analizi.....	84
4.2.7 Parçacık boyut analizi	88
4.3 Karbon Fiber Kumaşların Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	89
4.3.1 ZnCl ₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneği ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların elektrokimyasal karakterizasyonu	89
4.3.2 K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneği ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların elektrokimyasal karakterizasyonu	93
4.4 Isıl İşlem Uygulanmış ve Doğrudan Aktive Edilmiş Karbon Fiberlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	97
4.5 Karbon Fiber Temelli Kompozitlerin Mekanik Karakterizasyonu	101
4.6 Aktif Karbon Modifikasyonu Uygulanmış Karbon Fiber Kumaşların Performanslarının Literatürdeki Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	102
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	103
KAYNAKLAR	105
EK 1.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ZnCl ₂	Çinko klorür
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
KOH	Potasyum hidroksit
cm	Santimetre
g	Gram
F	Farad
V	Volt
A	Amper
°C	Santigrat derece
Hz	Hertz
Cs	Spesifik kapasitans
C	Karbon
N	Azot
O	Oksijen
H	Hidrojen
S	Kükürt
K	Kelvin

Kısaltmalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BP	Biber posası
CB	Karbon Siyahı (Carbon Black)
CF	Karbon Fiber
CNF	Karbon Nanofiber
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör (Electrochemical Double Layer Capacitor)
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
GCD	Sabit Akım (Galvanostatik) Şarj Deşarj (Galvanostatic Charge Discharge)
IUPAC	Uluslararası Kimya ve Uygulamalı Kimya Birliği (The International Union of Pure and Applied Chemistry)
NLDFT	Non-local Density Functional Theory
PANI	Polianilin
PEDOT	poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PTh	Politiyofen
PVdF	Polyvinilidindiflorid
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SOC	Şarj Durumu (State of Charge)
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çok işlevli fiber kompozitlerin sınıflandırılması.....	1
Şekil 1.2 Farklı depolama teknolojilerinin güç ve enerji yoğunlukları.....	3
Şekil 2.1 Süperkapasitör türlerinin sınıflandırılması	7
Şekil 2.2 EDLC tipi bir süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.3 Bir yapısal süperkapasitörün yapısı	10
Şekil 2.4 Vakum destekli reçine transfer yöntemi şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.5 Yapısal süperkapasitörden üretilmiş çeşitli gövde parçalarının otomobil üzerinde şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.6 Aktif karbon kaplı karbon fiber elektrot yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu altında görünümü (a), Aktif karbon parçacıklarının oluşturduğu “in situ” yapı (b), Aktif karbon parçacıklarının oluşturduğu “ex situ” yapı (c).....	17
Şekil 2.7 Tek duvarlı (a) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (b) şematik gösterimi	22
Şekil 2.8 İdeal bir süperkapasitör (a) ve bir psödokapasitörün (b) CV eğrileri	35
Şekil 2.9 İdeal bir kapasitörün GCD eğrisi	36
Şekil 2.10 Voltaj düşüşü (IR düşmesi).....	36
Şekil 2.11 Nyquist eğrisi	37
Şekil 3.1 Bir salça fabrikasından temin edilen biber posası.....	39
Şekil 3.2 Eleme işlemi sonucunda elde edilen biber posası (-250 µm)	39
Şekil 3.3 BP/ZnCl ₂ 1:1.5 aktif karbon örneği	40
Şekil 3.4 Aktif karbon örneğine saf su ile yıkama işlemi uygulanması.....	41
Şekil 3.5 Aktif karbon örneğine yıkama sonrasında öğütme işlemi uygulanması	41
Şekil 3.6 BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5 aktif karbon örneği.....	42
Şekil 3.7 Biber posası üzerine H ₃ PO ₄ eklenmesi ve elde edilen karışıma mikrodalga ön işlemi uygulanması	43
Şekil 3.8 BP/ H ₃ PO ₄ 1:1.5 aktif karbon örneği	44
Şekil 3.9 Ni-Köpük folyonun aktif karbon içeren elektrot karışımı ile püskürtme yöntemiyle kaplanması.....	45
Şekil 3.10 Aktif karbon kaplı Ni-Köpük folyolar (a) ve düğme tipi elektrot boyutunda kesilmiş elektrotlar (b)	45
Şekil 3.11 Düğme tipi süperkapasitör hücresi hazırlanması	46
Şekil 3.12 Düğme tipi süperkapasitör hücrelerinin hidrolik presleme cihazı ile basınç uygulanarak kapatılması	46
Şekil 3.13 Standart CR 2032 boyutlu düğme tipi süperkapasitör hücreleri.....	46

Şekil 3.14 1 x 1.5 cm boyutlu karbon fiber kumaşlar (a) hazırlanan kumaşların aktif karbon ile kaplanması (b) aktif karbon kaplı karbon fiber kumaşlar (c)	48
Şekil 3.15 Karbon fiber kumaşlar ile hazırlanan süperkapasitör hücresi	49
Şekil 3.16 Elektrokimyasal testleri yapılmak üzere potansiyostata bağlanmış süperkapasitör hücresi	49
Şekil 3.17 Karbon fiber kumaşa uygulanan kimyasal aktivasyon basamakları ve ısıtılmasının gerçekleştiği tüp fırın	50
Şekil 3.18 Püskürtme yöntemi ile aktif karbon kaplanan karbon fiber kumaşlar	51
Şekil 3.19 Vakum infüzyon yöntemi kullanılarak epoksi reçine ile sertleştirilmiş karbon fiber temelli kompozitler	52
Şekil 3.20 Çekme testi için hazırlanmış karbon fiber temelli kompozitler	52
Şekil 3.21 Karbon fiber temelli kompozite çekme testi uygulanması	57
Şekil 4.1 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri	60
Şekil 4.2 Biber posasından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri	60
Şekil 4.3 BP/ $ZnCl_2$ örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi	61
Şekil 4.4 Biber posasından 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların Nyquist eğrileri	61
Şekil 4.5 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri	63
Şekil 4.6 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri	64
Şekil 4.7 BP/ K_2CO_3 örnek ile hazırlanan elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi	64
Şekil 4.8 Biber posasından 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri	65
Şekil 4.9 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri	67
Şekil 4.10 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların GCD eğrileri	68

Şekil 4.11 BP/H ₃ PO ₄ örnekleri ile hazırlanan elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi.....	68
Şekil 4.12 Biber posasından 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri	69
Şekil 4.13 BP/ZnCl ₂ 1:1 (a) BP/ZnCl ₂ 1:1.5 (b) ve BP/ZnCl ₂ 1:2 (c) örneklerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım eğrileri	71
Şekil 4.14 BP/K ₂ CO ₃ 1:1 (a) BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5 (b) ve BP/K ₂ CO ₃ 1:2 (c) örneklerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım eğrileri	73
Şekil 4.15 Biber Posası ve BP/K ₂ CO ₃ 1:1, 1:1.5, 1:2 örneklerinin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.16 BP/ZnCl ₂ 1:1.5 örneğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonucu.....	79
Şekil 4.17 BP/K ₂ CO ₃ 1:1 örneğinin SEM örneğinin ve EDS analizi sonucu	80
Şekil 4.18 Orijinal karbon fiber kumaş ve %2, 5, 10 oranlarında BP/K ₂ CO ₃ 1:1 örneği ile kaplanmış karbon fiber kumaşların SEM görüntüleri	81
Şekil 4.19 BP/ZnCl ₂ (a) ve BP/K ₂ CO ₃ (b) örneklerinin raman spektrumları	82
Şekil 4.20 BP/ZnCl ₂ (a) ve BP/K ₂ CO ₃ (b) örneklerinin FTIR spektrumları	84
Şekil 4.21 BP/K ₂ CO ₃ 1:1 (a), BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5 (b) ve BP/K ₂ CO ₃ 1:2 (c) örneklerinin XPS (C1) spektrumları	85
Şekil 4.22 BP/K ₂ CO ₃ 1:1, BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5 ve BP/K ₂ CO ₃ 1:2 örneklerinin XPS (O1) spektrumları	86
Şekil 4.23 BP/K ₂ CO ₃ 1:1, BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5 ve BP/K ₂ CO ₃ 1:2 örneklerinin XPS (N1) spektrumları.....	86
Şekil 4.24 K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılım grafiği.....	88
Şekil 4.25 BP/ZnCl ₂ 1:1.5 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 50 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri	91
Şekil 4.26 BP/ZnCl ₂ 1:1.5 ile %2 (a), %5 (b), %10 (c) oranlarında kaplanmış karbon fiber kumaşların farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri ve farklı oranlarda kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 0.0313 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri (d)	91
Şekil 4.27 BP/ZnCl ₂ 1:1.5 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın Nyquist eğrileri	92
Şekil 4.28 Farklı oranlarda BP/K ₂ CO ₃ 1:1 ile kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 50 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri.....	94
Şekil 4.29 BP/K ₂ CO ₃ 1:1 ile %2 (a), %5 (b), %10 (c) oranlarında kaplanmış karbon fiber kumaşların farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri ve farklı oranlarda kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 0.0313 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri (d)	95
Şekil 4.30 Farklı oranlarda BP/K ₂ CO ₃ 1:1 ile kaplı karbon fiber kumaşlar ve orijinal karbon fiber kumaşın Nyquist eğrileri.....	96

Şekil 4.31 CF/ZnCl ₂ 1:1.5 (a), CF/K ₂ CO ₃ 1:1 (b), CF 600 °C (c) ve CF 800 °C (d) örneklerinin CV eğrileri.....	98
Şekil 4.32 CF/ZnCl ₂ 1:1.5 (a), CF/K ₂ CO ₃ 1:1 (b), CF 600 °C (c) ve CF 800 °C (d) örneklerinin GCD eğrileri.....	99
Şekil 4.33 CF/ZnCl ₂ 1:1.5, CF/K ₂ CO ₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örneklerinin Nyquist eğrileri	99

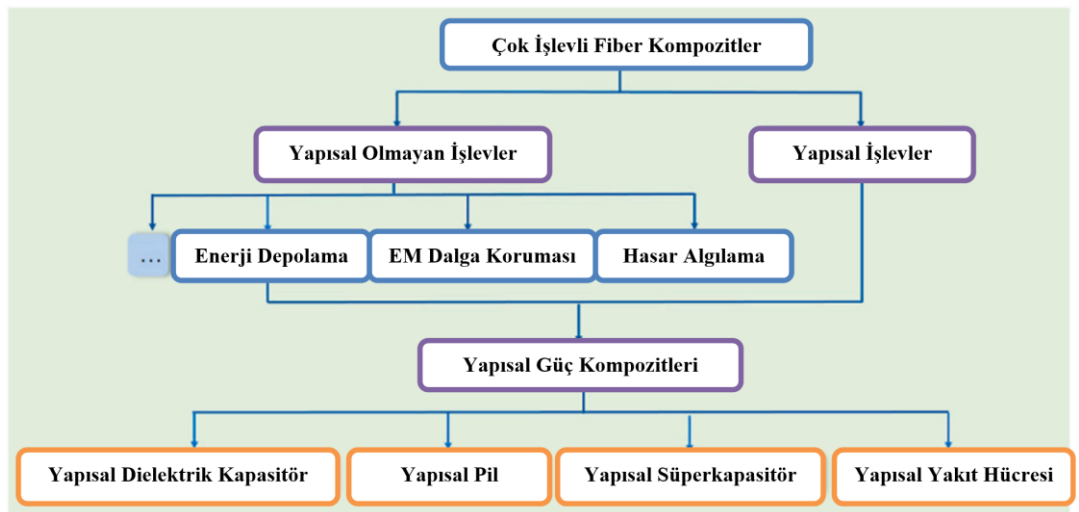


ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Çeşitli elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin karşılaştırılması....	3
Çizelge 2.1 Polimer türevli karbon malzemelerin elektrokimyasal özellikleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalardan örnekler	24
Çizelge 4.1 BP/ZnCl ₂ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin direnç değerleri	61
Çizelge 4.2 BP/K ₂ CO ₃ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin direnç değerleri.....	65
Çizelge 4.3 BP/H ₃ PO ₄ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin direnç değerleri	69
Çizelge 4.4 BP/ZnCl ₂ aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları, gözenek hacim ve boyutları.....	72
Çizelge 4.5 BP/K ₂ CO ₃ aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları, gözenek hacim ve fraksiyonları.....	74
Çizelge 4.6 Karbon fiber kumaşların BET yüzey alanları, gözenek hacim ve boyutları	75
Çizelge 4.7 Biber posasından ZnCl ₂ ve K ₂ CO ₃ aktivasyonlarıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kül/nem içerikleri ve elementel analiz sonuçları (% kütlece)...	76
Çizelge 4.8 K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin C1 spektrumunda görülen fonksiyonel grup değişimleri.....	87
Çizelge 4.9 BP/K ₂ CO ₃ aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımı	88
Çizelge 4.10 Farklı oranlarda BP/ZnCl ₂ 1:1.5 ile kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitansları.....	92
Çizelge 4.11 Orijinal ve BP/ZnCl ₂ 1:1.5 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların direnç değerleri	93
Çizelge 4.12 Farklı oranlarda BP/K ₂ CO ₃ 1:1 ile kaplı karbon fiber kumaşlar ve orijinal karbon fiber kumaşın çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitansları.....	96
Çizelge 4.13 Orijinal ve BP/K ₂ CO ₃ 1:1 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların direnç değerleri	97
Çizelge 4.14 CF/ZnCl ₂ 1:1.5, CF/K ₂ CO ₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örneklerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitansları	100
Çizelge 4.15 CF/ZnCl ₂ 1:1.5, CF/K ₂ CO ₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örnekleri ile hazırlanan hücrelerin direnç değerleri.....	100
Çizelge 4.16 Çekme testi sonucunda ulaşılan değerler	102
Çizelge 4.17 Literatürde karbon fiber kumaş modifikasyonu uygulanmış çalışmalar ve elde edilen sonuçlar	102

1. GİRİŞ

Hızla tükenen fosil enerji kaynakları ve beraberinde giderek büyüyen çevre sorunları son on yılda elektrik enerjisiyle çalışan araçların gelişimi için en büyük itici güç olmuştur. Bu gelişmelere bağlı olarak, elektrik enerjisi depolama ve dönüşüm sistemlerinde kullanılacak yeni malzemelerle ilgili araştırmalar büyük ivme kazanarak artmaya devam etmektedir. Üstün mekanik özellikleri ve hafif oluşları sebebiyle karbon fiber (CF) temelli kompozitlere özellikle havacılık ve otomotiv sektöründe halihazırda duyulan ilgi, bu malzemelere enerji depolama kabiliyetinin de eklenerek çok işlevli hale getirilmeleri ile önemli oranda artmış ve onları gelecekteki ulaşım araçları için umut verici malzemeler haline getirmiştir (Ding vd. 2022). Yapısal kompozitler, takviye fiber ve bir polimer matris içeren ve yük taşıyabilen yapılar olarak tanımlanmaktadır. Takviye fiberi genellikle, karbon, cam veya yün temellidir. Polimer matris ise termoset özellikteki epoksi veya polyesterdir (Reece vd. 2019). Son on yılda araştırmalar, söz konusu yapısal fiber kompozit yapılara, yapısal olmayan işlevlerin entegrasyonu ile enerji depolama kabiliyetine sahip, sert, güçlü ve hafif yapısal güç kompozitleri oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır. Yapısal güç kompozitleri, yapısal dielektrik kapasitör, yapısal pil, yapısal süperkapasitör ve yapısal yakıt hücreleri gibi çeşitli depolama cihazlarını kapsamaktadır (Xu vd. 2021). Şekil 1.1'de çok işlevli fiber kompozitlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.

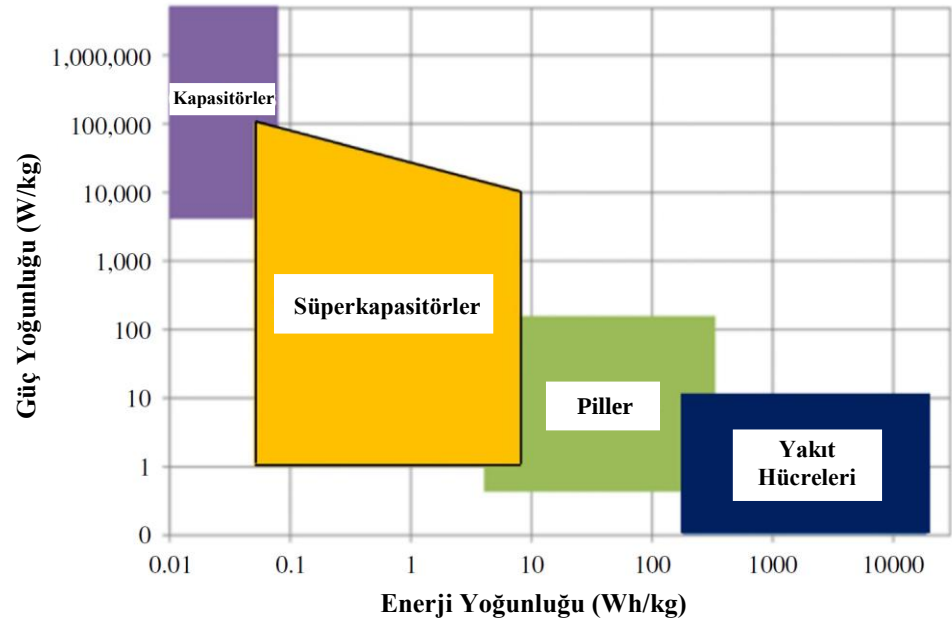


Şekil 1.1 Çok işlevli fiber kompozitlerin sınıflandırılması (Xu vd. 2021)

Çok hızlı şarj-deşarj olabilme (yüksek güç yoğunluğu) özellikleri ile süperkapasitörler, konvansiyonel kapasitörler ile ikinci nesil piller arasında konumlandıklarından, elektrikli araçlar için önemli enerji depolama sistemleridir. Süperkapasitörün performansı büyük oranda, kullanılan elektrot malzemesinin ve elektrot-elektrolit ara yüzeyinin özelliklerine bağlıdır. Karbon temeli malzemeler, düşük maliyetleri, yerleşik üretim teknikleri ve kontrol/modifiye edilebilir yüzey özellikleri sebebiyle süperkapasitör araştırmalarında en popüler malzeme grubunu oluşturmaktadır. Gözenekli karbon malzemelerin yük depolama mekanizmaları tersinir elektriksel çift tabaka oluşumu prensibine dayandığından çevrim ömürleri de çok yüksektir. Aktif karbonun enerji depolama uygulamalarında kullanımında, yüzey alanı, gözenek yapısı ve direnç/iletkenlik davranışı elektrokimyasal performansa etki eden en önemli özelliklerdir.

Aktif karbonlar, yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımı ve düşük maliyetleri sayesinde ticarileşmiş tek süperkapasitör elektrot malzemesidir (Li vd. 2017). Elektrokimyasal performansı etkileyen bu faktörler, aktif karbon üretiminde kullanılan karbonizasyon ve aktivasyon adımlarıyla yönetilebilmektedir. Aktif karbonlar, karbon temelli fosil kaynaklar, polimerik maddeler ve çeşitli biyokütlelerden üretilmektedir. Özellikle atık biyokütlelerden aktif karbon üretimine olan ilgi, düşük üretim maliyeti ve sürdürülebilir özellikleri nedeniyle oldukça yüksektir (Liu vd. 2010, Gurten vd. 2012, He vd. 2013, Gurten Inal ve Aktas 2020, Koyuncu vd. 2022).

Süperkapasitörler; yüksek enerji yoğunluklu piller, yakıt hücreleri ve yüksek güç yoğunluklu dielektrik kapasitörlere göre enerji ve güç yoğunluğu kombinasyonu bakımından daha dengeli bir performans gösterdiklerinden, yapısal kompozitlerin aynı zamanda süperkapasitör elektrotu olarak işlev görmesi tercih edilmektedir (Xu vd. 2021). Süperkapasitörler, pillere göre aynı hacimde yüz ila binlerce kat daha fazla güç sağlarken, enerji yoğunlukları pillerden 3-30 kat daha düşüktür. Süperkapasitörler ve farklı enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunlukları Şekil 1.2’de görülmektedir.



Şekil 1.2 Farklı depolama teknolojilerinin güç ve enerji yoğunlukları (Govindarajan ve Chinnakutti, 2021)

Süperkapasitörlerin çok hızlı şarj ve deşarj olabilme özellikleri, taşıma sistemlerinin dinamik frenlemesi gibi enerji geri kazanım sistemleri için önem taşımaktadır. Çizelge 1.1’de süperkapasitörlerin, kapasitörler ve pillerle bazı karakteristik özellikleri bakımından karşılaştırılması verilmiştir (González 2016).

Çizelge 1.1 Çeşitli elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin karşılaştırılması (González 2016)

Özellik	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Spesifik Enerji (Wh/kg)	< 0.1	1-10	10-100
Spesifik Güç (W/kg)	≥ 10000	500-10000	< 1000
Deşarj Süresi	10^{-6} - 10^{-3}	s-dk	0.3-3 saat
Şarj Süresi	10^{-6} - 10^{-3}	s-dk	1-5 saat
Çevrim süresi	~sonsuz	> 500000	~1000

Günümüzde yapısal süperkapasitörlerin üretilmesi, yük taşıma ve elektrik enerjisi depolama kabiliyetlerine sahip çok fonksiyonlu yapısal bileşenler geliştirerek kapasitörlerin kütle ve hacmini azaltma yaklaşımına dayanmaktadır. Bu yaklaşım hem elektrot hem de yüksek performanslı yapısal takviye olarak kullanılabilen CF gibi fiber yapıların, iyonik iletkenliğe sahip bir polimer matrise aktarılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Yapısal süperkapasitörler genellikle, iki CF kumaşın bir cam fiber dokuma kumaş ile laminasyonu ve katı bir polimer matris ile birleştirilmesi yoluyla oluşturulmaktadır. Burada CF elektrot, cam fiber dokuma kumaş ayırıcı, katı polimer matris ise elektrolit işlevi görmektedir (Xu vd. 2021). Karbon temelli süperkapasitörlerde elektrik enerjisi, elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yüklerin birikmesiyle depolanır. Depolanan enerji miktarı, elektrotların aktif elektrokimyasal yüzey alanı ile orantılıdır. Özellikle havacılık ve otomotiv sektöründe kullanılacak çok fonksiyonlu yapısal süperkapasitörler için geliştirilecek kompozit elektrot malzemelerinin aynı anda elektrik enerjisini yüksek güçle şarj/deşarj ederken, mekanik yüklere dayanım yeteneğine de sahip olması beklenmektedir. Daha önceki çalışmalar, ticari olarak temin edilebilen yapısal CF kumaşların enerji depolama amacıyla da kullanılabileceğini göstermiştir (Snyder vd. 2009). Fakat; CF kumaşların düşük spesifik yüzey alanı ($\sim 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$) nedeniyle spesifik kapasitans değerleri çok düşüktür ($\sim 11 \text{ mF/g}$) ve bu durum enerji depolama uygulamalarında kullanımlarını büyük oranda sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, fiber grafit yapısına büyük ölçüde bağımlı olan olağanüstü mekanik özelliklerinin etkilenmeden yüzey alanlarının artırılması için yapısal CF kumaşların çeşitli yöntemlerle aktive edilmesi gerekmektedir (Qian vd. 2013a, Ding vd. 2022).

CF kumaşların yüzeylerinin modifiye edilmesiyle yapısal süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu işlem genel olarak, CF yüzeyinin doğrudan fiziksel veya kimyasal yöntemle aktive edilmesi veya aktif karbon, karbon nanotüp, karbon aerogel, grafen nanotanicikler, metal oksit gibi malzemelerle modifikasyonu yöntemleriyle gerçekleştirilebilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, yapısal süperkapasitörlerde potansiyel elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere enerji depolama kapasitesi geliştirilmiş, mekanik dayanımını koruyan yapısal süperkapasitör elektrotları geliştirmektir. Bu amaçla iki yöntem uygulanmıştır. Uygulanan ilk yöntemde, bir salça fabrikası atığı olan biber posasından (BP) üç farklı aktivasyon kimyasalıyla (ZnCl_2 , K_2CO_3 ve H_3PO_4) farklı biyokütle/aktivasyon kimyasalı kütle oranlarında (1:1, 1:1.5, 1:2) yüksek yüzey alanlı ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) aktif karbonlar üretilmiş, yüzey ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, yüksek elektrokimyasal performans, tersinir enerji depolama performansı ve düşük dirence sahip olan aktif karbon örnekleri (ZnCl_2 1:1.5 ve K_2CO_3 1:1) CF kumaş yüzeylerine belirli oranlarda kaplanarak modifiye edilmiştir. Literatürde BP'den ZnCl_2 aktivasyonu ile aktif karbon üretilip yüzey ve elektrokimyasal karakterizasyonunun yapıldığı bir çalışma mevcuttur (İnal vd. 2023). Fakat BP'den K_2CO_3 aktivasyonu ile aktif karbon üretimi üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, CF modifikasyonunda yüksek elektrokimyasal performans ve tersinirlik gösteren BP/ K_2CO_3 1:1 örneği ile modifiye edilen CF kumaş, mekanik karakterizasyon için seçilmiştir. Aktif karbon kaplı CF kumaş kompozit haline getirilerek çekme testi uygulanmıştır. Literatürde CF kumaşların yapısal süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere, atık biyokütleden ZnCl_2 ve K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar ile modifiye edilerek yüzey ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirildiği başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, enerjiyi çok hızlı depolayıp aktarabilen elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Geleneksel kapasitörlere göre enerji yoğunlukları birkaç kat yüksektir. Aynı zamanda güç yoğunlukları çoğu pilden daha yüksektir fakat enerji yoğunlukları daha düşüktür. Uygun hücre tasarımıyla süperkapasitörlerde yüksek güç ve enerji yoğunlukları elde edilebilmektedir. Tersinebilir şarj-deşarj olabilme özelliği sayesinde süperkapasitörlerin çevrim ömürleri oldukça uzundur. Bu özellikler süperkapasitörlerin, taşınabilir elektronik cihazlar, hibrit elektrikli araçlar ve endüstriyel güç gereksinimlerinde uygulanmalarını sağlamaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Elektrokimyasal çift tabaka, Helmholtz tarafından 19. yy.'da çift tabaka konseptinin geliştirilip modellenmesinden beri çalışılmaktadır. 1957 yılında ise General Electric tarafından enerji depolama alanında pratikte ilk kez kullanılmış ve patenti alınmıştır. Bu patentte sulu bir elektrolit içerisinde ham gözenekli karbon elektrotlar kullanılmıştır. 1966'da ise, SOHIO bu cihazların elektrot ve elektrolit çözeltisi arasında enerji depoladığı doğrulamış ve ilk ticari çift tabaka süperkapasitör üretilmiştir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Süperkapasitörler elektrolit emdirilmiş iki adet elektrot ve iyon geçirgen bir ayırıcı içeren hücrelerdir. Bu tür hücrelerde, her elektrot-elektrolit arayüzü bir kapasitörü temsil etmektedir, bu nedenle bir hücrenin iki kapasitörden oluştuğu kabul edilebilmektedir. Simetrik bir kapasitör hücresinde kapasitans (C_{cell});

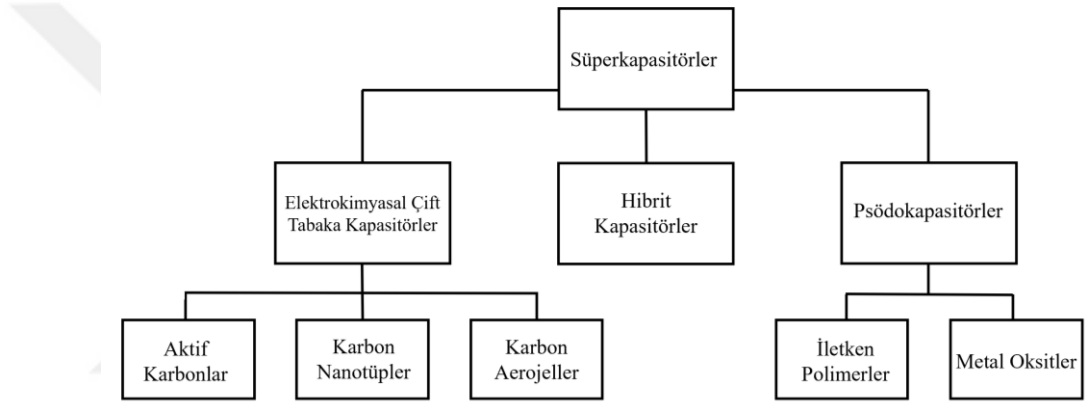
$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanabilmektedir. Bu formülde C₁ ve C₂ birinci ve ikinci elektrotların kapasitansını temsil etmektedir. Her bir elektrotun çift tabaka kapasitansı ise (C_{dl}), Eşitlik 2.2 ile hesaplanabilmektedir.

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

Burada, ϵ çift tabaka bölgenin dielektrik sabitini, A elektrotun yüzey alanını, t ise elektriksel çift tabakanın kalınlığını ifade etmektedir.

Bir süperkapasitörün kapasitansı elektrot materyalinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi karakteristik özellikleriyle ilişkilidir. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmalarının kullanılan malzemeye göre sınıflandırılması Şekil 2.1'deki gibidir.



Şekil 2.1 Süperkapasitör türlerinin sınıflandırılması (Halper ve Ellenbogen 2006)

2.1.1 Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferi yoluyla faradaik olarak, indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri sayesinde yük depolamaktadır. Bu faradaik proses psödokapasitörlerin elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere göre daha fazla enerji depolayabilmesini sağlamaktadır. Psödokapasitörlerde elektrot materyali olarak iletken polimerler (RuO_2 , TiO_2 , MnO_2 , SnO_2), metal oksitler (pilipirrol, polianilin, politiyofen) ve modifiye edilmiş elektrot malzemeleri tercih edilmektedir (Halper ve Ellenbogen 2006, Gürten İnal 2016).

2.1.2 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC)

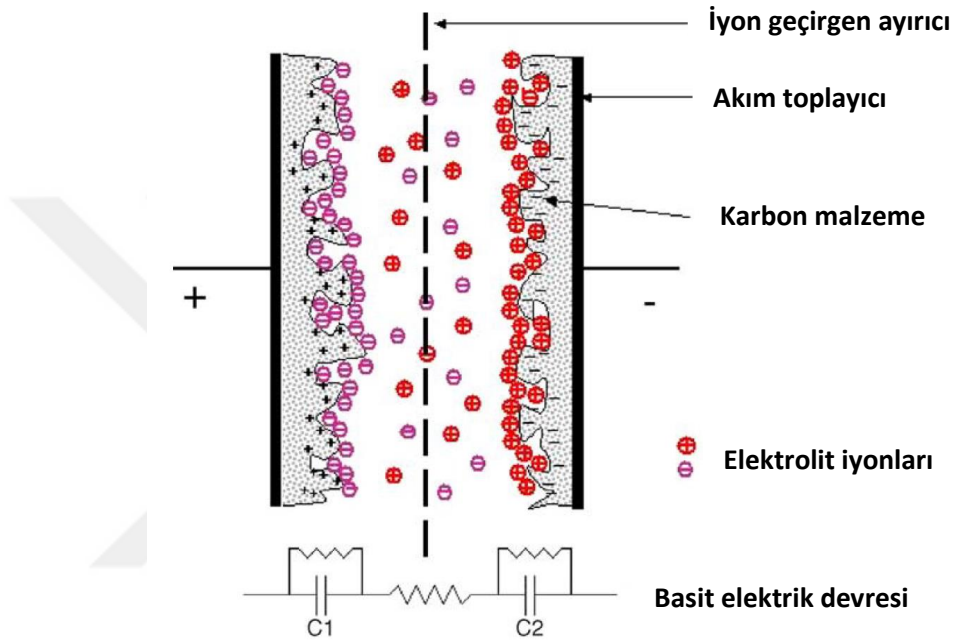
Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), elektrostatik yük ayrımı prensibiyle yük depolayan süperkapasitörlerdir. EDLC’lerde enerji depolama olayı elektrot yüzeyi ve elektrolit arasında gerçekleşmektedir. Bu tersinir elektrostatik yük aktarımı olayı, cihazlara daha uzun çevrim ömrü sağlamaktadır. Bir EDLC hücresi, iki elektrot, elektrotları ayıran bir ayırıcı (seperatör) ve elektrolitten oluşmaktadır. Ayırıcı, iyon geçirgen ve elektrotlar arasında oluşabilecek kısa devreyi önleyebilecek özelliktedir. Elektrolit ise, su gibi, çözünmüş pozitif ve negatif iyonlar içeren polar bir karışımdır. Elektrotlar arasındaki bölge elektrolit ile doludur. Cihaz şarj edildiğinde karşıt yükler elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzlerde depolanmaktadır. Bir EDLC tipi süperkapasitör hücresinin şematik diyagramı Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Govindarajan ve Chinnakutti 2021)

EDLC’lerin kapasitansları, elektrotlarının yüksek yüzey alanına sahip malzemelerden yapılması ve farklı güç depolama mekanizmaları sayesinde konvansiyonel kapasitörlerden çok daha fazladır. Yüksek enerji yoğunlukları, enerjiyi çok hızlı aktarabilme özellikleri (yüksek güç yoğunluğu) ve uzun ömürlü olmaları sebebiyle bu tip süperkapasitörlere duyulan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Gürten İnal 2016).

Bir EDLC’nin performansı çoğunlukla elektrot materyalinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına bağlıdır. Yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı aralığı (1-2000 m²/g), yüksek korozyon direnci, yüksek sıcaklık stabilitesi, ayarlanabilir gözenek yapısı, kompozit materyallere uygulanabilmesi ve düşük maliyet gibi özellikleri sayesinde karbon süperkapasitör elektrot malzemesi olarak çokça tercih edilmektedir.

Sulu elektrolitler (H₂SO₄, KOH vb.) yüksek iyonik iletkenlik ve düşük maliyet gibi özellikleri sayesinde EDLC’lerde kullanımlarında avantaj sağlamaktadırlar. Fakat bu elektrolitlerde çalışılabilen voltaj değeri yaklaşık olarak 1.23 V ile sınırlıdır. Bununla birlikte, yüksek yüzey alanına sahip karbon elektrotlar, sulu elektrotların daha yüksek bir dielektrik sabite sahip olmaları nedeniyle sulu elektrotlarda katı elektrotlardan daha

yüksek spesifik kapasitans değerleri göstermektedirler. Katı elektrolitlerin çalışma voltajı 2.5 V'a ulaşabilir ve yüksek enerji uygulamalarında kullanılabilirler. Ancak bu elektrolitlerin iç direnci sulu elektrolitlerden çok daha yüksektir. İç direncin yüksekliği kapasitörde güç kapasitesini sınırlayacağından bu katı elektrolitlerin kullanımında bir dezavantaj oluşturmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).



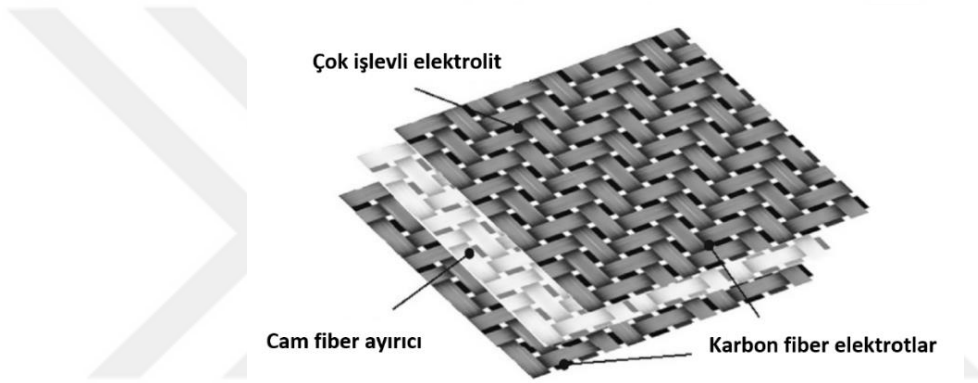
Şekil 2.2 EDLC tipi bir süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi (Pandolfo ve Hollenkamp 2006)

2.1.3 Hibrit süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörlerde enerji depolama mekanizması faradaik (psödokapasitör) ve faradaik olmayan (EDLC) enerji depolama sistemlerinin birleşimi ile gerçekleşmektedir. Bu sayede, hem EDLC'ye hem de psödokapasitörlere göre daha yüksek spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu değerlerine sahip olunabilmektedirler. Yapılan çalışmalarda kompozit, asimetrik ve pil tipi olmak üzere üç tür hibrit süperkapasitöre yoğunlaşmıştır (Halper ve Ellenbogen 2006).

2.2 Yapısal Süperkapasitörler

Yapısal süperkapasitörler, mekanik yük taşıyabilen ve yüke dayanıklı yapısal bileşenlerin enerji depolama sistemlerine dönüştürüldüğü süperkapasitörlerdir. Kütle/hacmi küçültme ve enerji tüketimini azaltma olarak iki ana fayda sağlayabilmektedirler. Bir yapısal süperkapasitör Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler yapısal elektrot, yapısal elektrolit ve yapısal ayırıcıdır. Bu bileşenler üzerinde uygulanan değişimler yapısal süperkapasitörlerin performanslarını önemli ölçüde geliştirebilmektedir (Zhou vd. 2021).

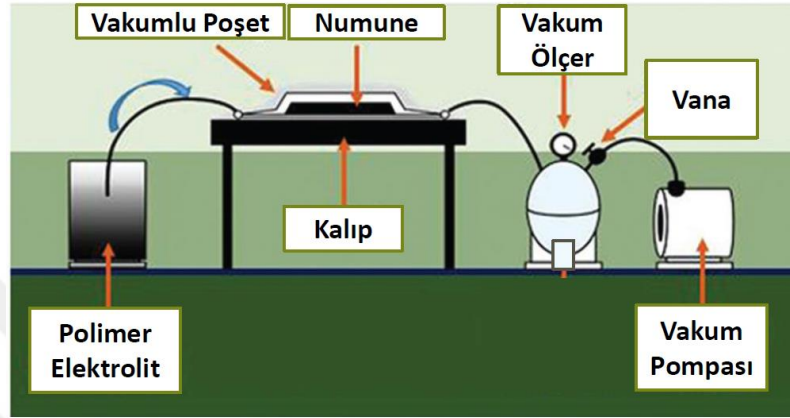


Şekil 2.3 Bir yapısal süperkapasitörün yapısı (Xu vd. 2021)

2.2.1 Yapısal elektrotlar

Yapısal süperkapasitörlerde de geleneksel kapasitörler gibi elektrot materyali ve dolum mekanizmasına göre EDLC ve psödokapasitör olarak iki gruba ayrılabilir. CF ile güçlendirilmiş polimerler (CFRP), CF elektrotların epoksi gibi bir malzemeye güçlendirildiği güçlü ve hafif kompozitlerdir ve EDLC'de en yaygın kullanılan elektrot materyalleridir. Bu yapıda, CF iyon depolama görevi görürken polimer matrisin görevi yüksek spesifik dayanıklılık ve yapısal sertlik sağlamaktır. CFRP'ler hand lay-up ve vakum destekli reçine transfer kalıplama yöntemleri ile üretilmektedirler. Hand lay-up yönteminde, reçine el veya makine ile güç uygulanarak fırça ya da silindir yardımıyla fiber kumaşlara emdirilmektedir. Bu yöntem kolay ve düşük maliyetli olsa da yüksek iş gücü gerektirmektedir. Bunun aksine vakum destekli reçine transfer

kalıplama yönteminde vakumlu sistem ve vakumlu poşet sayesinde reçine CF kompozite kolayca emdirilebilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı, karmaşık yapıdaki büyük ölçekli kompozitlerin de üretilebilmesidir (Zhou vd. 2021). Şekil 2.4'te yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4 Vakum destekli reçine transfer yöntemi şematik gösterimi (Zhou vd. 2021)

EDLC (Elektriksel çift tabaka kapasitör) tipi elektrot malzemesi içeren yapısal süperkapasitörlerde yüksek yüzey alanı, şarj kapasitesini arttırdığından, ana elektrot malzemesi olan CF'nin yüzey alanı kapasitansı önemli ölçüde etkilemektedir. CF kumaşın yüzey alanını arttırmak için uygulanan yöntemlerden biri yüzey aktivasyon yöntemleridir. Bu yöntem fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. CF yüzeyinde gözenekli yüzey oluşturma yanında CF yüzeyinin, karbon aerogel ve karbon nanotüp gibi yüksek gözeneklilik ve yüzey alanına sahip karbon malzemelerle kaplanması da yapısal süperkapasitörlerin kapasitansının artmasını sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntem fiziksel ve kimyasal aktivasyonla kıyaslandığında mekanik özellikleri daha iyi korumaktadır. Yapısal süperkapasitörlerin performansları elektrot yapısına geçiş metalleri yerleştirilerek daha da artırılabilir. Bu yöntem, psödokapastif etki ile spesifik kapasitansta önemli bir artış sağlayabilmektedir (Zhou vd. 2021).

2.2.2 Yapısal elektrolitler

Yapısal elektrolitler iyonik olarak iletkenlerdir, ancak iki elektrot arasında kısa devre meydana gelmeden iyonları iletme üzere tasarlandıklarından elektriksel olarak yalıtkandır. Sıvı elektrot içeren geleneksel kapasitörlerden farklı olarak yapısal süperkapasitörler, daha iyi mekaniksel sertlik ve dayanıklılık sağlamak için genelde katı yapılı elektrolitler içermektedir. İdeal bir yapısal elektrolit yüksek iyonik iletkenlik ve mükemmel mekanik performansa sahip olmalıdır. Günümüzde yapılan çalışmalarda, yapısal süperkapasitör elektrolitlerinde, mekanik özellikler için polimer matris (epoksi reçine vb.), iyonik iletkenlik için ise iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Bu özelliklerin her ikisinde de aynı anda yüksek performans elde etmek zordur fakat hedeflenen özellikler doğrultusunda bu içeriklerin oranları değiştirilebilmektedir.

Tek bir polimer matrisin yanı sıra daha üstün özellikler için, yapısal elektrolitlerde harmanlanmış polimer matris sistemleri de kullanılmıştır. Javaid ve arkadaşları (2014) farklı kütle oranlarına sahip bisfenol-A diglisidileteri (DGEBA) ve poli(etilen glikol) diglisidileter (PEGDGE)'in eklenmesiyle karışım bir polimer matris hazırlamıştır. Sonuç olarak, bisfenol-A diglisidileter derişiminin artmasıyla, iyonik iletkenlik ve spesifik kapasitanstan ödün verilmesine rağmen mekanik özellikler iyileştirilmiştir.

Elektrolitlerde iyonik iletkenliği arttırmak için uygulanan diğer bir yöntem ise polimer elektrolite inorganik nanopartiküller ilave etmektir. Bu yöntemle nanopartiküller amorf yapılar meydana getirerek iyonların geçebileceği yollar oluşturmakta ve iyonik iletkenliği arttırmaktadır. Bu yaklaşım, inorganik nanoparçacıkların yüksek mekanik özellikleri sayesinde aynı anda iyonik iletkenliği ve mekanik özellikleri artırma potansiyeline sahiptir (Zhou vd. 2021).

2.2.3 Yapısal ayırıcılar

Yapısal bir süperkapasitörde ayırıcı, süperkapasitörde kısa devreyi önlemek için iki elektrotun arasında yer almaktadır. Ayırıcı, nano gözenekli yapısı sayesinde iyon

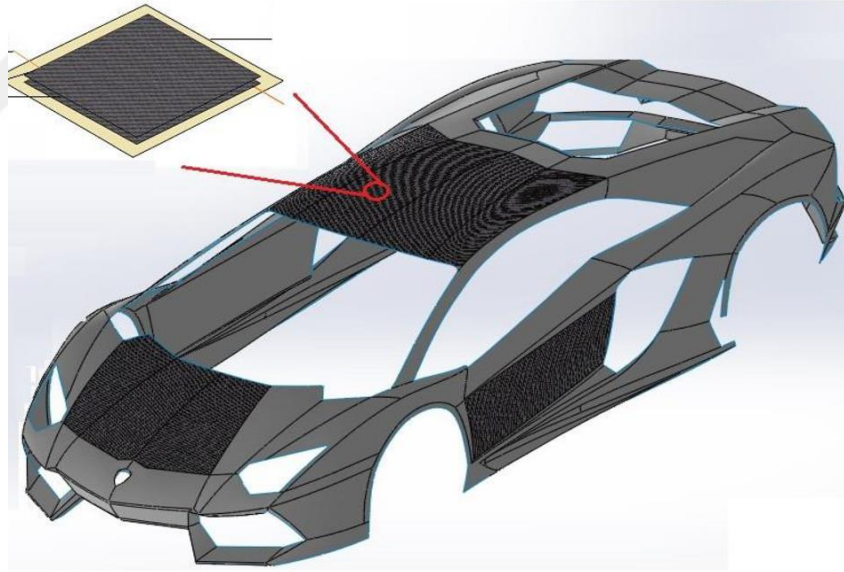
geçişine izin vermektedir. Aynı zamanda yapısal bir ayırıcı, asidik ve bazik özellikteki elektrolitlere karşı dayanıklı ve mekanik olarak sağlam olmalıdır. Yapısal süperkapasitörlerde ayırıcı olarak, dokuma cam fiber kumaşlar, filtre kağıdı ve polimer membranlar kullanılmaktadır. Dokuma cam fiber kumaşlar diğerlerine kıyasla daha uygun mekanik ve elektriksel performansa sahip olduğu için en çok tercih edilen ayırıcı türüdür. Ayırıcı malzemesinin seçiminde incelik ve gözeneklilik özellikleri önemlidir. Kalınlık arttıkça elektrotlar arası uzaklık artacağından yüksek eş değer seri direnç, daha uzun iyon taşıma mesafesi ve buna bağlı olarak düşük güç yoğunluğuna neden olacağından ayırıcı kalınlığının fazla olması istenmemektedir. Gözenekliliğin artması ise daha iyi iyon transferi sağlayacağından ayırıcılarda önemli bir özelliktir (Zhou vd. 2021). Ayrıca, Laforgue ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, ayırıcının yüksek gözenekliliğinin eş değer seri direnci azalttığı, böylece enerji ve güç yoğunluklarında artış sağlandığı sonucuna ulaşmıştır.

2.3 Yapısal Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Yapı ve fonksiyonlarındaki benzerlikler nedeniyle, yapısal piller ve yapısal süperkapasitörler entegre yapısal enerji depolama sistemleri oluşturmak için genellikle birlikte kullanılırlar. Spesifik olarak yapısal süperkapasitörler pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir ve pillerin anlık yeterli enerji beslemesini sağlayamadığı durumlarda, kısa bir zaman dilimi içinde en yüksek güç taleplerini karşılayabilmektedir (örneğin, elektrikli araçların hızlanması durumunda). 2000'li yılların başlarında, kompozit tabanlı yapısal enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi, esas olarak hafiflik ve yeterli enerji yoğunluğunun eşzamanlı olarak istendiği İHA'lar ve uçaklar gibi askeri ve ordu platformlarında uygulanmıştır. Daha sonra denizcilik uygulamaları için, enerji depolama kapasitesi 40-60 Wh/L olan yapısal enerji depolama sistemleri tasarlanmıştır. Fakat denizcilik uygulamalarında parçalanma ve korozyon riskine karşı daha iyi koruma sağlamak için ek gereksinimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Buna ek olarak fosil yakıtların hızlı tüketimi ve atmosferde oluşan kirlilik, fosil yakıtla çalışan araçlara umut verici bir alternatif olabilecek elektrikli araçların gelişimini sağlamıştır. Bu sayede elektrikli araçların gövdesi, elektrikli araçların ek yakıt desteği olmadan çalışmasını ve

yük taşınımını sağlayan CF takviyeli polimerler yardımıyla bütünleşmiş bir yapısal enerji sistemine dönüştürülebilmektedir (Zhou vd. 2021).

Bir otomobil markası olan Volvo'nun yapısal süperkapasitörler üzerine bir çalışması bulunmaktadır. S80 modelinin araç gövdesinde çeşitli bölümlerin yapısal işlevlerini enerji depolama ile birleştirebilecek prototip hafif CF/polimer reçine kompozitlerinden üretilmek üzere çalışıldığı duyurulmuştur. Bu kompozit malzeme sayesinde, geleceğin otomobilinin gücünü tavanından, kaputundan ve hatta kapısından alabilecektir. Ayrıca otomobil ağırlığının %15 oranında azaltılabileceği ve yapısal çelik, soğutma fanları gibi malzeme maliyetlerinden tasarruf edilebileceği ön görülmüştür (Anonymous 2021). Şekil 2.5'teki şematik araç gövdesi üzerinde yapısal süperkapasitörden üretilmiş çeşitli araba parçaları gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Yapısal süperkapasitörden üretilmiş çeşitli gövde parçalarının otomobil üzerinde şematik gösterimi (Javaid vd. 2021)

Ancak yapısal güç günümüzde henüz emeklemekte olan bir teknolojidir ve mevcut performansı, havacılık ve otomotiv sektörlerinde uygulanmak için düşüktür. Bu nedenle yapısal süperkapasitörleri, ana güç kaynağındaki elektriksel yükü azaltmak için ilave bir güç kaynağı olarak eklemek şu an için daha makul bir hedeftir.

Yapısal süperkapasitörlerin çeşitli sektörlerdeki potansiyel uygulamaları aşağıda verildiği gibidir;

Otomotiv:

- İkincil kaynak olarak kullanmak
- Panel ve güvenlik açısından kritik olmayan uygulamalar

Havacılık:

- Kabin içi uygulamaları
- Koltuk arkası ekranlara güç sağlama
- Sistem ekipmanları ve güvenlik için yerel güç kaynakları

Diğer Sektörler:

- Elektrikli bisikletler
- Dronlar ve robotik uygulamalar
- Mobil cihazlar (Warrior 2021).

2.4 Yapısal Süperkapasitörlerle İlgili Yayınlanmış Güncel Çalışmalardan Örnekler

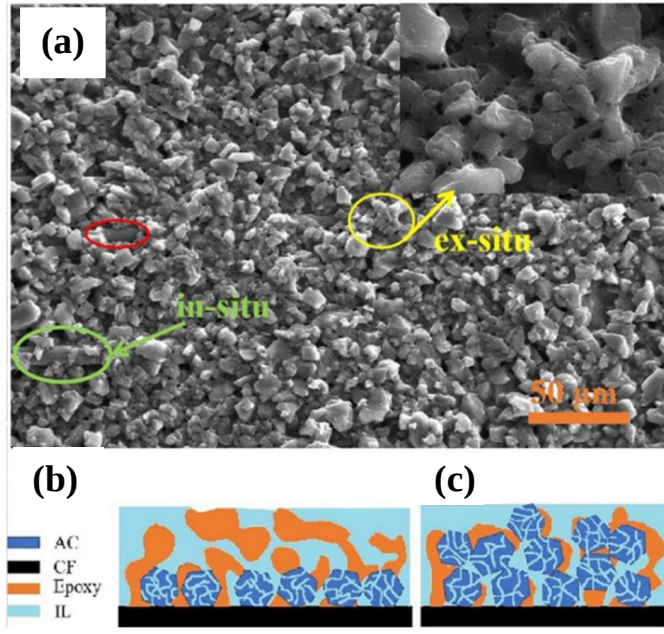
Ding ve arkadaşlarının (2022) yaptığı bir çalışmada, yapısal süperkapasitörün CF elektrotlarının, yüksek spesifik yüzey alanı, gözenekli yapısı ve mükemmel elektrik iletkenliği sayesinde süperkapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılan aktif karbonla kaplanmasıyla, mekanik özelliklere zarar verilmeden spesifik yüzey alanının artırılması hedeflenmiştir.

Çalışmada, CF kumaşlar 4 x 4 cm büyüklüğünde kesilip 72 saat boyutlandırma materyalinin giderilmesi için asetonda bekletilmiş, daha sonra farklı oranlarda (%4, %9, %11, %13, %15) aktif karbonla kaplanarak elektrotlar üretilmiştir. Çok fonksiyonlu yapısal elektrolit, bisphenol A diglycidyl epoksi, tetrafunctional epoksi ve iyonik sıvı karıştırılarak hazırlanmıştır. Yapısal süperkapasitör örnekleri, elektrotların arasına ayırıcı konulup elektrolitin vakum destekli reçine transfer kalıplama yöntemiyle emdirilmesiyle üretilmiştir. Aktif karbon kaplamanın yapısal süperkapasitör

örneklerinin mekanik ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra, mühendislik olanaklarını daha fazla değerlendirmek için daha büyük boyutlu (15 × 15 cm) yapısal süper kapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mekanik performanslar, çekme gerilimi testleri (tensile strength) düzlem içi kesme testleri (in-plane shear), elektrokimyasal performanslar ise, sabit akım şarj-deşarj analizi ve empedans analizi üzerinden incelenmiştir.

Sonuç olarak, CF kumaştan boyutlandırma maddesinin giderilmesi spesifik kapasitansı %50 oranında arttırarak elektriksel performans üzerinde olumlu bir etki göstermiştir. Aktif karbonun kütlece artışıyla yapısal süperkapasitörün elektrokimyasal özellikleri artış göstermiştir. Enerji ve güç yoğunlukları artmıştır. %15 oranında aktif karbon varlığında spesifik kapasitans 13.12 F/g'a ulaşmıştır ve bu değer birçok çalışmada ulaşılan spesifik kapasitans değerlerinden 5-10 kat daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Yapıda “ex-situ” (polimer yapının dışında) olarak bulunan aktif karbon parçacıkları arasına polimer matris temas edemediğinden bu bölgede matrisin sürekli yapısı bozulmuş ve fiberin belli bölgelerinde epoksi yerine iyonik sıvı ile direkt temas etmesine sebep olmuştur. Ayrıca aktif karbon parçacıkları arasındaki boşlukları da iyonik sıvı doldurmuştur. Bu durumun elektrolit özellikleri ve mekanik özellikleri olumsuz etkilediği ancak iyonik iletkenliğe katkı sağladığı ve yüzey alanının artması dışında ek olarak bu yolla da kapasitans artışı olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.6’te aktif karbon parçacıklarının elektrot yüzeyinde oluşturdukları “in situ” (polimer yapının içinde) ve “ex situ” yapılar verilmiştir.



Şekil 2.6 Aktif karbon kaplı karbon fiber elektrot yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu altında görünümü (a), Aktif karbon parçacıklarının oluşturduğu “in situ” yapı (b), Aktif karbon parçacıklarının oluşturduğu “ex situ” yapı (c) (Ding vd. 2022)

15 x 15 cm cihazların elektrokimyasal özelliklerinde yüksek iç direncin sonucu olarak bir azalma görülmüştür. Ek olarak, gelecekteki çalışmalarda elektrotlar ve elektrolitin daha iyi optimize edilebileceği belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, CF elektrotların yüzeyinde aktif karbonun “in situ” ve “ex situ” kaplanmasıyla hazırlanan yüksek performanslı yapısal süperkapasitörlerin, yapısal güç kompozitleri için umut verici adaylar olduğu ve büyük ölçekli üretim potansiyeline sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

CF yüzeyinde gözenekli yapının artırılmasına yönelik yapılan diğer bir çalışmada ise, CF takviyeli kompozit bir yapısal süperkapasitör hazırlamak için CF kumaşların yüzeyinde doğrudan grafen oksitten hidrotermal analizle, %9.3, %18 ve %28 kütle oranlarında grafen aerogel sentezlenmiştir. Elektrotların elektrokimyasal testleri sonucunda, %28 oranında grafen aerogel içeren CF’ler, 1 mV/s’de 92.5 F/g kapasitans sergilemiştir, bu değer herhangi bir işlem görmemiş CF kapasitansından 550 kat daha yüksektir. Aynı zamanda 10000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında %98 oranında kapasitans performansını korumaktadır. Kompozit yapısal süperkapasitör, %28 oranında

grafen aerjel içeren CF elektrotlar, yalıtkan bir ayırıcı ve iyonik sıvı katkılı epoksi elektrolit kullanılarak reçine infüzyon tekniği ile hazırlanmış ve 56 mF/g kapasitans sergilemiştir. Bu değerin, literatürdeki diğer çalışmalarda ulaşılan sonuçlarla karşılaştırılabilir düzeyde olduğu belirtilmiştir (Subhani vd. 2021).

Sánchez-Romate ve arkadaşlarının (2021) yapmış olduğu bir çalışmada, %3 kütle oranında grafen nanotanecik içeren sulu çözelti ile kaplanmış CF temelli çok fonksiyonlu yapısal süperkapasitör hücresi üretilmiş, mekanik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Yapılan döngüsel voltametri testi sonucunda yapısal süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitans değeri grafen nanotanecik kaplı olmayan CF kumaşlardan 3 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Kaplanmış ve kaplanmamış CF içeren kapasitörlere elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi uygulanmış ve kaplanmış örneklerin üstün kapasitör özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kaplanmış CF kumaşların enerji ve güç yoğunlukları değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Mekanik özelliklerinin ise literatürdeki birçok CF temelli yapısal süperkapasitörden daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Qian ve arkadaşları (2013b), CF kumaşlara 3 saat boyunca %6.5 oranında KOH çözeltisi ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulamıştır. Aktivasyon işlemi sonucunda CF kumaşların yüzey alanı %6 yanma seviyesinde (burn-off level) 0.21 m²/g'dan 21.39 m²/g'a yükselmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarına göre, CF kumaşların spesifik kapasitansı 0.06 F/g'dan 2.63 F/g'a yükselmiştir. Ayrıca, elektrotun mekanik özellikleri de zarar görmemiştir.

Deka ve arkadaşlarının (2017) yaptıkları bir çalışmada ise, CF kumaşlar üzerine ZnO nanotüpler yetiştirilmiş ve katı polimer elektrolit kullanılarak vakum destekli reçine transfer kalıplama yöntemi ile yapısal süperkapasitör hücresi üretilmiştir. Yapısal süperkapasitör hücresinin elektrokimyasal ve mekanik karakterizasyonları yapılmıştır. Orijinal CF kumaşın spesifik kapasitansı 0.2 F/g'ken üretilen süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitansı 18.8 F/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca CF kumaşın yüzey alanı 0.742 m²/g'dan 164.821 m²/g'a yükselmiştir. Enerji ve güç yoğunlukları ise sırasıyla

156.2 mWh/kg ve 19.87 W/kg'dır. Aynı zamanda hücre olağanüstü çekme dayanımı (325 MPa) ve modülüne de (21 GPa) sahiptir.

Sun ve arkadaşları (2020), katı elektrolit katkılı CF ve epoksi ile sertleştirilmiş aramid kumaşın laminasyonu ile hibrit yapısal süperkapasitör hücresi üretmiştir. Elektrokimyasal testler sonucunda hücrenin spesifik kapasitans 1.9 F/g, enerji ve güç yoğunlukları ise 169 mWh/kg ve 20 W/kg olarak hesaplanmıştır. Ayrıca üstün mekanik dayanıma sahip olan hücrenin, bükülme dayanımı 192 MPa ve bükülme modülü 9300 MPa'dır.

Ganguly vd. (2020), CF temelli yapısal süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal performansını geliştirmek üzere, CF kumaş yüzeylerini grafen nanotanicik ile kaplamıştır. Polimer matris ve iyonik sıvı karışımı emdirilen elektrotlar ile yapısal süperkapasitör hücresi üretilerek elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Analizler sonucu grafen nanotanicik ilavesinin süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitansını 9 kat arttırdığı görülmüştür. Daha sonra grafen nanotanicik kaplı fiber elektrotlar üre ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve bu uygulama sonucunda ise spesifik kapasitans 14 kat artmıştır. Yapısal süperkapasitör hücresinin enerji depolama performansında meydana gelen bu artışın, yapılan işlemler sonucunda artan yüzey alanı ile daha fazla iyon depolanmasına ve üre aktivasyonu sonucu yüzeyde oluşan azottan kaynaklanan yüksek iletkenliğe bağlı olduğu belirtilmiştir.

2.5 Karbon Fiberin Yapısal Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı

CF, birkaç mikron kalınlığında, hafif, çok güçlü, katı sentetik bir fiberdir. Bu fiber ekstrem sıcaklık ve basınç koşullarında yapısını koruyabilmektedirler ve bu sayede polimer, seramik ve metal içeren çeşitli kompozit yapılarda kullanılabilir. Geliştirilmesi 1879'a dayansa da CF'nin yapısal uygulamalarda kompozit güçlendirici olarak kullanımına olan ilgi 1960'larda havacılık sektöründe hafif, güçlü ve katı malzemelere duyulan ihtiyaçla başlamıştır (Manocha 2001).

CF'nin kullanım alanlarından biri de enerji depolama sistemleridir. Yapısal yükleri taşıırken aynı zamanda elektrokimyasal enerjiyi depolayabilen yapısal enerji depolama sistemleri buna örnektir. Yapısal süperkapasitörlerde de elektrot malzemesi olarak tercih edilen CF, hafif ve mekanik dayanımı yüksek yapısal süperkapasitör hücreleri elde edilmesini sağlamaktadır.

Yapısal süperkapasitör hücrelerinde enerjinin depolanması, enerji yükünün elektrot ve elektrolit arayüzünde depolanmasıyla sağlanmaktadır. Burada depolanan enerji, elektrotların aktif elektrokimyasal yüzey alanına bağlıdır. Bir yapısal süperkapasitörün çok fonksiyonlu olabilmesi için hem mekanik hem de elektrokimyasal performansının iyi olması gerekir. Fakat ticari CF kumaşların yüzey alanları çok düşüktür. CF yüzey alanının artırılması için karbon malzemelerin elektrot yüzeyine kaplanması, yüzey aktivasyon yöntemleri ve elektrot yüzeyine geçiş metallerinin yerleştirilmesi gibi çeşitli yöntemler uygulanabilmektedir. Ancak bu yöntemlerin uygulanması sırasında yapısal süperkapasitörün mekanik dayanımının zarar görmemesi için CF'nin mekanik özellikleri etkilenmemelidir (Liu vd. 2009, Qian vd. 2013a, Deka vd. 2016).

2.6 Karbon Fiberin Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi için Uygulanan Yöntemler

CF'nin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanan yöntemler aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

2.6.1 Karbon malzemelerin yapısal süperkapasitör elektrotunun geliştirilmesinde kullanımı

2.6.1.1 Aktif karbonlar

Aktif karbonlar, diğer karbon malzemelere göre yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımı ve düşük maliyeti sebebiyle ticarileşmeyi başaran tek süperkapasitor elektrot malzemesidir (Li vd. 2017). Elektrokimyasal performansı etkileyen bu parametreler, aktif karbon üretiminde yer alan karbonizasyon ve

aktivasyon adımları ile kontrol edilebilmektedir. Aktif karbonlar, karbon temelli fosil kaynaklar, polimerik maddeler ve çeşitli biyokütlelerden üretilmektedir. Üretim maliyetinin düşük olması ve sürdürülebilir olmaları sebebiyle özellikle atık biyokütlelerden aktif karbon üretimine olan ilgi oldukça yüksektir (He vd. 2013, Gurten Inal ve Aktas 2020, Koyuncu vd. 2022).

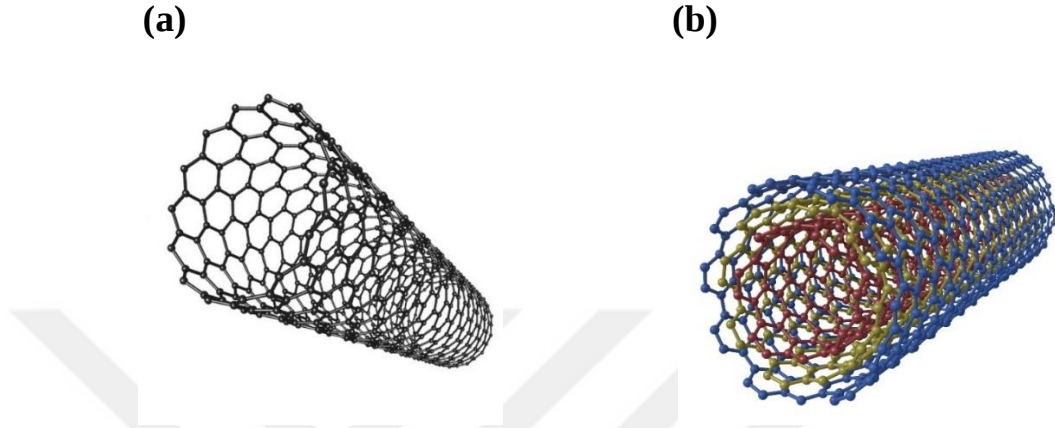
Liu ve arkadaşları (2010), bambudan 1:1 aktivasyon kimyasalı/hammadde oranında H_3PO_4 aktivasyonu ve mikrodalga ön işlemi ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneği $1432 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ve %48 verime ulaşmıştır.

Gurten ve arkadaşları (2012), yaptıkları bir çalışmada ise çay atığından K_2CO_3 aktivasyon kimyasalı ile 1:1 aktivasyon kimyasalı/hammadde oranında geleneksel aktivasyon yöntemiyle $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbonun yüzey alanı $1722 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşmıştır.

2.6.1.2 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT), yuvarlanmış grafen levhalardan oluşan tübüler yapıya sahip nanokarbon malzemelerdir. Yalnızca bir adet silindirik karbon levha içeren nanotüpler tek duvarlı, eş eksende birden çok karbon levha içeren nanotüpler ise çok duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılmaktadır. Mekanik çekme dayanımları çelikten, termal iletkenlikleri ise elmaştan çok daha yüksektir. Küçük çaplı eşsiz tübüler yapıları sayesinde CNT'lerin en boy oranı 1000'den daha büyük olabilmektedir. Aynı zamanda $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerinde yüzey alanına sahiptir. CNT'ler, karbon atomlarından oluştuklarından çok hafif yapıdadır ve yoğunlukları çeliğin altıda biri oranındadır. Ayrıca kimyasal olarak stabildir. Bu özellikleri sayesinde CNT'ler, süperkapasitörler için en umut verici elektrot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Şekil 2.7'de tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi verilmiştir (Maruyama 2021, Zong vd. 2022).

Lv ve arkadaşlarının (2022), düşük maliyetli ve geri dönüştürülebilir potasyum klorit ile ürettiği CNT'nin spesifik kapasitansı 332.4 F/g'a ulaşmıştır. 10 A/g'da 10000 döngü sonrasında ise kapasitans değeri yalnızca 230 F/g'a düşerek büyük oranda korunmuştur.



Şekil 2.7 Tek duvarlı (a) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (b) şematik gösterimi (Anonymous 2017, Anonymous 2023)

2.6.1.3 Karbon nanofiberler

Karbon nanofiber (CNF), düşük kütle, esneklik, yüksek gözeneklilik, iyi elektriksel iletkenlik, uygun maliyet ve diğer karbon bazlı malzemelere göre güçlü kimyasal dayanıklılığı sayesinde süperkapasitör elektrotları için uygun bir malzemedir. Ancak, ticari CNF tabanlı süperkapasitörler genellikle düşük enerji yoğunluğuna sahip olduklarından pil performansı ile rekabet edememiştir (Pandey ve Kyung Jeong 2024).

Pandey ve Kyung Jeong (2024), yaptıkları çalışmada bir silikon-CNF kompoziti sentezlemiş ve süperkapasitör uygulamaları için incelemiştir. Üretilen süperkapasitör hücresinde 1 A/g akımda 242 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir. Enerji yoğunluğu 21.6 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 401 W/kg olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 5000 döngü sonrasında spesifik kapasitans %94.6 oranında korunmuştur.

CNF'nin iyi elektrik iletkenliği ve esneklik özelliklerine sahip olması esnek ve giyilebilir elektroniklerde kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır. Chen vd.

2022’de yaptıkları bir çalışmada, CNF’nin bükülmesi sırasında oluşan stresi, yapısındaki mikrokristallerin boyutunu azaltarak ve mikrokristaller arasına gözenekler ekleyerek etkili bir şekilde azaltmış ve bu da üretilen CNF’nin iyi esneme kabiliyetine sahip olmasını sağlamıştır. Aynı zamanda, çalışmada üretilen CNF yüksek bir elektriksel iletkenlik sergilemiş ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda 184 F/g spesifik kapasitansa ulaşmıştır.

2.6.1.4 Karbon aerojeller

Karbon aerojeller, çok düşük kütle yoğunluğu ve büyük gözenek hacmine sahip, elektrokimyasal enerji depolama alanında kullanılabilen karbon malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle büyük ve erişilebilir mezo ve/veya makro gözeneklere sahiptir fakat yüzey alanları düşüktür (Oschatz vd. 2016).

Yapılan bir çalışmada CF yüzeyinin %9 oranında karbon aerojelle kaplanmasıyla elektrot yüzey alanı arttırılarak kapasitans 602.5 F/g’a yükseltilmiştir. Ek olarak cihazın mekanik özellikleri de makul değerde kalmıştır (Liu vd. 2009).

2.6.1.5 Polimer türevli karbonlar

Polimerler, çeşitli yapıları, kolay ulaşılabilirlikleri ve düşük maliyetleri sayesinde karbon malzemelerin üretimi için ideal hammaddelerdir. Ayrıca, makromoleküler yapıları, ayarlanabilir kimyasal bileşimleri ve yaygın sentez yöntemleri ile benzersiz malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde, uygun polimerler kullanılarak farklı morfolojilere ve yapılara sahip çeşitli polimer türevli karbon malzemeler üretilmektedir (Zhao vd. 2023). Çizelge 2.1’de polimer türevli karbon malzemelerin elektrokimyasal özellikleri üzerine gerçekleştirilen bazı çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 2.1 Polimer türevli karbon malzemelerin elektrokimyasal özellikleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalardan örnekler

Materyal	Yüzey Alanı	Spesifik Kapasitans	Döngüsel Kararlılık	Kaynak
β -siklodekstrin	3710 m ² /g	416 F/g 0.5 A/g'da	%100 (10000 döngü sonunda)	Lin vd. 2022
Resorsinol/formaldehit ve Poliakrilamid	2544 m ² /g	261 F/g 1.0 A/g'da	%90.8 (10000 döngü sonunda)	Miao vd. 2019
PCNP	763 m ² /g	359.5 F/g 0.5 A/g'da	%95 (5000 döngü sonunda)	Cai vd. 2020

2.6.1.6 Grafen

Grafen, konu ile ilgili yayınlanan sayısız çalışma tarafından da kanıtlandığı şekilde, “mucize malzeme” olarak da bilinmektedir. Bu çalışmalar, termal iletkenlik (5000 W/mK), oda sıcaklığında yüksek elektron taşınımı, birim kütle başına yüksek yüzey alanı (2630 m²/g), yüksek elastikiyet modülü (1 TPa) ve yüksek elektrik iletkenliği gibi özellikleri bünyesinde toplayan grafenin iki boyutlu atomik kristal yapısının çok işlevselliğini ortaya koymuştur. Bu üstün özellikler sayesinde grafen, birçok alanda kullanılabilir. Grafenin başlıca uygulamaları arasında kompozit malzemeler, elektromekanik sistemler, elektronik, süperkapasitörler ve güneş pilleri bulunmaktadır (Verma ve Goh 2019).

Gürten İnal (2021), yaptığı çalışmada çeşitli oranlarda aktif karbon/grafen karışımı ile hazırladığı elektrotları yalnızca aktif karbon temelli elektrotlarla karşılaştırarak grafenin süperkapasitör performansı üzerine etkisini incelemiştir. Aktif karbonların karmaşık gözenek yapısı nedeniyle, aktif karbon temelli elektrotlarda yüksek akım yoğunluklarında iyonların gözeneklerde hareket etmeleri zorlaşmakta ve bunun sonucunda kapasitans kararlılığı korunamamaktadır. Bu çalışmada, yüksek iletkenliğe sahip grafen ilavesiyle gözeneklerde iyon hareketinin kolaylaştırılarak kapasitans

kararlılığının korunması amaçlanmıştır. Bunun için çeşitli aktif karbon/grafen oranlarında (90:10, 70:30, 50:50) elektrot karışımları hazırlanmış ve elektrot yüzeylerine kaplanmıştır.

Çalışma sonunda 70:30 oranında aktif karbon/grafen kaplı elektrotun kapasitans kararlılığının orijinal aktif karbon kaplı elektrota göre %45 oranında arttığı görülmüştür. Aynı zamanda bu elektrot ile en yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır (110 F/g).

2.6.2 Yüzey aktivasyon yöntemleri

2.6.2.1 Fiziksel yöntem

Fiziksel aktivasyon, CO₂, hava ve buhar gibi okside edici bir gazın kontrollü bir gazifikasyon prosesiyle, CF kumaşı modifiye etmesiyle gerçekleşmektedir. Bu yöntemde gazifikasyon prosesi, 700-1000 °C aralığında gerçekleşmektedir ve oksidasyon sonucu gözenekler oluşmaktadır. Yanma seviyesi terimi aktivasyon sonrası karbon kumaşın kütlesindeki azalmayı belirtmektedir. Yüksek yanma seviyesi geniş gözenek boyutuna ve düşük mekanik özelliklere neden olmaktadır. Bu nedenle mekanik özelliklerin zarar görmemesi için aktivasyon ve ısıtma işlemi uygulama sürelerine dikkat edilmelidir. Fiziksel aktivasyon prosesinin uygulanması kolaydır fakat fazla miktarda enerji gerektirmektedir (Zhou vd. 2021).

2.6.2.2 Kimyasal yöntem

Kimyasal aktivasyon, CF'de gerilim özelliklerine zarar vermeden nano boyutta gözenekler elde etmek üzere en yaygın uygulanan yöntemdir. Bu yöntemde asit veya alkali bir kimyasal (KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, K₂CO₃ vb.), CF yüzeyinde nano ölçekli gözenekler üretmek için 400-800 °C aralığında, inert atmosferde uygulanmaktadır. Kimyasal aktivasyon sonucu yüzey alanının, başlangıç değerinin iki katından daha fazla

artış göstermesi mümkündür (Zhou vd. 2021). Ancak, kimyasal aktivasyonda da mekanik özelliklerin zarar görmemesi için kimyasal çözeltinin uygulanma süresine ve yanma seviyesine dikkat edilmelidir. Qian ve arkadaşlarının (2013b) yaptığı bir çalışmada 3 saat boyunca %6.5 oranında KOH çözeltisi uygulanan CF kumaşların yüzey alanı %6 yanma seviyesinde 0.21 m²/g'dan 23.3 m²/g'a yükselmiştir. Bu artış, spesifik kapasitansın 0.06 F/g'dan 2.63 F/g'a yükselmesini sağlamıştır.

2.7 Elektrot Performansını Etkileyen Faktörler

EDLC tipi bir süperkapasitör hücresinde enerji depolanması elektrot/elektrolit arayüzünde gerçekleşmektedir. Bu nedenle daha fazla enerji depolanabilmesi için elektrot materyalinin daha geniş ve ulaşılabilir bir yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Karbon malzemeler yüksek gözeneklilikleri, mükemmel iletkenlikleri ve geniş yüzey alanları sayesinde EDLC tipi süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Zhou ve Yao 2022).

Elektrot malzemesinin yüzey kimyası da elektrot performansını etkileyen faktörler arasındadır. Yüzeye uygulanan çeşitli kimyasal modifikasyon işlemleriyle karbon yüzeyine fonksiyonel grup katkısı yapılabilmektedir. Bu fonksiyonel grupların karbon elektrotun elektrolit tarafından ıslanabilirliğini arttırması iyonların mikro gözeneklere ulaşabilmesini kolaylaştırarak ve faradaik reaksiyonların oluşmasına neden olarak kapasitansın artmasına katkı sağlayabilmektedir (Bleda-Martinez vd. 2005). Ayrıca karbon yüzeyine metal oksit parçacıkları veya iletken polimerlerin yerleştirilmesiyle de yüzeyin ıslanabilirliği ve elektrot iletkenliği arttırılabilmekte, böylece spesifik kapasitansın artması sağlanabilmektedir.

2.7.1 Karbon malzemelerde gözenekliliğinin elektrot performansına etkisi

Karbon malzemeler yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahiptir. Fakat yüzey alanının geniş olması yüksek elektrokimyasal performans için tek başına yeterli değildir. Gözenek yapısının ve açık/ulaşılabilir olması da büyük önem taşımaktadır. Elektriksel

çift tabaka oluşumu için elektrolitin gözeneklere girebilmesi ve elektrot – elektrolit temasının yeterince sağlanabilmesi gerekmektedir (Gürten İnal 2016). Salitra vd. 2000, N₂ gazı için ulaşılabilir gözenek boyutu ile sulu/organik elektrolitlerin pozitif ve negatif iyonlarının erişilebileceği gözenek boyutu ve yüzey alanı arasındaki ilişkiyi analiz etmiştir. Sonuç olarak, süperkapasitörlerin kapasitans özelliklerinin, aktif karbonun gözenek boyut dağılımı ve elektrolit iyon moleküllerine bağlı olduğu bulgusuna ulaşılmıştır.

Dar mikro gözenekler (< 0.5 nm), elektrolit difüzyonunu zorlaştırıp şarj/deşarj sürecinde iyonların hareketini engelleyerek kapasitörün çift tabaka kapasitesini olumsuz etkilemektedir (iyon-elek etkisi) (Gürten İnal, 2016). Wei ve Yushin (2012), aktif karbonun gözenek boyut dağılımını 0.5-1 nm aralığında tutmanın, EDLC'nin maksimum enerji depolama performansına ulaşabilmesi için temel olduğunu belirtmişlerdir. Makro gözenekler (> 50 nm), elektrolit ile elektrot arasındaki iletim mesafesini azaltarak iyon geçişini kolaylaştırabilmektedir. Mikro ve mezo gözeneklerin ise daha önemli rolleri vardır; mikro gözenekler (< 2 nm), geniş bir yüzey alanı sağlayarak elektrokimyasal özelliklere primer katkıda bulunurken, mezo gözenekler (2-50 nm), elektron taşıma kanalları olarak işlev görebilmektedir. Literatürde, mikro, mezo ve makro gözenek oranları arasında iyi bir dengeye sahip olan malzemelerin daha fazla iyon geçiş kanalına sahip olabileceği ve bu durumun difüzyon ve iyon depolamayı kolaylaştırdığı bildirilmiştir (Han vd. 2022).

Aktif karbonun gözenek boyut dağılımının kontrolü için çeşitli metotlar bulunmaktadır. Bunlar arasında aktivasyon kimyasalının türü, miktarı, aktivasyon sıcaklığı ve diğer deneysel parametreler bulunmaktadır. Aktivasyon prosesinde gözeneklerin oluşumu ve genişlemesi için aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranlarının optimum düzeyde tutulması önem taşımaktadır. Aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının başlangıç aşamasında artması, gözeneklerin oluşumunu teşvik etmektedir. Ancak aşırı aktivasyon sıcaklığı veya emdirme oranı, gözeneklerin çökmesine veya aşırı genişlemesine neden olarak özgül yüzey alanının azalmasına yol açabilmektedir. Aktivasyon kimyasalının türü, aktif karbonun gözenek boyut dağılımını etkileyen önemli bir faktördür. Farklı aktivasyon kimyasalları farklı türde gözenek yapıları üretebilmektedir. Örneğin, KOH

aktivasyonu ile genellikle mikro gözenekler oluşurken, NaOH ve H₃PO₄ aktivasyonlarıyla genellikle mezo gözenekler oluşmaktadır (Luo vd. 2022). Kang ve arkadaşları (2015), KOH aktivasyon kimyasalıyla deniz yosunundan aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbon %95 oranında 2-4 nm çaplı küçük mezo gözeneklere ve 3270 m²/g spesifik yüzey alanına sahiptir. Ayrıca aktif karbon örneğinin spesifik kapasitesi 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisi varlığında 425 F/g'a ulaşmıştır.

2.7.2 Yüzey fonksiyonel gruplarının elektrot performansı üzerine etkisi

Gözenekli karbon elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansını belirlemede dikkate alınması gereken diğer bir konu, karbon malzemenin yüzey kimyasıdır. Karbon malzemelerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların tipi ve içeriği, uygun termal ve kimyasal işlemlerle optimize edilebilmektedir. Bu işlemler sonucunda, karbon elektrot malzemelerinin ıslanabilirlik, iletkenlik, kapasitans ve diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir (Luo vd. 2022). Aşağıda aktif karbon yüzeyinde bulunabilen bazı heteroatomlar ve modifikasyon yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

2.7.2.1 Oksijen

Karbon malzemeler, özellikle yüksek yüzey alanına sahip olanlar, genellikle hava ya da maruz bırakıldıkları bir çözeltideki oksijenden kaynaklı kendiliğinden oluşabilen oksijenli grupları içermektedir. Azot, kükürt gibi diğer fonksiyonel gruplar karbon materyallerin iletkenlik ve elektrokatalitik aktivite gibi özelliklerini geliştirmekte rol oynayan heteroatomlar olarak bilinmektedirler. Fakat yüzeyde başka herhangi bir heteroatom bulunmadığında oksijenli gruplar gerçekleşen elektrokimyasal proseslerden sorumludur.

Karbon malzemelerin elektrokimyasal uygulamalarda davranışlarının anlaşılabilmesi için yüzey kimyalarının belirlenmesi gerekmektedir. Yüzeydeki oksijenli grupların karakterizasyonunda kimyasal, elektrokimyasal ve XPS, FTIR gibi spektroskopik teknikler kullanılabilmektedir. Oksijenli fonksiyonel gruplar asitlik ve bazlıklarına göre

asit grupları olarak karboksilik asit, anhidrit, lakton ve fenoller; hafif bazik gruplar olarak karbonil, kinon ve eterler olarak sınıflandırılabilir. Karbon malzemenin gözeneklilik ve yüzey alanını arttırmak için uygulanan aktivasyon işlemleri sırasında çoğunlukla asidik oksijenli gruplar, karbon malzemenin hava ile kurutulması sırasında kademeli olarak atmosferik oksijenle temasıyla ise bazik oksijenli gruplar oluşmaktadır.

Oksijenli gruplar elektrotların kapasitansını iki şekilde arttırabilmektedir. Mikro gözenekli yapıya sahip karbon malzemeler hidrofobik özellik gösterdiklerinde, yüzeylerindeki oksijenli gruplar polariteyi arttırarak su molekülleri ve karbon yüzeyi arasındaki etkileşimi arttırırlar. Bu sayede elektrotun elektrolit ile ıslanabilirliği ve buna bağlı olarak da kapasitans artmaktadır. Ayrıca yüzeyde neden oldukları psödo faradaik reaksiyonlarla da elektrot kapasitansını arttırmaktadırlar (Gürten İnal 2016, Alemany-Molina vd. 2022).

2.7.2.2 Azot

Karbon malzemelerin kapasitif davranışları, yapılarına heteroatomların eklenmesiyle elektrot-elektrolit arayüzünde oluşacak faradaik reaksiyonlar sayesinde önemli miktarda geliştirilebilmektedir. Treeweranuwat ve arkadaşları (2020), karides kabuklarından azot katkılı aktif karbon üretmiş ve azot oranının gözenekli yapı ve yüzey fonksiyonları üzerine etkisini incelemiştir. Aktif karbon örneklerindeki azot oranının artmasıyla mezo gözenek oluşumu belirgin bir şekilde artmıştır. Ancak bu mikro gözeneklilik ve yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. Öte yandan yüzeyde oluşan azotlu gruplar düşük yüzey alanına rağmen psödokapasitif etkiyle spesifik kapasitansın artmasını sağlamıştır. Śliwak ve arkadaşları (2016) ise, kitosan kömürlerinin fiziksel aktivasyonu ile farklı azot içerik ve dağılımlarına sahip aktif karbon örnekleri üretmiştir. Elde edilen aktif karbon örnekleri genel olarak, ticari olarak temin edilen aktif karbondan daha yüksek yüzey kapasitansı ($19.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) ve psödokapasitans sergilemiştir. Aktif karbon örneklerinin yüzeyinde pridinik, pirolük gruplar ve kinon grubundan kaynaklanan psödo kapasitif etki düşük tarama hızlarında tespit edilmiştir. Azot içeren tüm aktif karbon örnekleri 100 mV/s yüksek tarama hızında yüksek spesifik kapasitansa ($139\text{-}147$

F/g) ulaşmıştır. Ayrıca azot gruplarının yüksek kararlılığı sayesinde, aktif karbon örnekleri 5000 şarj/deşarj döngüsü boyunca kapasitanslarının %100'ünü koruyabilmiştir. Özetle, çalışmada fiziksel aktivasyon yöntemiyle elde edilen sınırlı yüzey alanı, azot katkısı ile sağlanan psödokapasitans ve artan iletkenlik ile önemli ölçüde telafi edilmiştir.

2.7.2.3 Hidrofobik yüzey modifikasyonu

Karbon yüzeyi, su ile etkileşimi zayıf olduğundan oldukça hidrofobiktir. Ancak aktif karbon yapısındaki az miktardaki oksijen aktif karbonun suya karşı bağlanma eğilimini arttırmaktadır. Bu oksijen, aktif karbon yapısındaki doymamış karbon atomlarına bağlanıp çeşitli oksijenli grupların oluşmasına yol açmaktadır. Fakat bu oksijenli grupların oluşumu, karbon yüzey alanından maksimum seviyede yararlanılabilmesi için en aza indirgenmelidir. Aktif karbonun inert atmosfer veya vakum altında ısıtılmasıyla termal kararlılıkları sınırlı olan oksijenli grupların sayısı azaltılabilmektedir. Aynı zamanda yüzey aktif madde eklenmesi ile de hidrofobik yüzey modifikasyonu gerçekleştirilebilmektedir (Lozano-Castello vd. 2003, Gonçalves, 2010).

2.7.2.4 Metal oksitler

Yüksek spesifik kapasitansları ve yaygın olmaları sebebiyle enerji depolama sistemlerinde metal oksitlerin kullanımına büyük ilgi gösterilmektedir. Karbon malzemelerin metal oksitlerle kombinasyonlarıyla üstün elektrokimyasal performanslar elde edilebilmektedir (Chou vd. 2008, Yan vd. 2010). Sun ve arkadaşlarının (2017), yapmış oldukları bir çalışmada, karbon nanotüp üzerine MnO_2 yerleştirilmiş ve 1 A/g akım yoğunluğunda 1072 F/g spesifik kapasitansa ulaşılmıştır.

Rutenyum oksit (RuO_2), teorik olarak en yüksek kapasitans ve düşük direnç sahip metal oksittir. Ancak yüksek maliyeti ve toksik olması nedeniyle RuO_2 yerine, mangan dioksit (MnO_2), çinko oksit (ZnO), nikel oksit (NiO) gibi metal oksitler de elektrot materyali olarak kullanılmaktadır (Pershaanaa vd. 2022, Zhai vd. 2022).

2.7.2.5 İletken polimerler

Süperkapasitör performansını arttırmak üzere kullanılabilecek diğer bir malzeme ise iletken polimerlerdir. İletken polimerler elektriği iletebilen organik polimerlerdir. Elektrot malzemesine iletken polimerlerin eklenmesi durumunda polimer ve elektrot arasında oluşacak elektron transferi sayesinde elektrot iletkenliğinin artması sağlanmaktadır. Politiyofen (PTh), polianilin (PANI) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) enerji depolama çalışmalarında en yaygın kullanılan iletken polimerlerdendir (Delory ve Pearlman 2019). Li ve arkadaşları (2020) tarafından hazırlanmış olan yüksek spesifik kapasitansa sahip grafen aşılınmış PANI kompozit ($C_{sp} = 1701.1 \text{ F/g}$), karbon malzemelerin yüzey gruplarının iletken polimerler ile modifikasyonunun önemini gösterir niteliktedir.

2.8 Süperkapasitör Hücrelerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Süperkapasitör hücrelerinin hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve süperkapasitörlere uygulanan elektrokimyasal analizlerin detayları verilmiştir.

2.8.1 Süperkapasitör elektrotlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve süperkapasitör hücresinin bileşenleri

Bir süperkapasitör hücresinin hazırlanması için çeşitli malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bileşenlerin kullanım amaçları ve türleri aşağıda verilmiştir.

Akım toplayıcılar: Bir süperkapasitör elektrodu bir akım toplayıcı ve akım toplayıcının yüzeyine kaplanmış aktif elektrot katmanından oluşmaktadır. Akım toplayıcılar, aktif elektrot malzemeleri ile birlikte bir süperkapasitör hücresinin kütlege %15-20'sini oluşturmaktadır ve gravimetrik/volumetrik kapasitans, güç yoğunluğu ve uzun dönem döngü stabilitesi üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Akım toplayıcıların görevi elektronları aktif elektrot malzemesinden dış güç kaynağına ya da elektrikli aletlere

taşımasıdır. İdeal bir akım toplayıcı, yüksek elektriksel iletkenlik, aktif elektrot malzemesi ile düşük temas direnci ve stabil/güçlü bağ, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik dayanım, düşük kütle, yüksek termal/elektrokimyasal stabilite ve uygun maliyete sahip olmalıdır. Günümüzde süperkapasitörlerde akım toplayıcı olarak CF, iletken karbon kağıt, karbon nanotüp gibi karbon malzemeler ve alüminyum folyo, nikel köpük (foam), bakır köpük, paslanmaz çelik levha gibi metal malzemeler kullanılmaktadır (Abdisattar vd. 2022, Yadav vd. 2023).

Bağlayıcılar: Bağlayıcılar, yapıştırıcı görevi görerek toz haldeki gözenekli katı parçacıkları ile iletken katkı maddelerinin birebirlerine ve akım toplayıcıya tutunabilmesini sağlayan malzemelerdir. Şarj-deşarj süreçlerinde bağlayıcılar elektrokimyasal değişimlere karşı direnç gösterebilmeli ve stabil olmalıdır. Bu nedenle bağlayıcı seçimi oldukça önemlidir. Bağlayıcılar, geleneksel (PVdF, PVA), biyopolimer (kitosan, selüloz, lignin) ve iletken polimer bazlı (PANI, PEDOT) bağlayıcılar olarak sınıflandırılmaktadır. Katı haldeki bağlayıcılar, uygun çözücüyle çözülerek veya süspansiyon halinde gözenekli aktif malzeme ve iletken katkı maddeleri ile homojen bir şekilde karıştırılarak elektrot karışımı oluşturulmaktadır (Salleh vd. 2023).

İletkenlik Arttırıcılar: Elektrot materyalleri, yüksek yüzey alanı, yeterli boyut/hacimde gözeneklilik, yüksek elektriksel iletkenlik ve uygun yüzey kimyasına sahip olmalıdır. Fakat yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek yüzey alanı özellikleri birbirleri ile ters orantılı olduğundan, tüm bu özellikleri bir arada elde etmek kolay değildir. Yüksek gözeneklilikte (yüzey alanında) elektron hareketi zorlaşacağından elektriksel iletkenlik düşmektedir. Ayrıca sulu elektrolit varlığında elektrot yüzeyi, ıslanabilirliği arttırmak için belirli bir miktarda oksijenli fonksiyonel grup içermelidir. Ancak oksijenli gruplar elektronegatif özelliklerinden dolayı elektrik iletkenliğini azaltabilmektedirler. Bu nedenle, iyi elektriksel iletkenlik, uygun gözeneklilik ve yüzey kimyası özelliklerini tek bir malzemede sahip olmak zordur. Bu duruma bir çözüm olarak, iyi elektriksel iletkenliğe sahip bir malzemenin, uygun yüzey kimyasına sahip bir gözenekli karbon matrise eklenmesiyle elektron taşıma süreci kolaylaştırılıp iletkenlik arttırılabilmektedir. Grafen oksit, karbon siyahı (carbon black) ve mikronize grafit tozu elektrot

karışımlarında iletkenlik arttırıcı olarak kullanılabilmektedir (Canal-Rodríguez vd. 2019).

İyon Geçirgen Ayırıcılar: Süperkapasitör hücrelerinde ayırıcılar, iki elektrot arasına yerleştirilerek cihazda kısa devre oluşumunu engellemektedir. Aynı zamanda gözeneklerinde elektroliti depolamakta ve şarj deşarj süreçlerinde iyonların geçişini kolaylaştırmaktadır. Ayırıcının iyonik iletkenliği güç ve enerji yoğunluklarını etkilediğinden ayırıcı olarak kullanılacak malzemenin seçimi süperkapasitörün performansında önemli bir rol oynamaktadır. Bir ayırıcının termal kararlılığı çok önemlidir. Ayrıca, elektrotlara yeterli iyonu sağlamak için optimum gözenekliliğe ve yüksek elektrolit emilimine sahip olmalıdır. Günümüzde süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan ayırıcılar, selüloz temelli ve poliolefin temelli ayırıcılardır (Verma vd. 2020, Li vd. 2023).

Elektrolitler: Elektrolit, süperkapasitör hücrelerindeki ana bileşenlerden biridir ve hücrelere iyonik iletkenlik sağlayarak şarj transferini kolaylaştırmaktadır. EDLC tipi hücrelerde çift tabaka oluşumunda temel bir rol oynarken psödokapasitörlerde ters redoks reaksiyonlarının meydana gelmesini sağlamaktadır. Elektrolit, süperkapasitör performansında önemli bir kriterdir. Günümüzde ticari süperkapasitörlerde, 2.5-2.8 V'luk yüksek çalışma gerilimi aralığı değerleri sağlayabilen organik elektrotlar (asetonitril çözeltisi, propilen karbonat çözeltileri vb.) tercih edilmektedir. Çalışma gerilimi aralığı, kapasitansı, enerji/güç yoğunluklarını ve çevrim ömrünü etkileyen bir faktördür. Elektrolitler, süperkapasitör hücrelerinde elektrolitin iyon türü ve boyutu, iyon derişimi ve çözücü oranı, iyon-çözücü etkileşimleri ve elektrot-elektrolit etkileşimleri kriterlerine göre etki etmektedir.

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler, sıvı, katı ve quasisolid (yarı katı)/jel elektrolitler olarak sınıflandırılmaktadır. Sıvı elektrolitler, sulu ve organik elektrolitleri, katı ve jel yapıdaki elektrolitler ise, organik ve inorganik elektrolitleri kapsamaktadır. Şimdilik süperkapasitörlerde kullanılmak üzere ideal özellikleri taşıyan bir elektrolit bulunmamaktadır. Her bir elektrolitin kendine has avantaj ve dezavantajları vardır.

Bir süperkapasitörün performansı kullanılan elektrolitin iletkenliğine bağlıdır. Yüksek iletkenlik iyonların elektrot yüzeyine taşınmasını kolaylaştırmaktadır. H_2SO_4 en yüksek iletkenliğe sahip elektrolitken, KOH ise onu takip etmektedir. Sulu elektrolit içeren süperkapasitörler düşük yoğunlukları sayesinde daha yüksek iletkenlik gösterir ve bu nedenle daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşır, ancak sınırlı bozunma gerilimi nedeniyle düşük çalışma gerilimine sahiptir. İyonik sıvı ve organik elektrolitler daha geniş çalışma gerilimi aralığına sahiptir, ancak düşük iyonik iletkenlik sorunları bulunmaktadır. Katı hal elektrolitleri sıvı elektrolitlere göre potansiyel sızıntıyı önler, ancak düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu sınırlamaları aşmak için yeni malzeme seçenekleri üzerine çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir; bu yaklaşımlar arasında geniş çalışma gerilimi aralığına sahip yüksek performanslı yeni elektrolitlerin geliştirilmesi, viskozite ve iletkenlik özelliklerinin artırılması, belirli elektrolitlerin süperkapasitör performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve temel bir anlayışın oluşturulması bulunmaktadır (Mendhe ve Panda 2023, Muzaffar vd. 2023).

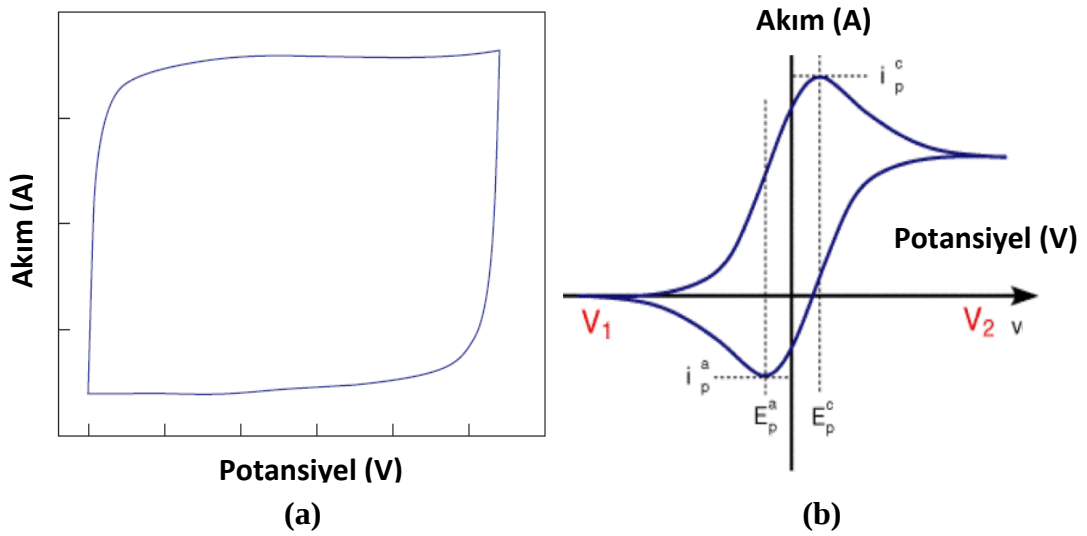
2.8.2 Süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu

2.8.2.1 Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için genellikle döngüsel voltametri (CV), sabit akım (galvanostatik) şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmaktadır. Aşağıda bu tekniklerle ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

CV, elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal tekniktir. Bu analiz tekniğinde, potansiyelin seçilen limitler arasında ileri geri (pozitiften negatife ve negatiften pozitif) taranmasıyla ulaşılan akım değerleri kaydedilir. CV'den elde edilen veriler, malzemenin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi vermektedir. Bu analiz sonucunda, redoks prosesinin termodinamiği ve heterojen elektron transfer tepkimelerinin kinetiği ile ilgili bilgi edinilebilmektedir. Analiz sonucunda elde edilen grafikte (voltammogram), x

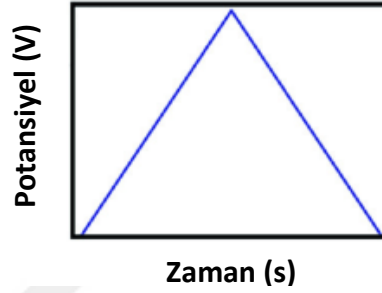
ekseninde elektrota uygulanan potansiyel, y ekseninde ise ölçülen akım değerleri verilmektedir. Bu grafikte belirli potansiyel değerlerinde meydana gelen pikler, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarını ifade etmektedir. Şekil 2.8 a’da verilen CV eğrisi tersinir bir ideal süperkapasitör eğrisinin kapasitif davranışını göstermektedir. Eğrinin dikdörtgensel görünümü yüzeyde herhangi bir psödo faradaik reaksiyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Şekil 2.8 b şeklinde ise belirli potansiyellerde pikler görülmektedir. Bu da yüzeyde redoks reaksiyonlarının meydana geldiğini ifade etmektedir (Gürten İnal 2016, Choudhary vd. 2017).



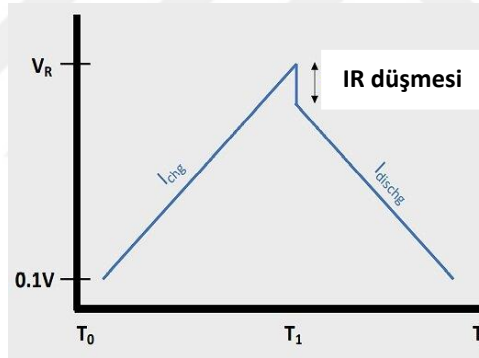
Şekil 2.8 İdeal bir süperkapasitör (a) ve bir psödokapasitörün (b) CV eğrileri (Anonymous 2024a, Kahwaji 2019)

GCD analizi, genellikle enerji depolama sistemleri ve malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu analizde örnek, belirlenen potansiyel sınırları içinde pozitif ve negatif akımlar uygulanarak şarj ve deşarj edilmektedir. Bu süreç birden fazla döngüyle tekrarlanabilmektedir. Sonuç olarak elde edilen GCD profilleri, kapasitif tepki kapasitesini değerlendirmek ve kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları gibi temel elektrokimyasal özellikleri türetmek için kullanılmaktadır. Şekil 2.9’da görüldüğü üzere ideal bir süperkapasitörün şarj-deşarj eğrisinin ikiz kenar üçgen şeklindedir (simetrik). Fakat psödokapasitörlerde şarj-deşarj eğrileri faradaik reaksiyonlardan dolayı simetrik olmamaktadır. Gerçek (ideal olmayan)

proseslerde hücre içi direnç, deşarj sürecinde voltaj düşüşüne (IR düşmesi) neden olmaktadır (Şekil 2.10). Psödokapasitörlerde elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonları nedeniyle voltaj düşüşü çok daha büyüktür (Anonymous 2018, Licht vd. 2020, Sharma ve Chand 2023).



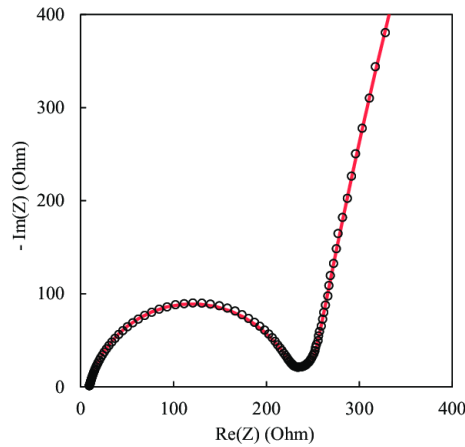
Şekil 2.9 İdeal bir kapasitörün GCD eğrisi (Sinha ve Kar 2020)



Şekil 2.10 Voltaj düşüşü (IR düşmesi) (Anonymous 2024b)

İdeal olmayan kapasitörler şarj-deşarj prosesleri sırasında güç kaybı yaşamaktadırlar. Bu güç kaybı elektrotlardaki, bağlantılardaki ve elektrolitteki dirençten kaynaklanmaktadır. Bu direnç, eşdeğer seri direnç (ESR) olarak adlandırılmaktadır (Anonymous 2018). Empedans her bir devre elemanının akıma karşı gösterdiği eşdeğer dirençtir. Empedans ve direnç arasındaki fark, empedansın bütün akım ve potansiyel değerlerinde doğrusal olarak değişmemesidir. Empedansın değeri frekansa bağlıdır ve alternatif akım sinyali ile ifade edilmektedir.

EIS, arayüzelerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını araştırmak ve korozyon tespiti için uygulanan en güvenilir tekniklerden biridir. Aynı zamanda, elektrokimyasal sistemin empedansına bağlı olarak akım ve potansiyeller arasındaki transfer fonksiyonunu bulmak için kullanılmaktadır ve frekansa bağlı olarak belirlenebilmektedir (Ikani vd. 2024). Bu teknikte, elektrokimyasal hücre üzerine bir alternatif akım potansiyeli uygulanmakta ve hücrenin empedans spektrumunu oluşturmak için geniş bir frekans aralığında taranmaktadır. EIS, korozyon çalışmaları, yarıiletken bilimi, enerji dönüşümü ve depolama teknolojileri, kimyasal ve biyosensörler gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Lazanas ve Prodromidis 2023). Şekil 2.11’de EIS analizi sonucunda elde edilen bir Nyquist eğrisi verilmiştir. Bu analiz sonucunda veriler sıklıkla Nyquist eğrisi ile ifade edilmektedir. Bu eğride, x eksenini empedansın reel bileşenidir (Z_{re}) ve sistemin ohmik direncini gösterir, y eksenini ise empedansın sanal/imaşiner bileşenidir (Z_{im}) ve sistemin direnç oluşturmayan birimlerini temsil etmektedir. Eğride yüksek frekans bölgesinde görülen yarım dairenin yarıçapı, elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci ve elektrolitin gözeneklerdeki direncini ifade eden yük transfer direnci ile ilgili bilgi vermektedir. Eğrinin başlangıcının Z_{re} ekseninde gösterdiği kayma ise ESR’yi ifade etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki eğrinin eğimi ise difüzyon direncini temsil etmektedir (İnal vd. 2015, Gürten İnal 2016, Mei vd. 2018).



Şekil 2.11 Nyquist eğrisi (Pouraghajan vd. 2018)

2.8.2.2 Süperkapasitör hücre ölçüm konfigürasyonları

Önceki bölümde de belirtildiği gibi, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını ölçmek için CV, GCD ve EIS analiz teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir CV eğrisinden elektrotların spesifik kapasitansı Eşitlik 2.3'teki gibi hesaplanabilmektedir.

$$C_T (F/g) = \frac{Q}{2mV} = \frac{1}{2mVv} \int_{V^-}^{V^+} I(V)dV \quad (2.3)$$

Burada, Q (C) bir CV eğrisindeki şarjdeşarj prosesindeki ortalama yük, m (g) iki elektrottaki aktif malzemenin kütlesi, V çalışma voltaj aralığı, v (V/s) ise tarama hızıdır.

GCD tekniğinde sabit akım altında genellikle potansiyel şarjdeşarj süresiyle doğrusal olarak ilerlemektedir ($dV/dt = \text{sabit}$), böylece şarj durumu (SOC) tam olarak belirlenebilmektedir. Bu teknikte spesifik kapasitans aşağıdaki Eşitlik 2.4 ile hesaplanabilmektedir.

$$C_{sp} = \frac{2I}{mdV/dt} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte I (A)deşarj akımı, m (g) iki elektrottaki aktif malzemenin kütlesi, t (s)deşarj süresi, V (V) ise IR düşmesi sonrasıdeşarj prosesi süresince gözlenen potansiyel değerini ifade etmektedir.

EIS'te ise spesifik kapasitans Eşitlik 2.5 ile hesaplanmaktadır.

$$C_{sp} = \frac{-1}{2\pi fZ(im)m} \quad (2.5)$$

Burada f (Hz) frekans, m (g) elektrot materyalinin kütlesidir

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Aktif karbon üretimi için hammadde olarak Diyarbakır'daki bir salça fabrikasından temin edilen atık BP kullanılmıştır. Şekil 3.1'de BP'nin öğütme işlemi öncesindeki hali görülmektedir.



Şekil 3.1 Bir salça fabrikasından temin edilen biber posası

BP, Lavion marka yüksek hızlı (25000 rpm) öğütücüde (GRT-16BL) öğütülerek toz hale getirilmiştir. Öğütülen BP, 250 μ m gözenek genişliğine sahip elek kullanılarak elenmiştir. Elek üstünde kalan parçalar öğütülüp tekrar elenmiştir. Şekil 3.2'de eleme işlemi sonrasında elde edilen -250 μ m fraksiyon görülmektedir.



Şekil 3.2 Eleme işlemi sonucunda elde edilen biber posası (-250 μ m)

3.1 Aktif Karbon Üretimi

Bir fabrika atığı olan BP'den ZnCl_2 , K_2CO_3 ve H_3PO_4 aktivasyon kimyasallarıyla, kimyasal aktivasyon uygulanarak aktif karbon üretimi yapılmış, gerçekleştirilen yöntemler aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

3.1.1 ZnCl_2 aktivasyonu ile aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretimi için ilk olarak 1:1, 1:1.5, 1:2 BP/ ZnCl_2 kütle oranlarında ZnCl_2 , 100 ml saf su ile karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen çözelti içerisine 10 g BP eklenmiş ve 65 °C'de 1 saat karıştırılmıştır. Karışma işlemi sonunda karışım, emdirme işleminin tamamlanması için 105 °C'de bir gece bekletilmek üzere etüve alınmıştır. Etüvden alınan suyu tamamen buharlaşmış katı örnek, ezilerek parçalanmış ve porselen bir krozeye alınmıştır. Örnek, karbonizasyon işlemi için sıcaklık programlı fırına (Nabertherm Program Controller S27) alınmıştır. Fırın 5 °C/dk hızla 600 °C'ye kadar ısıtılmış ve 600 °C'ye geldikten sonra 1 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda fırın otomatik olarak soğumaya başlamıştır. Karbonizasyon işlemi inert atmosferde (N_2 atmosferi) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'te karbonizasyon işlemi tamamlanmış BP/ ZnCl_2 1:1.5 aktif karbon örneği verilmiştir. Aktif karbon üretim yönteminin belirlenmesinde literatürdeki bir çalışmadan yararlanılmıştır (Gurten Inal ve Aktas 2020).



Şekil 3.3 BP/ ZnCl_2 1:1.5 aktif karbon örneği

Aktif karbon örneğinin parçacıkları arasında kalan fazla miktardaki aktivasyon kimyasalının giderilip örneğin nötralleşmesi için saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Bunun için, Şekil 3.4'te görüldüğü üzere karbonizasyon işlemi tamamlanan aktif karbon örneğine saf su eklenip elde edilen karışım kaynayana kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Karıştırılan örnek nötralleşene kadar saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkanan aktif karbon örneği, etüvde bir gece kurutulduktan sonra öğütülerek (Şekil 3.5) yıkama işlemi bir kez daha gerçekleştirilmiştir. Tekrar etüvde bir gece kurutulan örnek öğütülmüş ve şişelenmiştir.



Şekil 3.4 Aktif karbon örneğine saf su ile yıkama işlemi uygulanması



Şekil 3.5 Aktif karbon örneğine yıkama sonrasında öğütme işlemi uygulanması

3.1.2 K₂CO₃ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi

BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5, 1:2 oranlarında aktif karbon örneği üretmek için karbonizasyon öncesinde, Bölüm 3.1.1’de verilen ZnCl₂ ile aktif karbon üretimi ile aynı ön işlem basamakları gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işleminde örnek, sıcaklık programlı fırında, inert atmosferde 800 °C’ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra fırın soğumaya başlamıştır. Belirlenen emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklığı için daha önce yapılan çalışmalarda en iyi koşullar seçilmiştir (Gürten 2008). Şekil 3.6’da karbonizasyon sonrası BP/K₂CO₃ 1:1.5 örneği verilmiştir. Karbonize edilmiş örnek bir behere alınıp su üzerine saf eklendikten sonra kaynama sıcaklığına kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Yıkama işlemi gerçekleştirilen örnek, kurutulmak üzere etüve koyulmuştur. Etüvde bir gece kuruyan örnek öğütülmüş ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. Yıkama sonunda nötralize olan aktif karbon örneği bir kez daha kurutulup öğütülmüş ve şişelenmiştir.

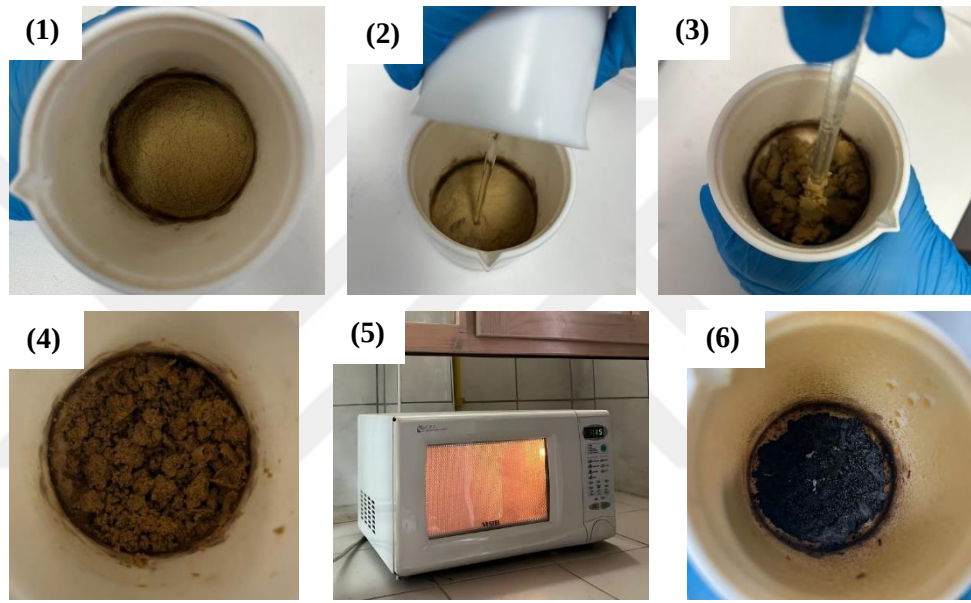


Şekil 3.6 BP/K₂CO₃ 1:1.5 aktif karbon örneği

3.1.3 H₃PO₄ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi

H₃PO₄ ile aktif karbon üretiminde emdirme işlemi, diğer aktivasyon kimyasallarından farklı olarak mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Yagmur ve arkadaşları (2008) çalışmalarında, mikrodalga ile ısıtılma işlemi uygulanmasının biyokütle ve H₃PO₄ arasındaki kimyasal etkileşimi arttıracaklarını belirtmiştir. H₃PO₄ aktivasyonu işlemi bu çalışmada

geliştirilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir (Yagmur vd. 2008). İlk olarak teflon beherlerde, 1:1, 1:1.5, 1:2 oranlarında hazırlanan BP/H₃PO₄ karışımlarına üzerlerini ıslatacak kadar saf su ilave edilmiş ve karışımlar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 65 °C’de 1 saat karışmaya bırakılmıştır. Karışma işlemi tamamlandığında, örneklerle sırayla Vestel marka ev tipi mikrodalga fırında (Vestel MDG-620, 900 W), maksimum güçte 30 saniye mikrodalga işlemi uygulanarak aktivasyon kimyasalı aktif karbon örneklerine emdirilmiştir. Uygulanan mikrodalga ön işlemleri Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 Biber posası üzerine H₃PO₄ eklenmesi ve elde edilen karışıma mikrodalga ön işlemi uygulanması

Karbonizasyon işleminde, örnek fırına koyulduktan sonra fırın 10 °C/dk hızla 400 °C’ye ısıtılmış ve 5 dakika boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Sonrasında 5 °C/dk hızla 450 °C’ye ısıtılmış ve 1 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Şekil 3.8’de karbonizasyon işlemi tamamlanan BP/H₃PO₄ 1:1.5 örneği verilmiştir. Karbonizasyon işlemi tamamlanan örnekler yıkanarak yüzeylerindeki kimyasal giderilmiştir. Aktif karbon örnekleri etüvde bir gece kurutulduktan sonra öğütülerek nötraleşene kadar bir kez daha yıkanmıştır. Tekrar kurutulmuş örnekler öğütülmüş ve şişelenmiştir.



Şekil 3.8 BP/ H_3PO_4 1:1.5 aktif karbon örneği

3.2 Üretilen Aktif Karbon Örnekleri ile Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması

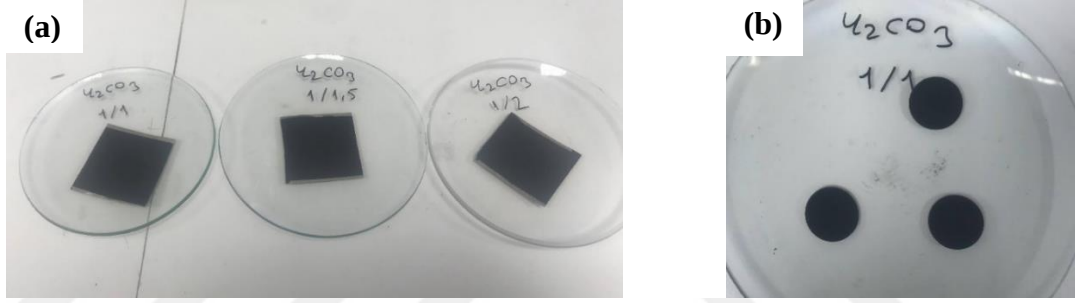
Üretilen aktif karbon örnekleri ile süperkapasitör elektrotlarının hazırlanma aşamaları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

3.2.1 Düğme tipi elektrot hazırlama

$ZnCl_2$, K_2CO_3 ve H_3PO_4 aktivasyonlarıyla 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında üretilen toz haldeki aktif karbon örnekleri bir polimerik bağlayıcı (Polyvinyl pyrrolidone, PVdF) ve bağlayıcının çözücüsü (N-Methyl pyrrolidone) eşliğinde süspansiyon haline getirilerek CF kumaşların yüzeyine spreyle kaplama yöntemi (sprey tabancası) ile kaplanmıştır. Hazırlanan süspansiyonun içine, yalıtkan polimerik bağlayıcının elektriksel iletkenlik üzerine olumsuz etkisini minimum düzeye indirmek için iletkenlik katkısı olarak karbon siyahı (CB) ilave edilmiştir. Süspansiyonlar, AC:PVdF:CB kütle oranı 85:5:10 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot karışımları, Şekil 3.9’da görüldüğü üzere akım toplayıcı görevi görecek 4 x 4 cm boyutundaki Ni-Köpük folyoların yüzeyine püskürtme yöntemiyle eşit miktarlarda kaplanmıştır. Aktif karbon kaplı Ni-Köpük folyolar bir gece etüvde kurutulmuştur. Kurutulan folyolar kesilerek düğme tipi hücre (coin cell) boyutunda 4 adet elektrot elde edilmiş ve kütlece en yakın olanları süperkapasitör hücresi yapımında kullanılmak üzere seçilmiştir. Şekil 3.10’da aktif karbon kaplı Ni-Köpük folyo ve düğme tipi elektrotlar görülmektedir.



Şekil 3.9 Ni-Köpük folyonun aktif karbon içeren elektrot karışımı ile püskürtme yöntemiyle kaplanması



Şekil 3.10 Aktif karbon kaplı Ni-Köpük folyolar (a) ve düğme tipi elektrot boyutunda kesilmiş elektrotlar (b)

Standart CR 2032 boyutlu düğme tipi süperkapasitör hücrelerinin üretiminde, elektrolit olarak 6 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Hücre üretimi öncesinde, aktif karbon kaplı elektrotlar yaklaşık 1 saat elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 3.11’de verildiği gibi, düğme tipi hücre üretimi için öncelikle alt düğme tipi hücre kapağı içine alt elektrot yerleştirilmiş, sonrasında üzerine ayırıcı kağıt ve üst elektrot koyulmuştur. Ayırıcı kağıdın üzerine birkaç damla elektrolit damlatılmıştır. Hücre içinde boşluk kalmaması için hücreye iki adet metal ayırıcı ve bir adet yay eklenmiştir. Üst elektrot kapağı kapatılıp hidrolik presleme cihazında (hydraulic crimping machine) hücre sıkıştırılarak kapatılmıştır (Şekil 3.12). Şekil 3.13’te hazırlanan düğme tipi süperkapasitör hücreleri görülmektedir.



Şekil 3.11 Düğme tipi süperkapasitör hücresi hazırlanması



Şekil 3.12 Düğme tipi süperkapasitör hücrelerinin hidrolik presleme cihazı ile basınç uygulanarak kapatılması



Şekil 3.13 Standart CR 2032 boyutlu düğme tipi süperkapasitör hücreleri

3.2.2 Dügme tipi süperkapasitör hücrelerinin elektrokimyasal analizi

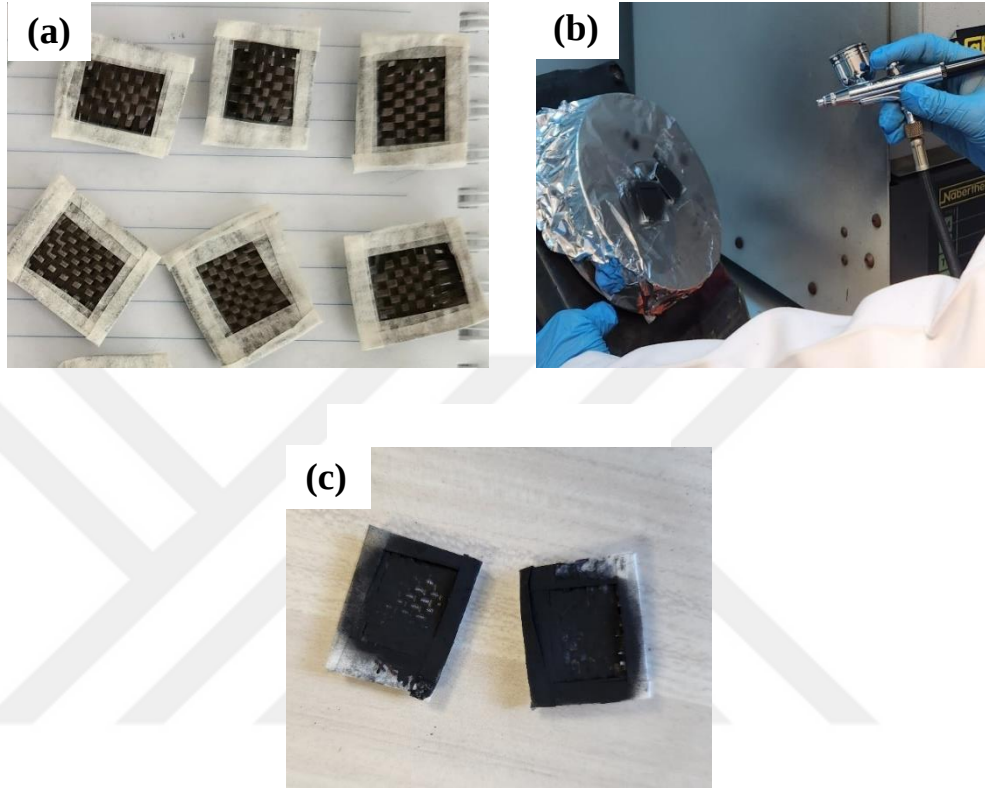
Hazırlanan 9 adet düğme tipi hücrenin elektrokimyasal analizleri Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların spesifik kapasitansları, farklı sabit akım yoğunluklarında dolma/boşalma testleriyle (GCD), hız kapasiteleri, farklı tarama hızlarında CV testleriyle, direnç özellikleri EIS teknikleriyle ve son olarak uzun dönem kararlılıkları yine sabit akım altında dolma/boşalma testleri ile belirlenmiştir.

3.2.3 Karbon fiber kumaşların aktif karbon ile modifikasyonu ve elektrokimyasal analizi

CF kumaşların düşük yüzey alanları nedeniyle, enerji depolama performansları da oldukça düşüktür. CF kumaşların elektrokimyasal performanslarını arttırmak üzere kumaş yüzeylerine aktif karbon modifikasyonu (kaplaması) uygulanmıştır. CF kumaşların düşük iletkenlikleri sebebiyle süperkapasitör hücrelerinde oluşturacakları direncin enerji depolama performansında düşüşe neden olacağı Nguyen ve arkadaşları (2024) tarafından belirtilmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda, CF yüzeyine kaplanacak aktif karbon örnekleri olarak en düşük iç dirence sahip olan BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1 örnekleri seçilmiştir.

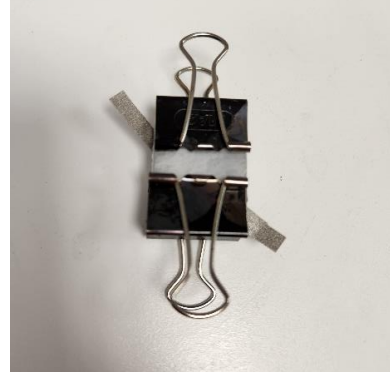
CF yüzeyine püskürtülecek elektrot karışımının hazırlanması için öncelikle bağlayıcı madde olan PVdF, NMP ile çözülmüştür. Elde edilen çözeltiye aktif karbon örneği ve iletkenlik katkısı olarak CB eklenmiştir. Karışımın hidrofilikleşmesi için 3 damla Triton X-100 (yüzey aktif madde) ilave edilmiştir. BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1 aktif karbon örnekleri ile kütle oranı 85:5:10 olan AC:PVdF:CB elektrot karışımları hazırlanmıştır. 1 x 1.5 cm boyutlarında kesilen CF kumaşların kenarları, fiber yapıların dağılmasını önlemek amacıyla kağıt bantla bantlanmıştır. CF kumaşlar, hazırlanan elektrot karışımları ile %2, 5 ve 10 oranlarında aktif karbon içerecek şekilde püskürtme yöntemi ile kaplanmıştır. Kumaş yüzeylerine kaplanacak aktif karbon kütle oranları CF kumaşların kütlelerinden hesaplanmıştır. Aktif karbonla kaplanan fiber kumaşlar 110 °C

etüvde 24 saat kurutulmuştur. Şekil 3.14'te aktif karbon kaplı CF kumaş üretimi verilmiştir.



Şekil 3.14 1 x 1.5 cm boyutlu karbon fiber kumaşlar (a) hazırlanan kumaşların aktif karbon ile kaplanması (b) aktif karbon kaplı karbon fiber kumaşlar (c)

Kütlece aktif karbon miktarının elektrotun elektrokimyasal özelliklerine olan etkisini belirleyebilmek amacıyla, hazırlanan aktif karbon kaplı CF kumaşlarla elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitör hücreleri hazırlanmıştır. Hücrenin hazırlanması iki adet CF kumaş yaklaşık 1 saat elektrolitte (6 M KOH çözeltisi) bekletilmiştir. Ayırıcı olarak ayırıcı kağıt, akım toplayıcı olarak Ni-Köpük şerit ve alt/üst plastik kapaklar kullanılmıştır. Ni-Köpük şeritler alt ve üst kapaklar ve CF kumaşlar arasına yerleştirilmiştir. Ardından hücrelerin elektrokimyasal testleri (CV, GCD, EIS) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan süperkapasitör hücreleri Şekil 3.15 ve 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Karbon fiber kumaşlar ile hazırlanan süperkapasitör hücresi



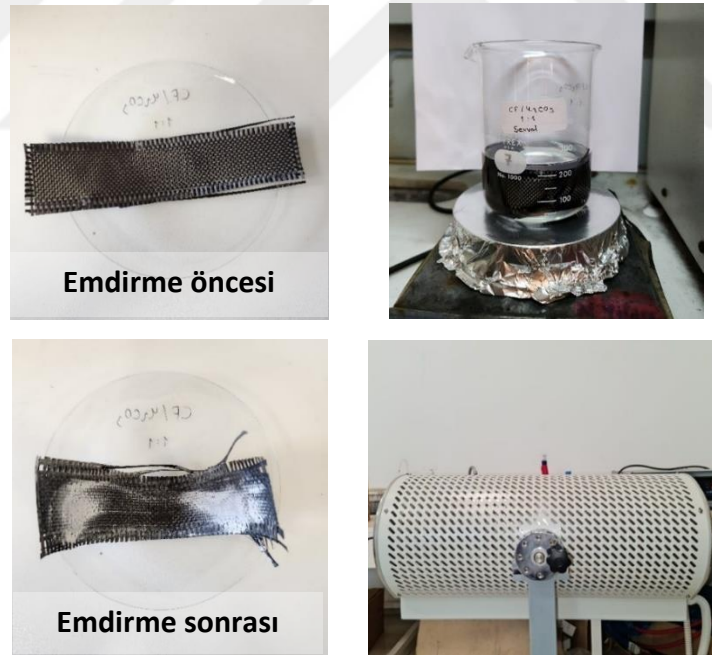
Şekil 3.16 Elektrokimyasal testleri yapılmak üzere potansiyostata bağlanmış süperkapasitör hücresi

3.3 Karbon Fiber Kumaşlara, Doğrudan Aktivasyon ve Sadece Isıl İşlem Uygulanması

Aktif karbon kaplı CF kumaşların elektrokimyasal performanslarının kıyaslanması amacıyla, orijinal CF kumaşlara doğrudan kimyasal aktivasyon ve sadece ısıl işlem (karbonizasyon) uygulanmıştır. Bu nedenle, kimyasal aktivasyonda kullanılacak aktivasyon kimyasalları ve CF/aktivasyon kimyasalı emdirme oranları, aktif karbon kaplama işleminde seçilen BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1 örnekleri ile aynıdır.

Aktivasyon işlemi için öncelikle CF kumaşlar 21 x 3 cm boyutlarında kesilerek tartılmıştır. Aktivasyon kimyasalları, CF/ZnCl₂ 1:1.5 ve CF/K₂CO₃ 1:1 oranlarında

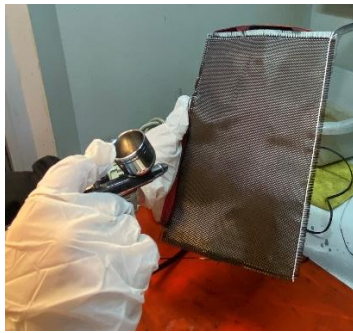
olacak şekilde tartılıp saf su ile çözülmüştür. CF kumaşlar, hazırlanan çözeltilerin içine daldırılmış ve 1 saat boyunca emdirme işlemi uygulanmıştır. Ardından, örnek fazla suyun buharlaşması için bir gece 110 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan CF kumaşlar inert atmosferde 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem sıcaklıkları $ZnCl_2$ ile aktive edilen CF için 600 °C, K_2CO_3 ile aktive edilen CF için ise 800 °C’dir. Isıl işlem tamamlandığında, CF kumaşlar pH değerleri nötral olana kadar yıkanıp kurutulmuştur. Sadece ısıtılma işlemi uygulamasında ise, aynı boyuttaki iki adet orijinal CF kumaş doğrudan 600 ve 800 °C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. CF kumaşlara kimyasal aktivasyon işleminde uygulanan yöntem, literatürde daha önce yapılmış bir çalışmaya göre belirlenmiştir (Qian vd. 2013b). Şekil 3.17’de CF kumaşa uygulanan kimyasal aktivasyon basamakları ve ısıtılmanın gerçekleştiği tüp fırın verilmiştir. Doğrudan aktive edilen ve sadece ısıtılma işlemi uygulanan CF kumaşlarla, Bölüm 3.2.3’te verilen yöntemle süperkapasitör hücreleri hazırlanmış ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.17 Karbon fiber kumaşa uygulanan kimyasal aktivasyon basamakları ve ısıtılmanın gerçekleştiği tüp fırın

3.4 Mekanik Analiz için Karbon Fiber Temelli Kompozitlerin Hazırlanması

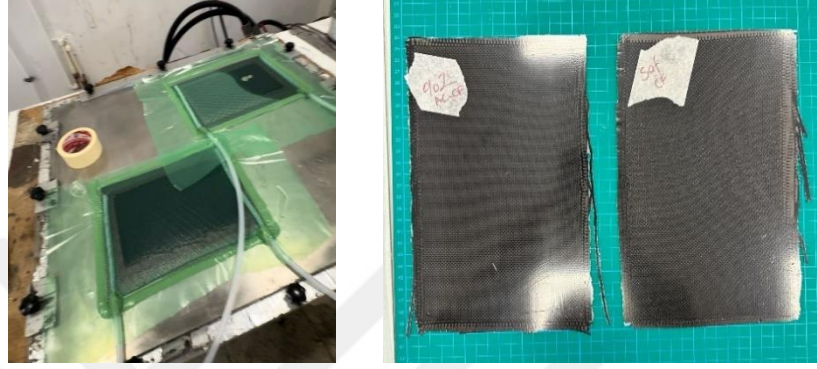
Aktif karbon modifikasyonunun CF kumaşın mekanik özellikleri üzerine etkisinin belirlenebilmesi için orijinal CF kumaş ve aktif karbon kaplı CF kumaşlarla hazırlanan kompozitlere çekme testleri (tensile testing) uygulanmıştır. Bunun için öncelikle 25 x 15 cm boyutunda CF kumaşlar kesilmiştir. Çekme dayanımı testi için, iki adet CF kumaş üst üste iki kat olacak şekilde konulmuş ve epoksi reçine ile sertleştirilip bir kompozit oluşturulmuştur. Gerçek bir süperkapasitör hücresinde karşılıklı iki elektrot bulunduğundan CF kumaşlar iki kat olarak hazırlanmıştır. Buna bağlı olarak, bir CF kumaşa kaplanmak istenen yüzdece kütle oranı için gereken aktif karbon kütlesi hesaplanıp yarı yarıya iki kumaşın da tek bir yüzeyine kaplanmıştır. Kumaşlar, %2, %5 ve %10 kütle oranlarında aktif karbon örneği ile kaplanmıştır. Aktif karbon örneği olarak tez çalışması kapsamında üretilen ve diğer örneklere göre en düşük iç dirence sahip olan BP/K₂CO₃ 1:1 örneği seçilmiştir. Aktif karbon kaplama işlemi için belirlenen miktarlarda aktif karbon örneği tartılıp 50 ml etil alkolle karıştırılmış ve spray tabancasıyla kumaş yüzeyine püskürtülmüştür. Aktif karbon ve etil alkol kaplı CF kumaşlar etil alkolün buharlaşması için kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.18’de aktif karbon püskürtme aşaması ve kaplanmış CF kumaşlar verilmiştir.



Şekil 3.18 Püskürtme yöntemi ile aktif karbon kaplanan karbon fiber kumaşlar

Üst üste getirilmiş, çift kat modifiye CF kumaşlar ve orijinal CF kumaşlar vakum infüzyon yöntemi uygulanarak epoksi reçine (DTE 1200) ve sertleştiricisi ile (karıştırma oranı = 79:21) sertleştirilmiştir (Şekil 3.19). Çekme testinde uygulanacak ASTM D3039

standardına göre, analiz sonuçlarının standart sapmalarının hesaplanabilmesi için her örnekten üçer adet olacak şekilde 20 x 2 cm boyutlarında kesilmiş ve uçları metal plaka ile sıkıştırılmıştır (Şekil 3.20). Çalışmanın bu bölümü Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.19 Vakum infüzyon yöntemi kullanılarak epoksi reçine ile sertleştirilmiş karbon fiber temelli kompozitler



Şekil 3.20 Çekme testi için hazırlanmış karbon fiber temelli kompozitler

3.5 Üretilen Aktif Karbon Örneklerinin ve Karbon Fiber Kumaşların Karakterizasyonu

Hazırlanan toz aktif karbon örnekleri ve CF kumaşlar, çeşitli analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Aşağıda uygulanan yöntemlerin detayları verilmiştir.

3.5.1 Kül ve nem tayini

Üretilen toz aktif karbon örneklerinin kül ve nem içeriği standart yöntemlere göre belirlenmiştir.

Kül Tayini: 0.3 g örnek sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konularak sıcaklık programlı fırında, 700 °C’de yakılmıştır. Oluşan kül miktarı tartılmış ve örneğin % kül içeriği hesaplanmıştır (ASTM E1755-01).

Nem Tayini: 0.3 g örnek sabit tartıma getirilmiş, porselen kroze konulmuş ve 105 °C sıcaklıktaki etüvde bir gece bekletilmiştir. Örnek daha sonra tekrar tartılmış ve kütle kaybından yararlanılarak % nem içeriği hesaplanmıştır (TS 1561).

3.5.2 Elektrokimyasal analizler

Tez çalışması kapsamında hazırlanan bütün elektrotların elektrokimyasal analizleri Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotlara CV, GCD ve EIS analizleri uygulanmıştır. Analizlerde elektrolit olarak 6M KOH sulu çözeltisi kullanılmıştır.

Elektrotların potansiyel değerlerine karşı gösterdiği akım davranışını ve yük depolama mekanizmasının tersinirliğini gösteren CV analizinde, asidik veya bazik karakterli elektrolitlerin kararlılıklarını koruyabildiği 0-0.8 V potansiyel aralığında çalışılmıştır

(Gürten İnal 2016). Bu analiz 2 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Elektrotların yük depolama mekanizmasının tersinirliği ve uzun dönem kararlılıkları hakkında bilgi veren GCD analizleri, aktif karbon örneklerinin karakterizasyonları için üretilen düğme tipi süperkapasitör hücrelerine 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 A/g akım yoğunluğu değerleri uygulanmıştır. Fakat CF kumaşlar, düşük yüzey alanları sebebiyle bu akım yoğunluğu değerlerinde şarj olamadığından, bu kumaşların analizleri 0.0157, 0.0313, 0.0625, 0.25, 1.0 A/g akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Tüm GCD analizleri 0-0.8 V potansiyel aralığında yapılmıştır.

Akım toplayıcı ve aktif malzeme arayüzeylerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların ve gözenek içindeki difüzyon mekanizmasının dinamiğinin belirlenmesi için uygulanan bir teknik olan EIS analizi ise 5mV/s'de, 0.01-100000 Hz frekans aralığında gerçekleşmiştir.

3.5.3 Yüzey karakterizasyonu

Hazırlanmış olan aktif karbon örneklerinin, aktif karbon kaplı CF kumaşların ve doğrudan aktive edilmiş ve sadece ısıtılmış CF kumaşların yüzey karakterizasyonları için uygulanan yöntemler aşağıda verilmiştir.

3.5.3.1 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri

Aktif karbon örneklerinin, aktive edilmiş ve ısıtılmış CF kumaşların Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında, AUTOSORB-1C/MS cihazıyla yapılmıştır.

Analiz öncesinde örnekler, 300 °C’de 4 saat boyunca degaz işlemi uygulanmıştır. Örneklerin BET yüzey alanları, 77 K’de gerçekleşen N₂ gazı adsorpsiyon verilerinden, çok nokta yöntemi ile hesaplanmıştır. Gözenek hacimlerinin hesaplanmasında ise “Non Local Density Functional Theory” (NLDFT) yönteminden yararlanılmıştır. NLDFT yöntemi, adsorpsiyon izoterminin tamamına uygulanmış ve 0.95 bağıl basınç (P/P₀) değerinde toplam gözenek hacmi (mikro + mezo) belirlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen gözenek boyut dağılımı verilerinden 2 nm boyutlu mikro gözenek hacmi hesaplanmış ve toplam gözenek hacminden çıkartılarak mezo gözenek hacmine (2-50 nm) ulaşılmıştır. Hacim fraksiyonları ise, mikro ve mezo gözenek hacimlerinin toplam gözenek hacmine oranlanmasıyla hesaplanmıştır (Gürten İnal 2016).

3.5.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Aktif karbon örnekleri ve aktif karbon kaplı CF kumaşların yüzey morfolojilerinin incelenebilmesi amacıyla SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında, QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.3.3 FTIR analizi

FTIR analizi, aktif karbon örneklerinin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların karakterizasyonu için Shimadzu IRTracerTM-100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında alınmıştır.

3.5.3.4 Raman spektroskopisi

BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1 aktif karbon örneklerinin grafitleşme derecelerini belirlemek için Renishaw inVIA Dispersive Raman Spektrometresi (532 nm 100 mW-Nd:YAG Lazer) cihazı ile raman spektroskopisi analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.3.5 Elementel analiz

Hazırlanan aktif karbon örneklerinin elementel analizi (C, H, N, S), LECO, CHNS-932 cihazıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Örneklerin oksijen içerikleri yüzde farktan hesaplanmıştır.

3.5.3.6 XPS analizi

Düşük iç direnç ve tersinir enerji depolama mekanizmasına sahip, BP'den K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzeylerindeki fonksiyonel grupların karakterizasyonu ve fonksiyonel grup miktarlarındaki değişimin incelenebilmesi için XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) yöntemi uygulanmıştır. Analiz, Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.3.7 Parçacık boyut analizi

BP'den K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin parçacık boyut analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında, Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile gerçekleştirmiştir.

3.6 Mekanik Test (Çekme Testi)

Orijinal ve farklı oranlarda aktif karbon kaplı CF kumaşlardan üretilmiş kompozitlerin mekanik dayanımlarının belirlenebilmesi için çekme testi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Zwick/Roell Z250 çekme cihazı kullanılarak ASTM D3039 standardına göre 1 mm/dk çekme hızı ile uygulanmıştır (Şekil 3.21). Standart sapmaların hesaplanabilmesi üzere, her örnek için 3 adet kompozit test edilmiştir.



Şekil 3.21 Karbon fiber temelli kompozite çekme testi uygulanması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Üretilen aktif karbon örnekleri ile orijinal, aktif karbonla kaplı, doğrudan aktive edilmiş ve sadece ısı işlem uygulanmış CF kumaşların karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1 Aktif Karbon Örneklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üretilen toz aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotlardan 6 M KOH sulu çözeltisi (elektrolit) ile düğme tipi süperkapasitör hücreleri hazırlanmış ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuçları aşağıda verilmiştir.

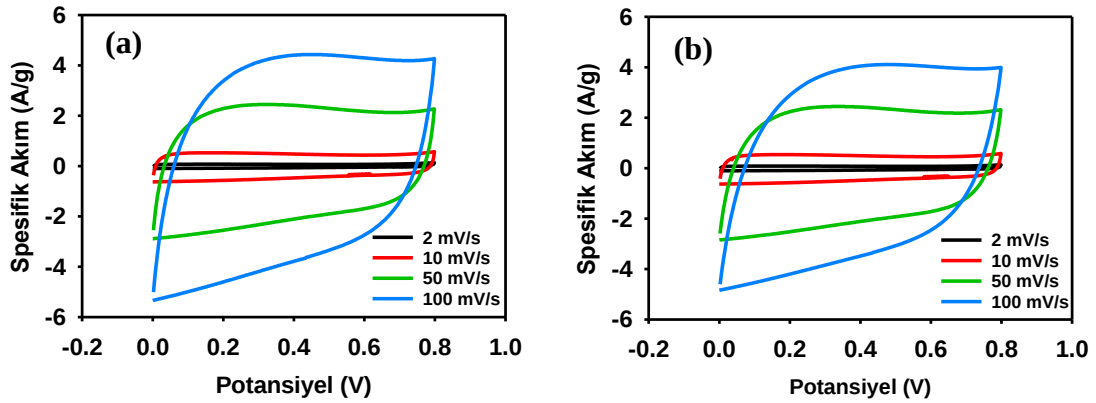
4.1.1 ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

Şekil 4.1’de BP/ ZnCl_2 1:1, 1:1.5 ve 1:2 aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri verilmiştir. Tüm örneklerde, eğrilerin tüm tarama hızlarında simetrik ve dikdörtgensel şekilde olduğu görülmektedir. Bu dikdörtgensel şekil, düşük temas direncini, yük dolma/boşalma işleminin tersinir ve hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve elektrolit iyonlarının gözeneklerde rahatça hareket edebildiğini ifade etmektedir (Inal vd. 2015).

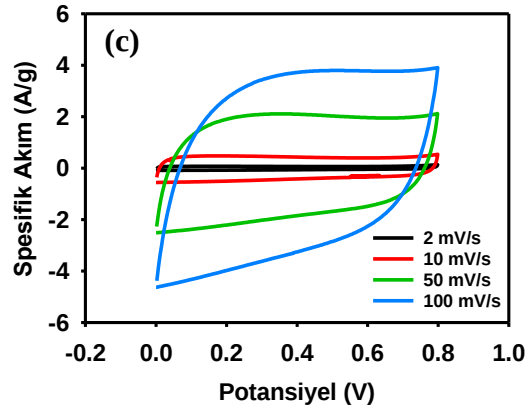
Elektrotların GCD eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.2), üç örneğin de tüm akım değerlerinde simetrik eğrilere sahip olduğu görülmektedir. İdeal bir süperkapasitör hücresinin GCD eğrileri ikiz kenar üçgen şeklindedir. Bu davranış, süperkapasitör hücrelerinin tamamen tersinir yük depolama mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir (Inal vd. 2023). Aynı zamanda, elektrot yüzeyinde gerçekleşen faradaik reaksiyonlar ve iç direnç varlığında oluşan IR düşmesi yok denecek kadar azdır. Aktif karbon örneklerinin spesifik kapasitansları, GCD eğrilerinden yararlanılarak Eşitlik 2.4 ile hesaplanmıştır. BP/ ZnCl_2 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin spesifik kapasitansları 0.5 A/g’da sırasıyla, 100.50, 94.38 ve 88.38 F/g’dır. Aktivasyon kimyasalı miktarındaki

artışın elektrotların enerji depolama kapasitesi ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Şekil 4.3'te örneklerin spesifik kapasitanslarının farklı akım yoğunluklarında gösterdikleri davranış verilmiştir. Her üç örneğin de artan akım yoğunluklarında kapasitans kararlılığı benzerdir.

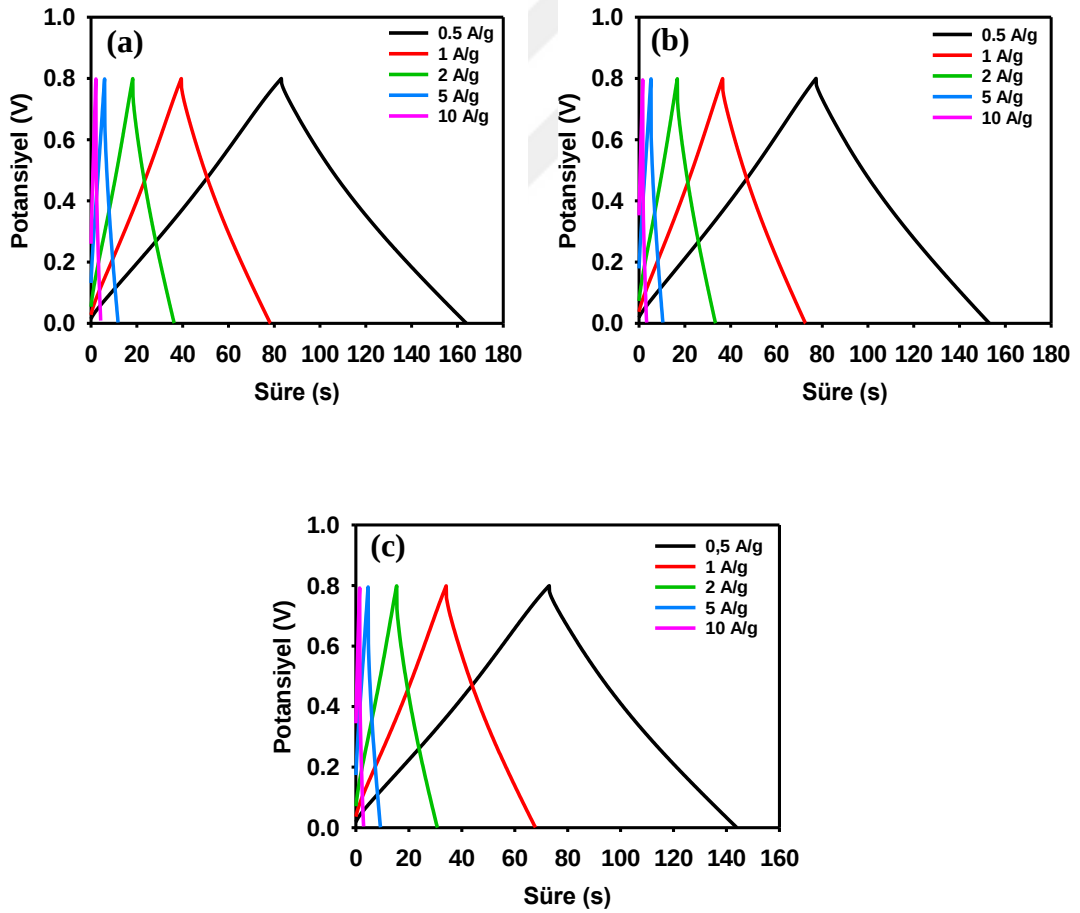
EIS analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.4), eğrilerin CV ve GCD analizlerinin sonuçlarını desteklediği görülmektedir. Nyquist eğrilerinin Z_{re} ekseninde gösterdikleri kayma ESR'yi, eğrilerin Z_{re} ekseninde gösterdiği yarım dairenin çapı ise yük transfer direncini belirtmektedir. Çizelge 4.1'de örneklerin Nyquist eğrilerinden okunan direnç değerleri verilmiştir. İç direnç, süperkapasitör hücresindeki ESR ve yük transfer direncinin toplamı olarak tanımlanmaktadır (Mei vd. 2018). Çizelgede görüldüğü üzere, en düşük iç direnç değerine sahip olan BP/ZnCl₂ 1:1.5 örneği, CF kumaşların modifikasyonu için seçilmiştir. Düşük frekans bölgesindeki çizginin eğimi ise elektrot yüzeyindeki yük birikimini ifade etmektedir. Elektrotlar düşük frekans bölgesinde oldukça dik eğrilere sahiptir. Bu durum elektrot yüzeylerinde yük birikiminin hızlı bir şekilde gerçekleştiğini belirtmektedir (Inal vd. 2015).



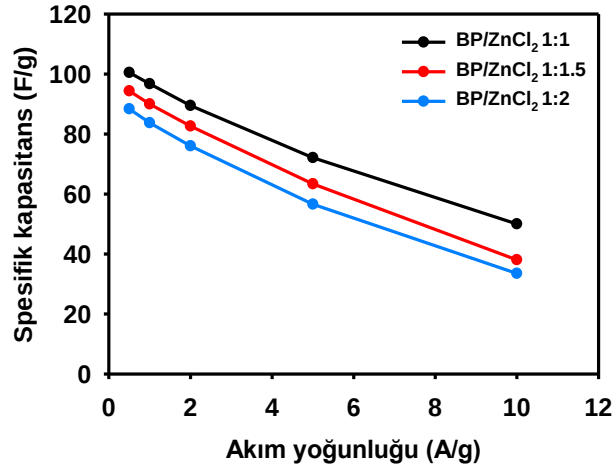
Şekil 4.1 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri



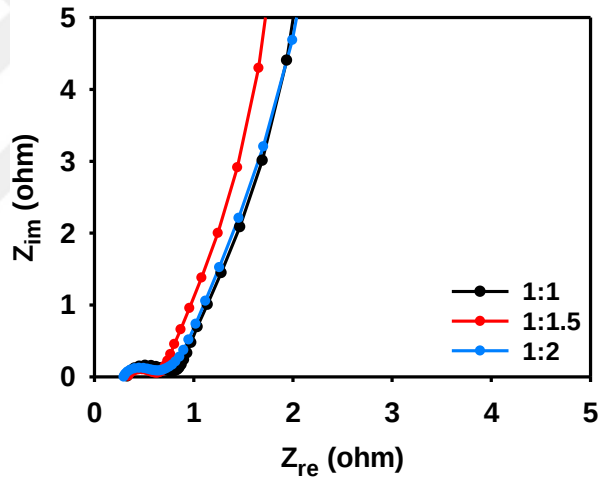
Şekil 4.1 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri (devam)



Şekil 4.2 Biber posasından ZnCl_2 aktivasyonu ile 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.3 BP/ZnCl₂ örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 4.4 Biber posasından 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanmış düğme tipi elektrotların Nyquist eğrileri

Çizelge 4.1 BP/ZnCl₂ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin direnç değerleri

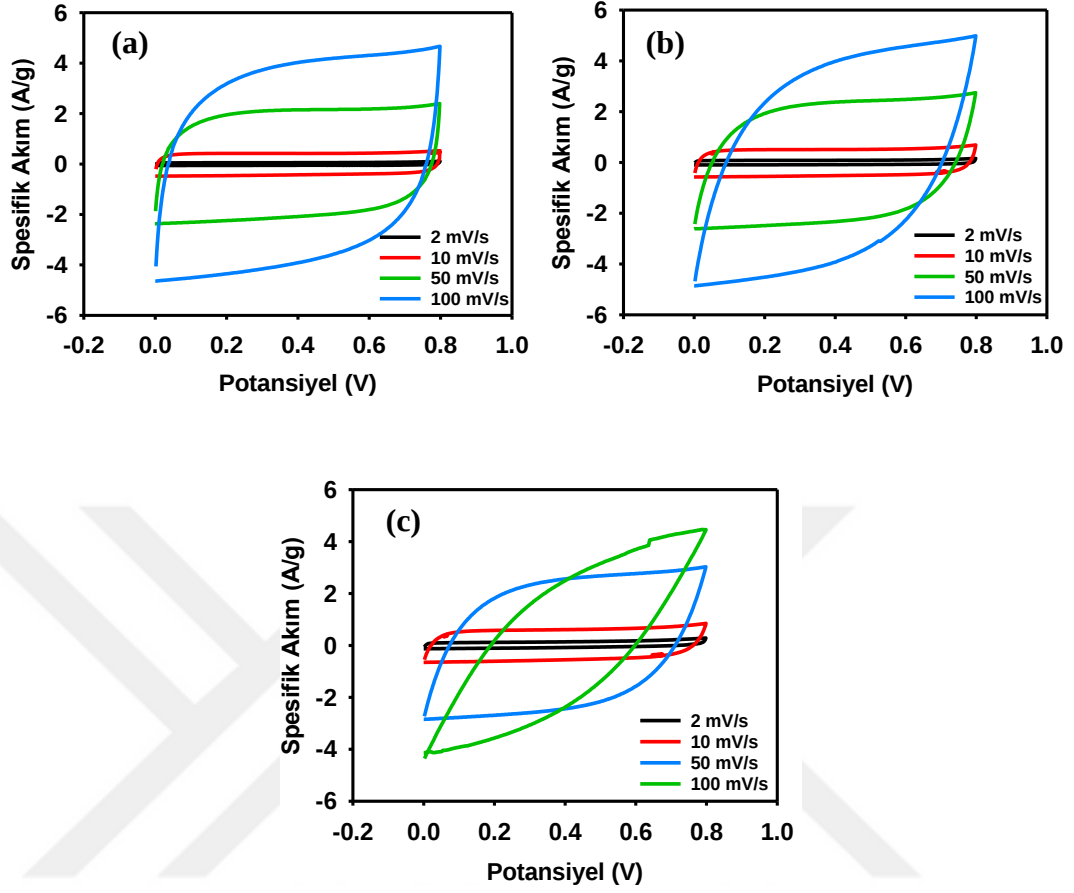
Örnek	ESR (Ω)	Yük Transfer Direnci (Ω)	İç direnç (Ω)
BP/ZnCl ₂ 1:1	0.30	0.43	0.73
BP/ZnCl ₂ 1:1.5	0.30	0.22	0.52
BP/ZnCl ₂ 1:2	0.27	0.34	0.61

4.1.2 K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

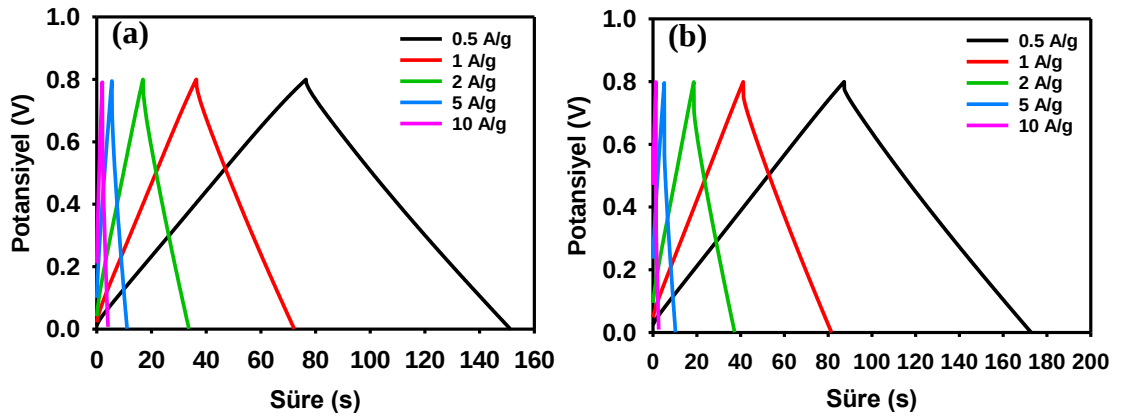
Şekil 4.5'te BP'den K₂CO₃ aktivasyonu ile 1:1, 1:1.5, 1:2 BP/K₂CO₃ oranlarında üretilmiş aktif karbon örneklerinden hazırlanan elektrotların CV eğrileri verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi 1:1 oranında üretilmiş olan örnek ile hazırlanan elektrotlar tüm potansiyel değerlerinde simetrik dikdörtgensel bir eğri gösterirken 1:1.5 ve 1:2 oranlarında üretilmiş örneklerde 100 mV/s değerinde dikdörtgen şekilden sapma görülmüştür, bu durum ise tersinir enerji depolama mekanizmasından uzaklaşıldığını ifade etmektedir (Inal vd. 2015).

Elektrotların GCD eğrileri Şekil 4.6'da görülmektedir. Eğriler büyük oranda simetriktir fakat 1:1.5 ve 1:2 oranında üretilen örneklerin eğrileri küçük miktarda IR düşmesine sahiptir. Bu durum hücre içinde az miktardaki iç direnç varlığını ifade etmektedir. BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin spesifik kapasitansları 0.5 A/g'da, sırasıyla 93.13, 106.0, 110.13 F/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlere bakılarak, aktivasyon kimyasal oranındaki artışın spesifik kapasitans değerini olumlu etkilediği yorumu yapılabilmektedir. Gerçekleştirilen yüzey karakterizasyonları sonuçları da dikkate alındığında (FTIR, XPS), bu durumun aktivasyon kimyasal oranıyla yüzeyde artan fonksiyonel grupların neden olduğu psödo faradaik proseslere bağlı olduğu düşünülmektedir (Inal vd. 2023). Ayrıca, Şekil 4.7'de verilen spesifik kapasitans/akım yoğunluğu grafiğine göre, artan akım yoğunluklarında BP/K₂CO₃ 1:1 örneğinin enerji depolama kapasitesini en iyi koruyan örnek olduğu görülmektedir.

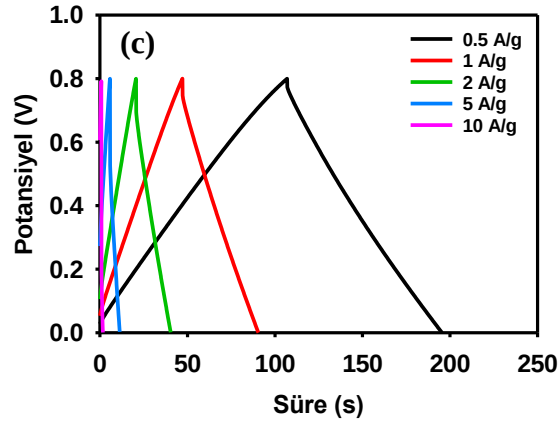
Nyquist eğrilerinde ise (Şekil 4.8), 1:1.5 ve 1:2 oranlı örneklerin eğrilerinde Z_{re} ekseninde kayma görülürken 1:1 oranlı örneğin eğrisinde kayma yok denecek kadar azdır. Bu durum, 1:1.5 ve 1:2 oranında üretilmiş örneklerin daha yüksek ESR'ye sahip olduğunu ifade etmektedir. Çizelge 4.2'de BP/K₂CO₃ 1:1 örneğinin daha düşük iç dirence sahip olduğu görülmektedir (Mei vd. 2018). Bu sonuçlar yukarıda verilen analiz sonuçlarını destekler niteliktedir. Elde edilen sonuçlar ışığında, BP/K₂CO₃ 1:1 aktif karbon örneği, yüksek kapasitans kararlılığı ve düşük direnci sayesinde CF modifikasyonunda kullanılmak üzere seçilmiştir.



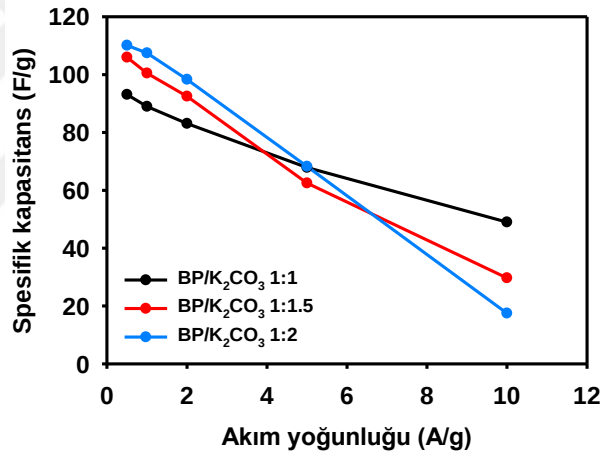
Şekil 4.5 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri



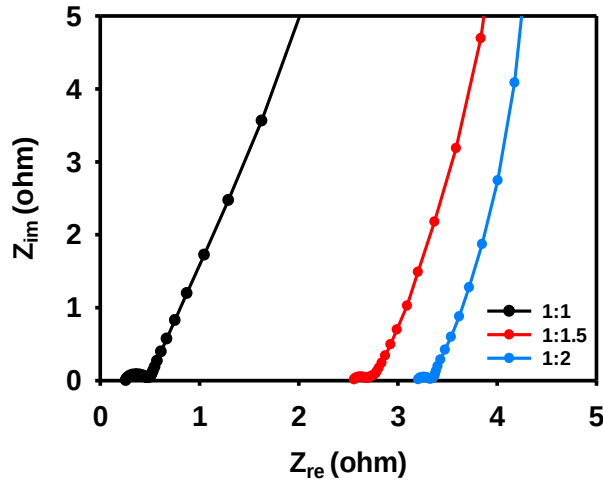
Şekil 4.6 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri



Şekil 4.6 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (devam)



Şekil 4.7 BP/ K_2CO_3 örnek ile hazırlanan elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 4.8 Biber posasından 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri

Çizelge 4.2 BP/ K_2CO_3 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin direnç değerleri

Örnek	ESR (Ω)	Yük Transfer Direnci (Ω)	İç Direnç (Ω)
BP/ K_2CO_3 1:1	0.22	0.21	0.43
BP/ K_2CO_3 1:1.5	2.54	0.14	2.68
BP/ K_2CO_3 1:2	3.20	0.10	3.30

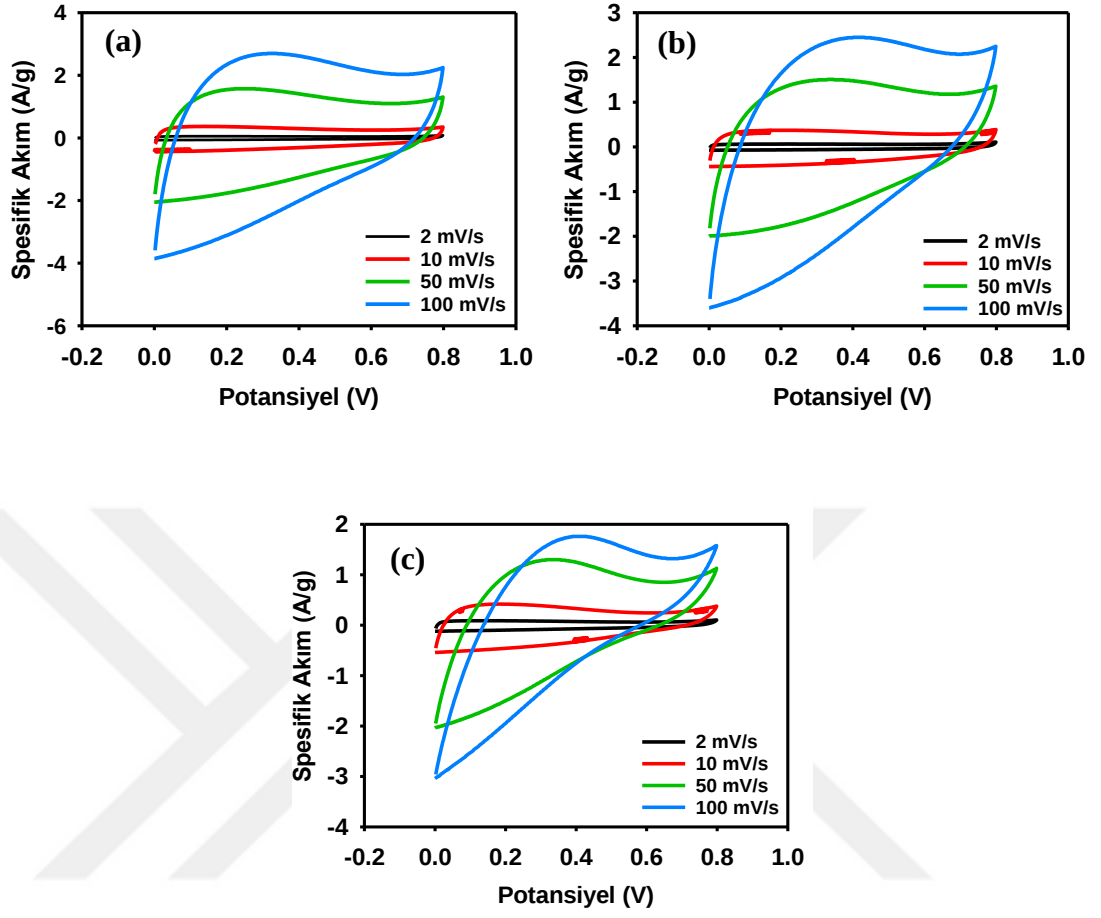
4.1.3 H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Aktif karbon örnekleri ile üretilmiş elektrotların CV eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.9), aktivasyon kimyasal oranı arttıkça eğrilerde pik oluşumunun arttığı görülmektedir. Bu pikler, yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar nedeniyle gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerle psödoFaradaik etki meydana geldiğini ifade etmektedir (Gurten Inal ve Aktas 2020).

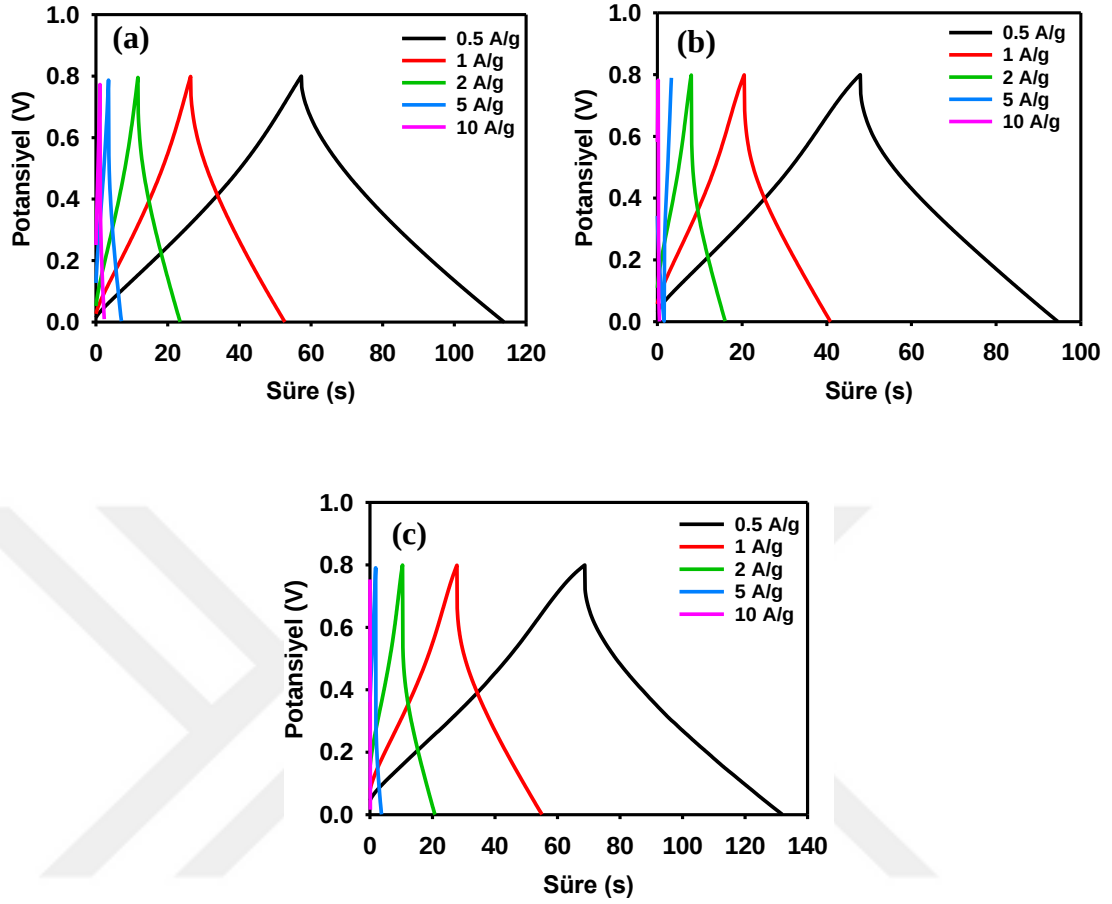
İdeal ve tersinir bir süperkapasitör hücresinin GCD eğrilerinin ikiz kenar üçgen şeklinde olması beklenmektedir. GCD eğrilerinde ikiz kenar üçgen şeklinden sapma elektrotun yük depolama mekanizmasındaki psödoFaradaik reaksiyonları ifade etmektedir (İnal vd. 2023). Elektrotların GCD eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.10), H_3PO_4 oranının artmasıyla ideallikten daha da uzaklaşıldığı görülmektedir. Şekil 4.11’de spesifik kapasitans değerlerinin farklı akım yoğunluklarında değişimi verilmiştir. Bu grafiğe göre, BP/ H_3PO_4 1:1 örneği ile üretilen elektrot en yüksek kapasitans kararlılığına sahiptir. BP/ H_3PO_4 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin spesifik kapasitansları 0.5 A/g’da sırasıyla 70.13, 58.13 ve 78.50 F/g olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.12’de ise elektrotların Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu eğriler CV ve GCD analiz sonuçlarını destekler niteliktedir. Grafik incelendiğinde, H_3PO_4 oranının artmasıyla Z_{re} eksenini üzerinde eğrilerdeki kaymanın arttığı görülmekte ve bu durum ESR’nin arttığını ifade etmektedir. Çizelge 4.3’te verilen direnç değerlerine bakıldığında iç direncin aktivasyon kimyasalı oranının artmasıyla artış gösterdiği görülmektedir.

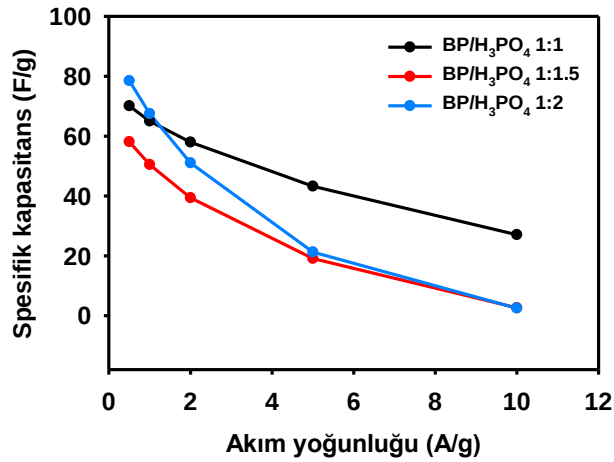
Sonuç olarak $ZnCl_2$, K_2CO_3 ve H_3PO_4 aktivasyon kimyasalları ile üretilen aktif karbon örnekleri arasında H_3PO_4 ile üretilen örnekler ile hazırlanan elektrotlar en düşük spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğundan, CF kumaşların modifikasyonu için daha yüksek spesifik kapasitans, kapasitans kararlılığı ve düşük iç dirence sahip olan BP/ $ZnCl_2$ 1:1.5 ve BP/ K_2CO_3 1:1 örnekleri seçilmiş ve bu örneklerin uzun döngü kapasitans kararlılık analizleri ve yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Ek 1’de verilen, aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların 5 A/g’de gerçekleştirilen uzun döngü kapasitans kararlılık grafiklerinde, elektrotların 10000 döngü sonrasında kararlılıklarını büyük oranda koruduğu görülmektedir. Aktif karbon örneklerinin yüzey karakterizasyonları sonucunda elde edilen bulgular ise Bölüm 4.2’de verilmiştir.



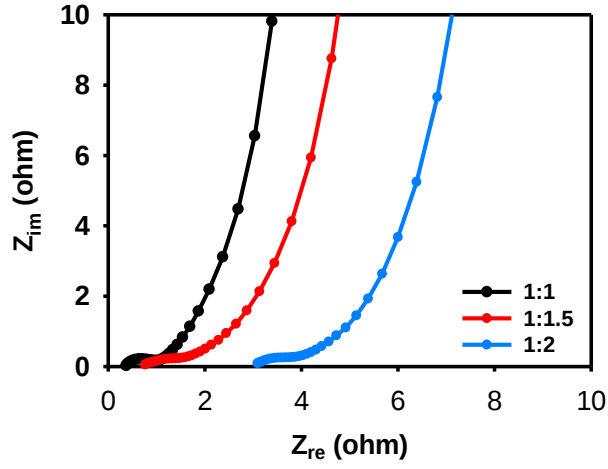
Şekil 4.9 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri



Şekil 4.10 Biber posasından 1:1 (a), 1:1.5 (b) ve 1:2 (c) oranlarında H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların GCD eğrileri



Şekil 4.11 BP/H₃PO₄ örnekleri ile hazırlanan elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 4.12 Biber posasından 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile hazırlanan elektrotların Nyquist eğrileri

Çizelge 4.3 BP/H₃PO₄ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin direnç değerleri

Örnek	ESR (Ω)	Yük Transfer Direnci (Ω)	İç Direnç (Ω)
BP/H ₃ PO ₄ 1:1	0.36	0.59	0.95
BP/H ₃ PO ₄ 1:1.5	0.76	0.77	1.53
BP/H ₃ PO ₄ 1:2	3.04	0.79	3.83

4.2 Aktif Karbon Örnekleri ile Orijinal, Aktif Karbonla Kaplı, Doğrudan Aktive Edilmiş ve Sadece Isıl İşlem Uygulanmış Karbon Fiber Kumaşların Yüzey Karakterizasyonları

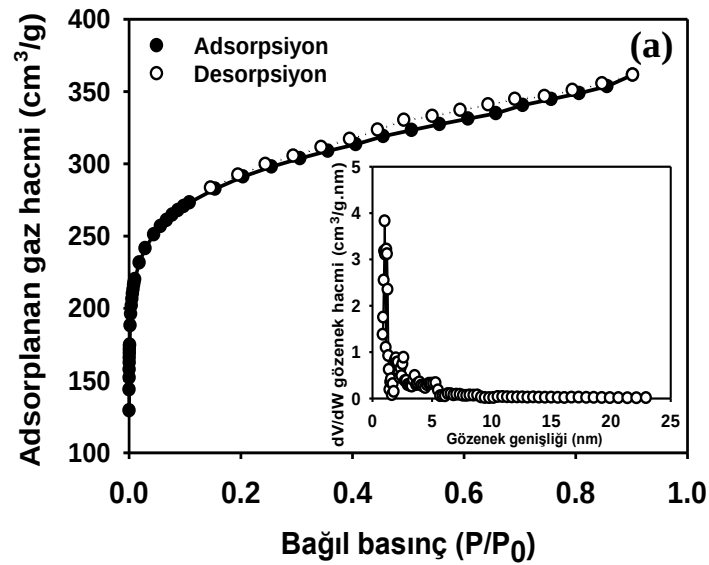
ZnCl₂ ve K₂CO₃ aktivasyon kimyasalları ile 1:1, 1:1.5 ve 1:2 emdirme oranlarında üretilen aktif karbon örneklerinin ve orijinal, aktif karbonla modifiye edilmiş, doğrudan aktive edilmiş ve sadece ısıl işlem uygulanmış CF kumaşların yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

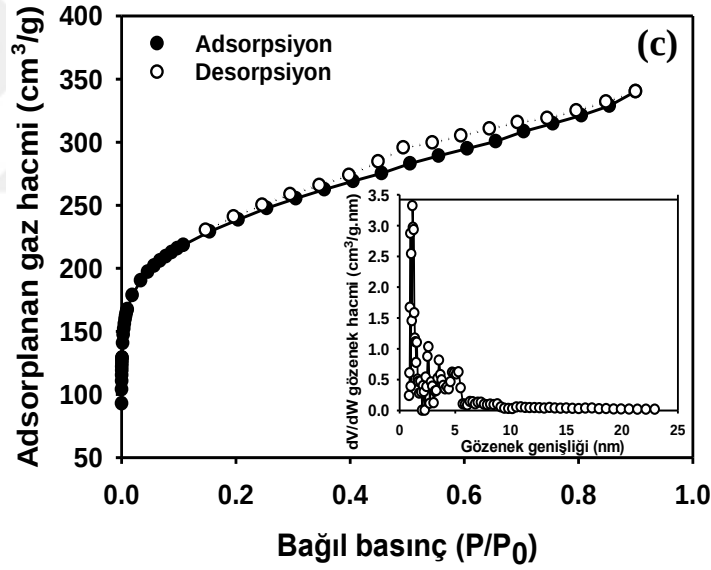
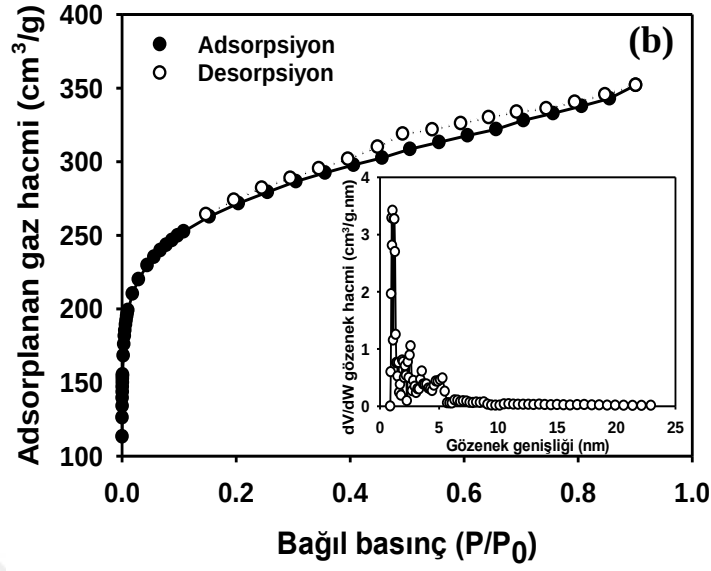
4.2.1 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

ZnCl₂ ve K₂CO₃ aktivasyonlarıyla üretilen aktif karbon örneklerinin ve doğrudan aktive edilmiş ve sadece ısıtılmış işlem uygulanmış CF kumaşların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.1.1 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'te, ZnCl₂ aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbon örneklerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmektedir. Verilen üç örneğin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve histerezis döngüleri de IUPAC temel adsorpsiyon izotermine göre, Tip 1-Tip 4 ve H4 olarak sınıflandırılmıştır. Bu tip izoterm gelişmiş mikro gözenekli ve/veya tamamen mezo gözenekli yapıları ifade etmekte, aynı zamanda izotermde görülen H4 tipi histerezis, mezo gözenek varlığını kanıtlar niteliktedir (Inal vd. 2015, Inal vd. 2023). Şekil 4.13'te, ayrıca örneklerin gözenek boyut dağılım eğrileri de verilmektedir. BP/ZnCl₂ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin ortalama gözenek çapları sırasıyla 1.022, 1.061 ve 1.167 nm'dir.





Şekil 4.13 BP/ZnCl₂ 1:1 (a) BP/ZnCl₂ 1:1.5 (b) ve BP/ZnCl₂ 1:2 (c) örneklerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım eğrileri

Çizelge 4.4'te ise örneklerin BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve boyutları verilmiştir. Çizelgede, en yüksek BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine BP/ZnCl₂ 1:1 örneğinin sahip olduğu ve aktivasyon kimyasalı oranının artmasıyla

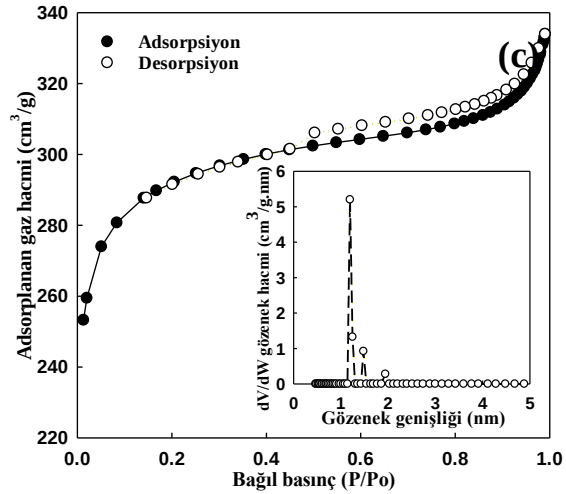
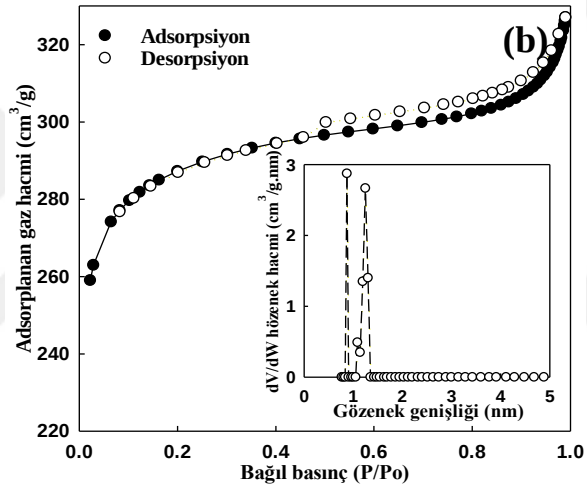
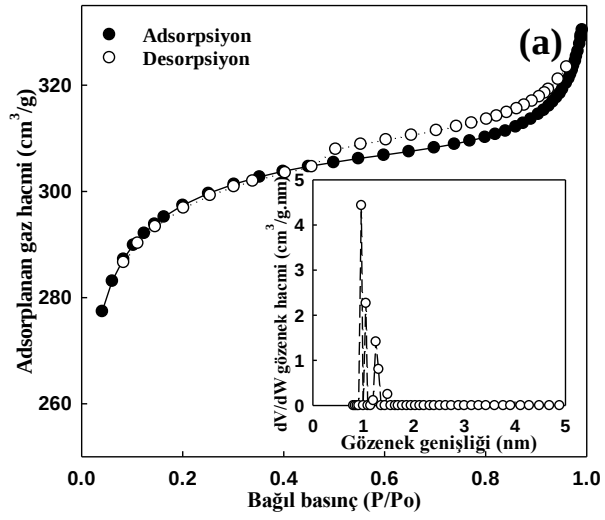
yüzey alanı ve mikro gözenek hacimlerinin azaldığı görülmektedir (Gurten Inal vd. 2023).

Çizelge 4.4 BP/ZnCl₂ aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları, gözenek hacim ve boyutları

Örnek	S _{BET}	V ^a _T	V ^b _{mic}	V ^c _{mes}	V _{mic}	V _{mes}	D _p
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(%)	(%)	(nm)
BP/ZnCl ₂ 1:1	1141.00	0.54	0.31	0.23	57.40	42.60	1.02
BP/ZnCl ₂ 1:1.5	1048.00	0.52	0.28	0.24	53.85	46.15	1.06
BP/ZnCl ₂ 1:2	887.50	0.51	0.20	0.31	39.22	60.78	1.17

4.2.1.2 K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerin azot gazı adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi ve histerezis döngüleri (Şekil 4.14), Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) temel adsorpsiyon izotermine göre, Tip 1-Tip 4 ve H1-H4 olarak sınıflandırılmıştır. Bu tip izotermi gelişmiş mikro gözenekli ve/veya mezo gözenekli yapıları ifade etmektedir (Inal vd. 2015, Inal vd. 2023). Çizelge 4.5'te örneklerin yüksek mikro gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.14'te, aktif karbon örneklerinin NLDFT yöntemine göre belirlen gözenek boyut dağılım eğrileri de bulunmaktadır. BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin ortalama gözenek çapları sırasıyla, 1.76, 1.79 ve 2.08 nm olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.14 BP/ K_2CO_3 1:1 (a) BP/ K_2CO_3 1:1.5 (b) ve BP/ K_2CO_3 1:2 (c) örneklerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım eğrileri

Çizelge 4.5'te ise BET yüzey alanları, gözenek hacim ve dağılımları verilmiştir. Aktivasyon kimyasal oranının artmasıyla spesifik yüzey alanının düştüğü görülmektedir. Ayrıca, en yüksek mikro gözenek yüzdesine sahip örnek BP/K₂CO₃ 1:1 örneği en yüksek mezo gözenek yüzdesine sahip örnek BP/K₂CO₃ 1:2 örneğidir. Bu durum, artan aktivasyon kimyasal oranında, karbon-K₂CO₃ reaksiyon hızının yükselmesiyle meydana gelen mikro gözenekli yapının, artan karbonizasyon süresi nedeniyle bozulması ve gözenekler arası duvarların çökerek daha büyük gözenekler meydana getirmesinden kaynaklanabilmektedir (Gürten İnal 2016, İnal vd. 2023).

Çizelge 4.5 BP/K₂CO₃ aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları, gözenek hacim ve fraksiyonları

Örnek	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{mic} (%)	V _{mes} (%)	D _p (nm)
BP/K ₂ CO ₃ 1:1	1120.96	0.464	0.438	0.037	94.40	5.60	1.76
BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5	1078.29	0.470	0.433	0.037	92.13	7.87	1.79
BP/K ₂ CO ₃ 1/2	951.18	0.471	0.428	0.043	90.87	9.13	2.08

4.2.1.3 Doğrudan kimyasal aktivasyon işlemi görmüş, sadece ısı işlem uygulanmış ve orijinal karbon fiber kumaşların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

Aktif karbon kaplı CF kumaşlarla karşılaştırılmak üzere, en düşük iç dirence sahip olan ve CF kumaşlara kaplanan aktif karbon örnekleriyle (BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1) aynı emdirme oranı uygulanarak orijinal CF kumaşlar doğrudan aktive edilmiş, ayrıca yine orijinal CF kumaşlara seçilen aktif karbon örneklerine uygulanan karbonizasyon sıcaklıklarında (600 °C ve 800 °C) sadece ısı işlem uygulanmıştır. Orijinal CF kumaş, doğrudan kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmış CF kumaşlar (CF/ZnCl₂ 1:1.5 ve CF/K₂CO₃ 1:1) ve ısı işlem uygulanmış CF kumaşların (CF 600 °C ve CF 800 °C) yüzey alanı ve gözenek boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Fakat orijinal CF ve CF/ZnCl₂ 1:1.5 örneklerinde düşük yüzey alanı sebebiyle N₂ adsorpsiyonu gerçekleşmediğinden yüzey alanları hesaplanamamıştır. CF/K₂CO₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örneklerinde

ise az miktarda gaz adsorpsiyonu gerçekleşmiş, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Karbon fiber kumaşların BET yüzey alanları, gözenek hacim ve boyutları

Örnek	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	D_p (nm)
Orijinal CF	0	0	0
CF/ $ZnCl_2$ 1:1.5	0	0	0
CF/ K_2CO_3 1:1	5.61	0.0061	1.78
CF 600 °C	8.35	0.01	1.78
CF 800 °C	9.60	0.0119	1.78

4.2.2 Kül-nem tayini ve elementel analiz sonuçları

$ZnCl_2$ ve K_2CO_3 aktivasyonlarıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kül, nem tayini ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Örneklerin oksijen içerikleri yüzde farktan hesaplanmıştır. Kül ve nem tayinleri için eş anlı iki deney yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Çizelgede, $ZnCl_2$ aktivasyon kimyasalı oranının artmasıyla % kül miktarının da arttığı görülmektedir. Aynı zamanda, $ZnCl_2$ ile üretilen örneklerin kül içerikleri, K_2CO_3 ile üretilen örneklerinden daha fazladır. $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 ’ın aynı aktivasyon kimyasalı oranlarına sahip örnekleri karşılaştırıldığında, $ZnCl_2$ ile üretilen örneklerin C oranları daha düşük, N oranları daha yüksektir. Bu durum, $ZnCl_2$ ile aktif karbon üretiminde uygulanan daha düşük karbonizasyon sıcaklığı (600 °C) nedeniyle yüzeyde kalan fonksiyonel grupların varlığı ile açıklanabilir (Inal vd. 2023). Örneklerin nem içerikleri ise genel olarak düşük seviyededir (< 5).

Çizelge 4.7 Biber posasından ZnCl_2 ve K_2CO_3 aktivasyonlarıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kül/nem içerikleri ve elementel analiz sonuçları (% kütlece)

Örnek	Aktivasyon Kimyasalı	BP/Aktivasyon Kimyasalı Oranı	%C	%H	%N	%S	%O*	%Kül	%Nem
1	ZnCl_2	1/1	77.8	1.65	1.98	-	18.57	6.57	1.82
2	ZnCl_2	1/1.5	76.5	1.72	2.43	-	19.35	6.97	3.50
3	ZnCl_2	1/2	73.8	1.52	2.53	-	22.15	10.42	0.50
4	K_2CO_3	1/1	77.9	0.24	1.46	-	20.4	5.49	2.15
5	K_2CO_3	1/1.5	80.0	-	1.31	-	18.69	4.20	4.37
6	K_2CO_3	1/2	77.4	0.44	1.38	-	20.78	5.37	6.48

*Oksijen içeriği yüzde farktan hesaplanmıştır

4.2.3 SEM-EDS analizi

BP'den, K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örnekleri ve farklı oranlarda BP/ K_2CO_3 aktif karbon örneğiyle modifiye edilmiş CF kumaşların SEM görüntüleri ile BP/ K_2CO_3 1:1 ve BP/ ZnCl_2 1:1.5 örneklerine SEM-EDS analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

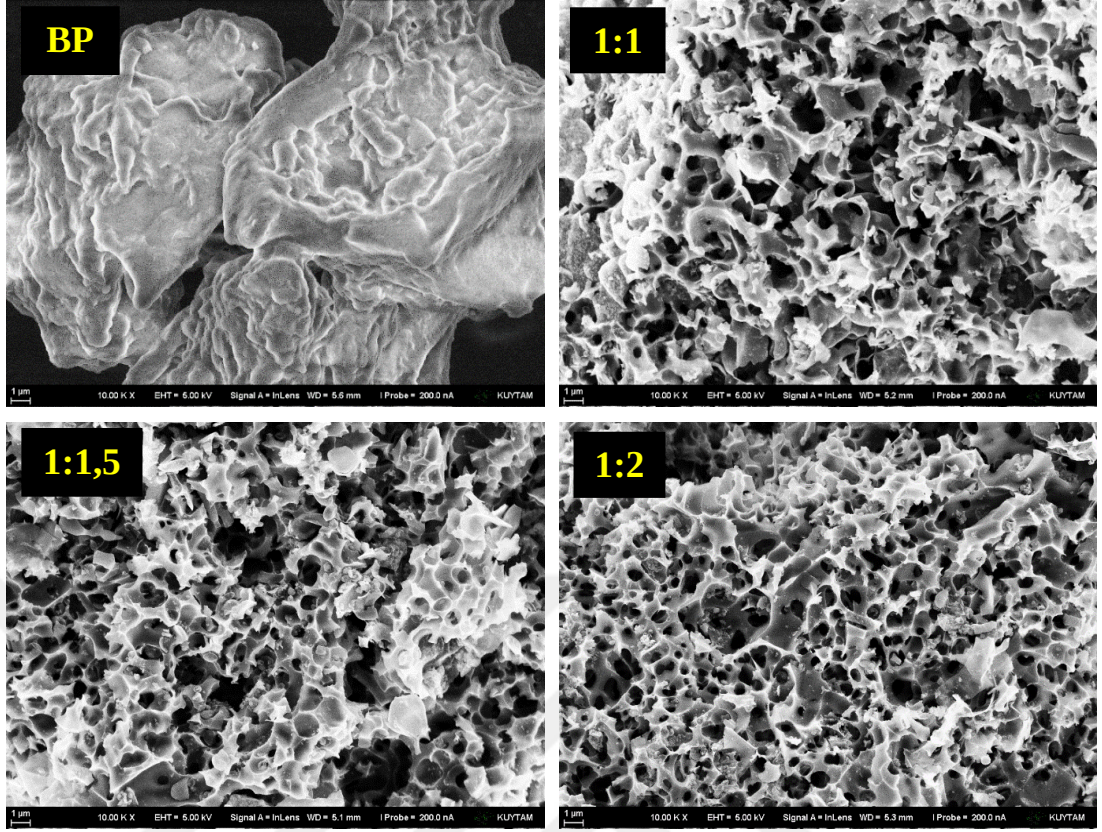
4.2.3.1 Biber posası ve K_2CO_3 aktivasyonu ile aktif karbon üretilen örneklerinin SEM görüntüleri

Yüksek yüzey alanı, düşük direnci ve tersinir yük depolama mekanizması sayesinde CF kumaşların modifikasyonu için seçilen BP/ K_2CO_3 1:1 aktif karbon örneği ile yüzey morfolojilerinin karşılaştırılması üzere BP, BP/ K_2CO_3 1:1.5 ve BP/ K_2CO_3 1:2 örneklerinin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. K_2CO_3 ile üretilmiş olan örneklerin yüzeylerinde krater tipi gözenekler bulunmaktadır. Bu tip gözeneklerin, kimyasal reaksiyon sırasında oluşan gazın parçacıkların iç yüzeyinden dışarı doğru salınmasıyla oluşmuş olduğu düşünülmektedir.

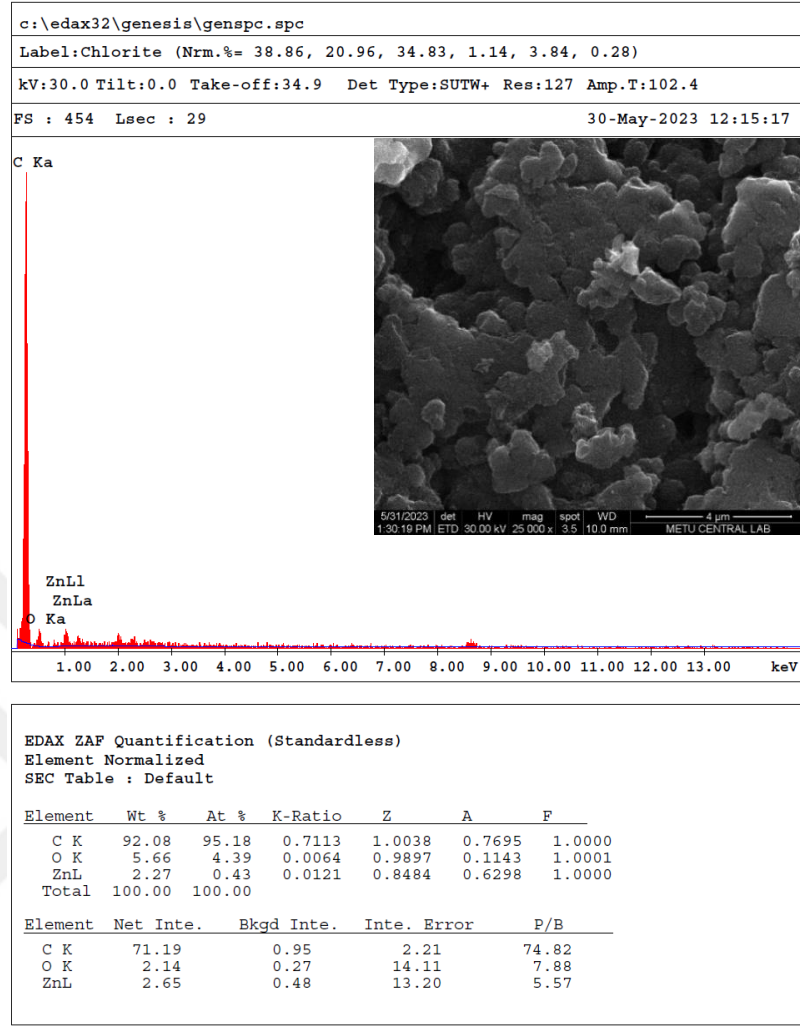
(Inal vd. 2015). Ayrıca aktivasyon kimyasalı oranının artmasıyla daha küçük ve düzenli gözeneklerin oluştuğu görülmektedir.

4.2.3.2 K₂CO₃ ve ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin SEM-EDS analizleri

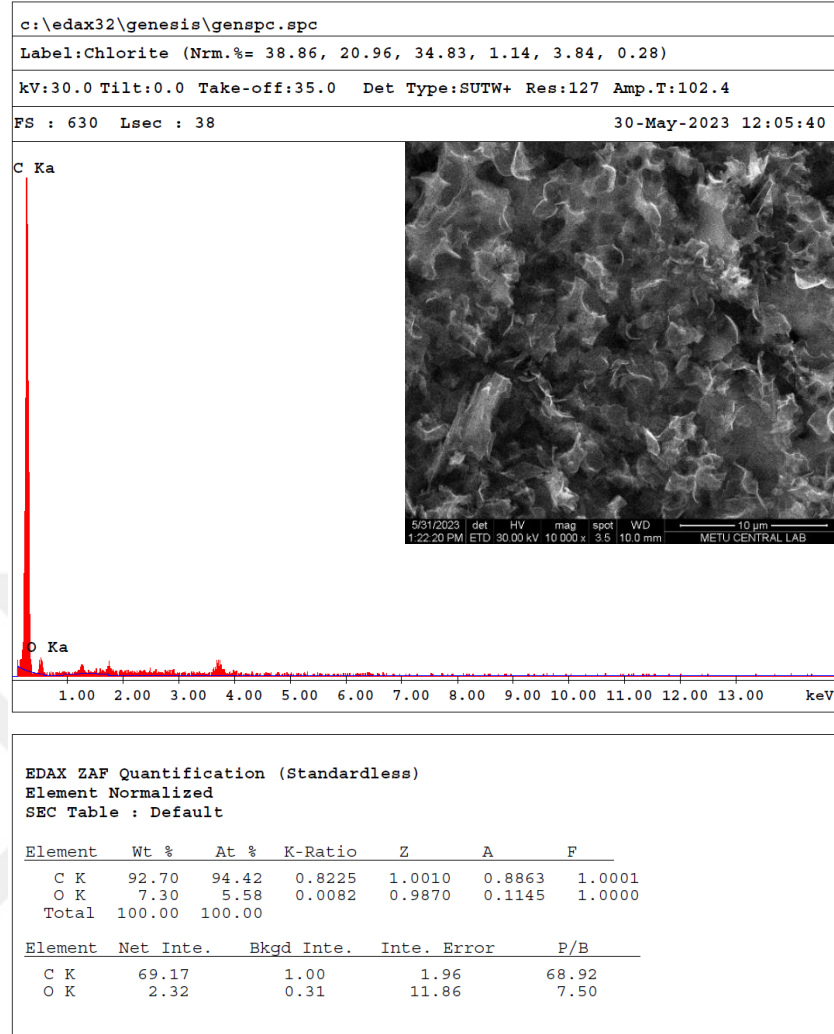
CF elektrotların modifikasyonu için seçilen BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1 örneklerinin SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.16 ve 4.17’de örneklerin SEM görüntüleri ve SEM görüntülerinin alındığı bölgede yapılan EDS analizi sonuçları verilmiştir. Görüntülerde, iki örneğin de farklı yüzey morfolojilerine sahip olduğu görülmektedir. ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen örnek, farklı boyutta oyuklar içeren düzensiz bir yapıdayken K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilmiş olan örneğin yüzeyinde krater tipi düzenli oluşumlar bulunmaktadır. Bu ölçekte, görüntülerde mikro ve mezo gözenekleri görmek mümkün değildir fakat yüzeylerdeki oyuk, yarık ve çatlaklar aktif karbon örneklerinin gözenekliliği hakkında bilgi vermektedir (Inal vd. 2015). EDS analiz sonuçları incelendiğinde ise, örneklerin karbon ve oksijen içeriklerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, BP/ZnCl₂ 1:1.5 örneğinde, aktivasyon kimyasalından gelen ve düşük karbonizasyon sıcaklığı sonucunda (600 °C) yapıda kaldığı düşünülen Zn elementi de bulunmaktadır (Inal vd. 2023).



Şekil 4.15 Biber Posası ve BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5, 1:2 örneklerinin SEM görüntüleri



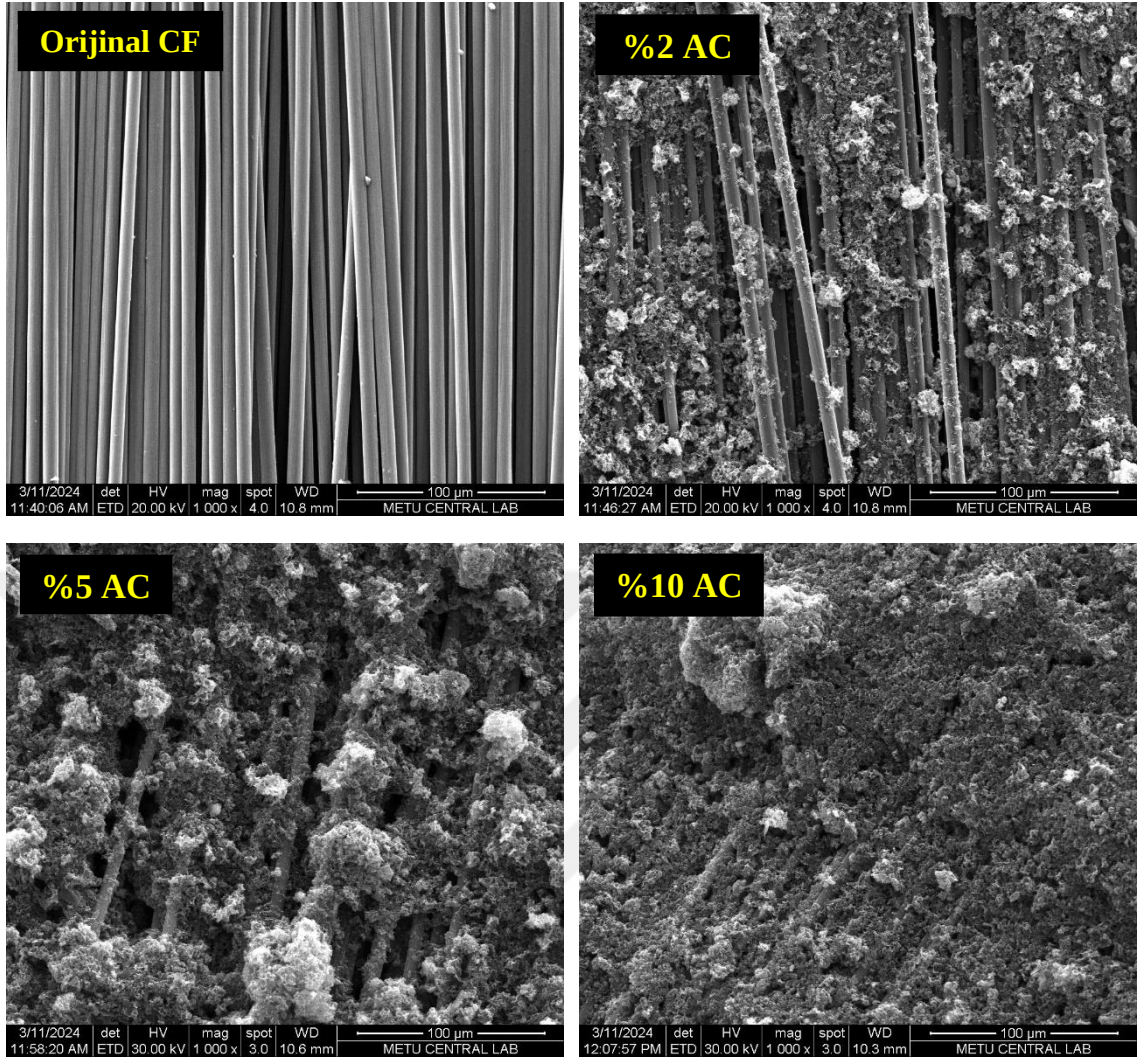
Şekil 4.16 BP/ZnCl₂ 1:1.5 örneğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonucu



Şekil 4.17 BP/K₂CO₃ 1:1 örneğinin SEM örneğinin ve EDS analizi sonucu

4.2.3.3 Orijinal ve modifiye edilmiş karbon fiber kumaşların SEM görüntüleri

Şekil 4.18’de orijinal CF ve farklı oranlarda BP/K₂CO₃ 1:1 kaplı CF kumaşların SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde, aktif karbon oranının artmasıyla fiber yapının neredeyse kaybolduğu ve aktif karbon taneciklerinin CF kumaş yüzeylerinde katman oluşturduğu açıkça görülmektedir.



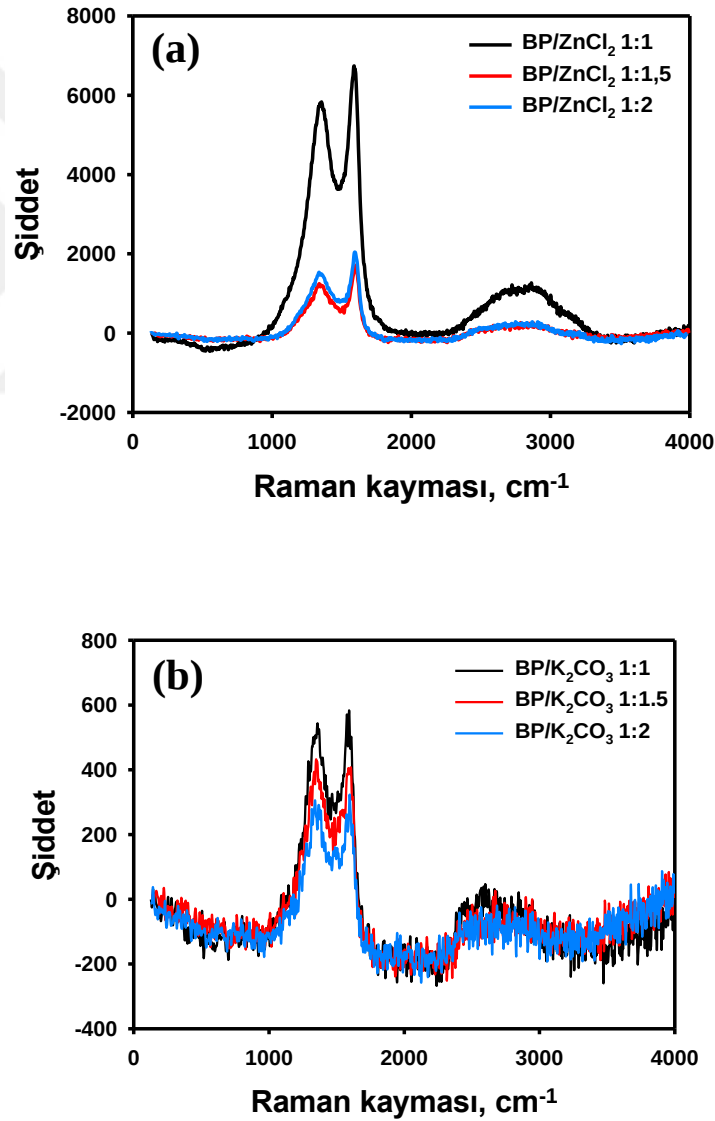
Şekil 4.18 Orijinal karbon fiber kumaş ve %2, 5, 10 oranlarında BP/K₂CO₃ 1:1 örneği ile kaplanmış karbon fiber kumaşların SEM görüntüleri

4.2.4 Raman spektroskopisi

Aktif karbon örneklerinin Raman spektrumlarında grafit tabaka yapısındaki sp² konfigürasyonunda bulunan karbon atomlarının C-C bağ titreşimlerine karşılık gelen 1336 (D bandı) ve 1606 (G bandı) cm⁻¹ aralığında iki geniş bant görülmektedir (Şekil 4.19). D bandı, grafit yapısındaki karbon atomlarının düzensiz ve eksik yapıları ile karbon malzemelerde bulunan, düzensiz ve safsızlıklar, boşluklar veya oksijenli gruplar gibi simetriyi bozan kusurlar içeren sp² hibritleşmiş karbon atomlarının varlığını ifade

etmektedir. G bandı ise, C-C bağ gerilmesine maruz kalan halkalar ve zincirlerdeki tüm sp^2 atom çiftlerine karşılık gelmektedir (Inal vd. 2023).

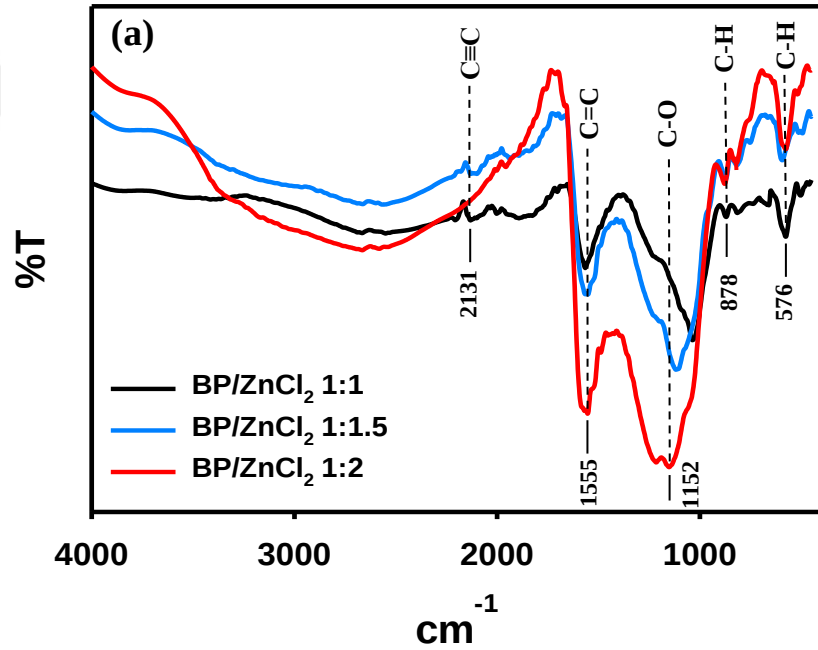
Karbon esaslı malzemelerin grafit derecesi, D bandı ve G bandı yoğunluk oranı (I_D/I_G) ile belirlenmektedir. Bu oranın düşük olması, yüksek grafitleşme derecesi ile daha az yapısal kusur ve düzensizliğin olduğunu ifade etmektedir (Inal vd. 2023, Teymur vd. 2023). BP/ZnCl₂ 1:1, 1:1.5, 1:2 ve BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5, 1:2 aktif karbon örneklerinin I_D/I_G oranları sırasıyla 0.87, 0.73, 0.75 ve 0.93, 1.06, 0.95 olarak hesaplanmıştır.



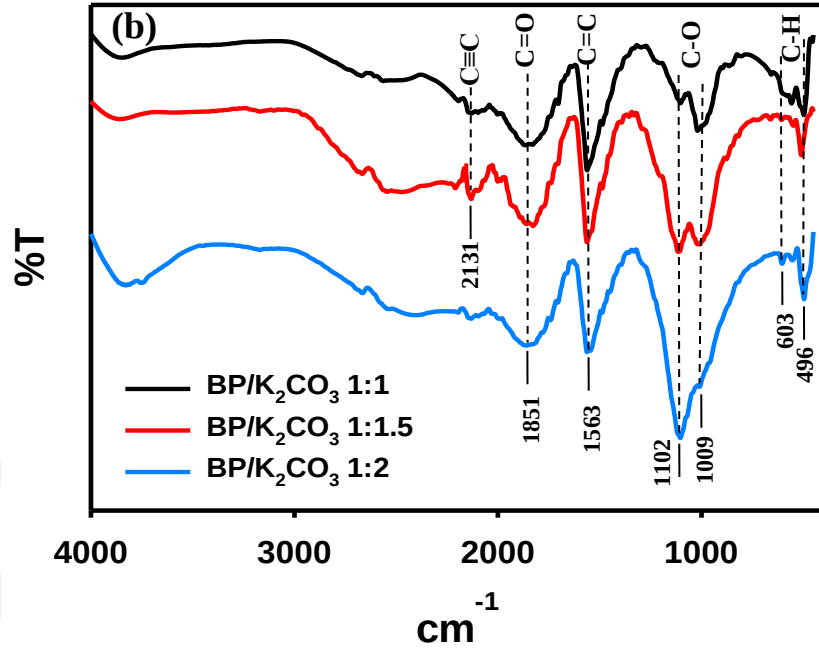
Şekil 4.19 BP/ZnCl₂ (a) ve BP/K₂CO₃ (b) örneklerinin raman spektrumları

4.2.5 FTIR analizi

Şekil 4.20’de, K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde, 2000-2500 cm^{-1} aralığında zayıf $C\equiv C$, 1862 cm^{-1} ’de ise karbonil gruplarından kaynaklı $C=O$ gerilme titreşimleri görülmektedir (Shin vd. 1997, Boonamnuayvitaya vd. 2005). 1566-1552 cm^{-1} ’de ise, aromatik halkalardan kaynaklanan $C=C$ gerilme titreşimleri görülmektedir (Wibawa vd. 2020). Bununla birlikte, 1300-1000 cm^{-1} arasındaki pikler karboksilik asit, alkol, eter ya da esterden kaynaklanan $C-O$ titreşimlerini ifade etmektedir (Serafin vd. 2023). Her iki aktivasyon kimyasalıyla üretilmiş örneklerde de aktivasyon kimyasalı oranının artmasıyla bu aralıktaki piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. 877-446 cm^{-1} aralığında görülen pikler ise düzlem dışı $C-H$ eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Inal vd. 2023).



Şekil 4.20 BP/ $ZnCl_2$ (a) ve BP/ K_2CO_3 (b) örneklerinin FTIR spektrumları

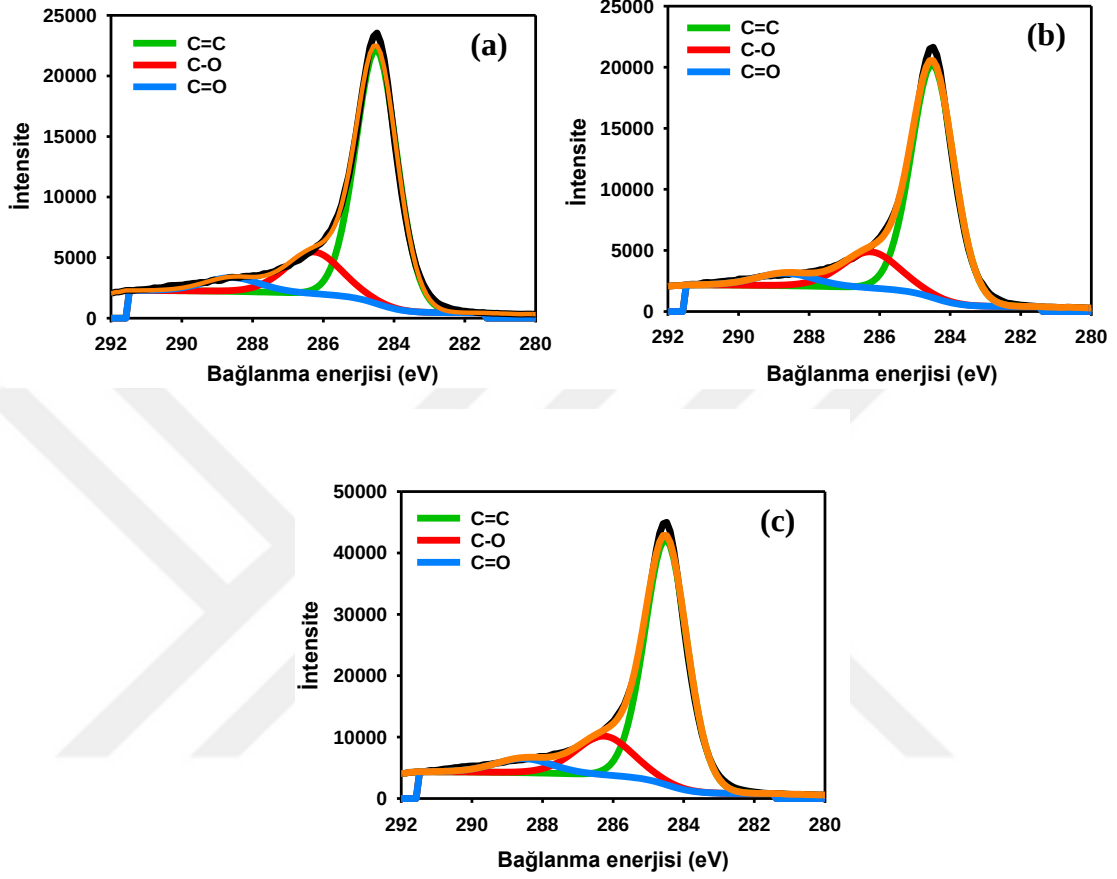


Şekil 4.20 BP/ZnCl₂ (a) ve BP/K₂CO₃ (b) örneklerinin FTIR spektrumları (devam)

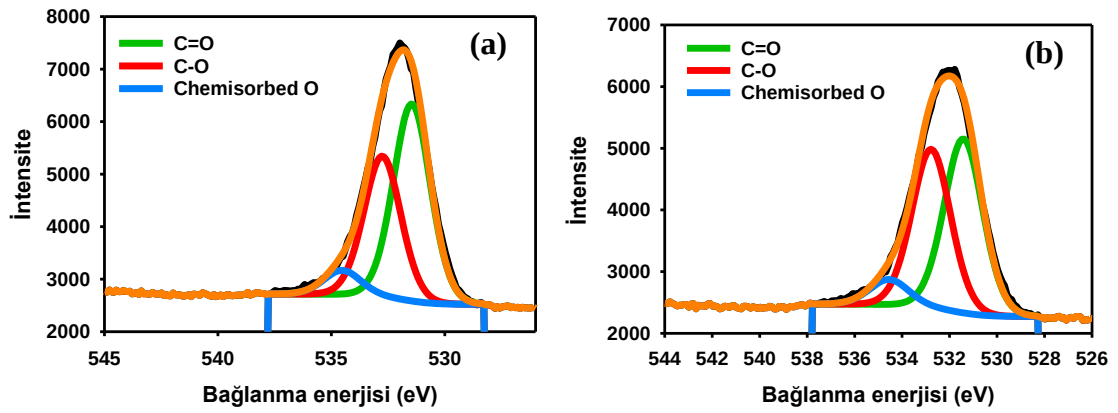
4.2.6 XPS analizi

BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin yüzey kimyalarının daha detaylı belirlenebilmesi için XPS analizi uygulanmıştır. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'te BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5, 1:2 örneklerinin, C1, O1 ve N1 spektrumları verilmiştir. C1 spektrumunda örneklerin gösterdiği piklere göre, C=C (284.6 eV), C-O (285.7 eV), C=O (288.2 eV) gruplarının varlığı tespit edilmiştir (Zhu vd. 2017). O1 spektrumunda 531.4 eV, 532.8 eV, 534.5 eV değerlerinde görülen pikler sırasıyla karbonil gruplarını (C=O), fenol (C-OH)/eter (C-O-C) gruplarını ve H₂O ve/veya C-OH içindeki kimyasal olarak absorplanmış oksijeni (chemisorbed O) temsil etmektedir (Gürten İnal 2016, Zhu vd. 2017). Oksijenli gruplar, elektrotun ıslanabilirliğini arttırmakta ve psödoFaradaik tepkimelerin oluşmasına neden olarak enerji depolama performansına katkı sağlamaktadırlar (Gurten Inal vd. 2023). N1 spektrumunda, pridinik N (398.5 eV), pirolük eV (400 eV) ve quarterner N (402 eV) grupları görülmektedir. Azot katkısı

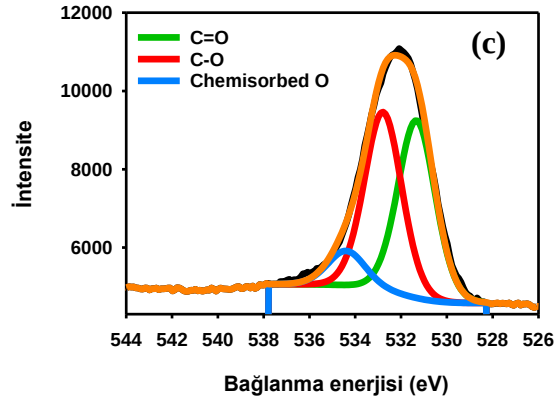
gözeneklerin elektrolitle ıslanabilirliğini ve iletkenliği artırarak elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkilemektedir (Zhu vd. 2017).



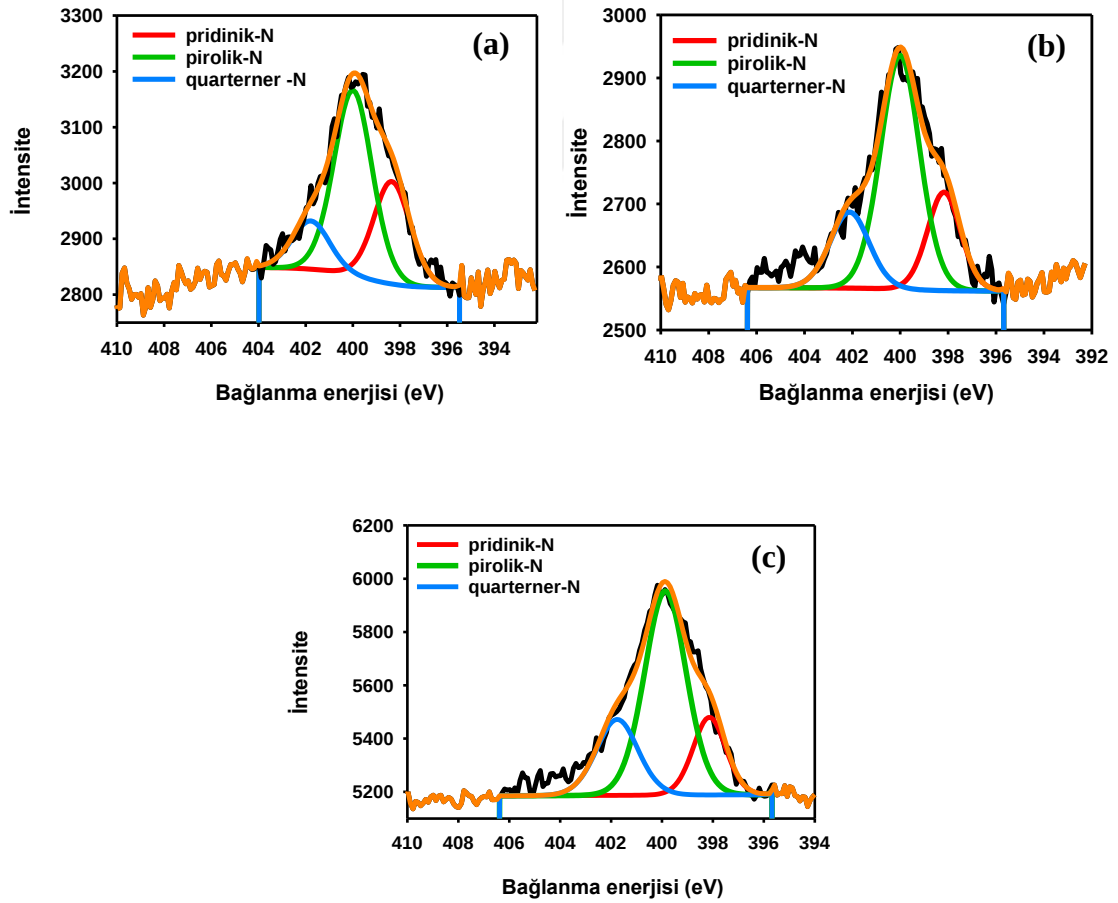
Şekil 4.21 BP/K₂CO₃ 1:1 (a), BP/K₂CO₃ 1:1.5 (b) ve BP/K₂CO₃ 1:2 (c) örneklerinin XPS (C1) spektrumları



Şekil 4.22 BP/K₂CO₃ 1:1, BP/K₂CO₃ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:2 örneklerinin XPS (O1) spektrumları



Şekil 4.22 BP/K₂CO₃ 1:1, BP/K₂CO₃ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:2 örneklerinin XPS (O1) spektrumları (devam)



Şekil 4.23 BP/K₂CO₃ 1:1, BP/K₂CO₃ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:2 örneklerinin XPS (N1) spektrumları

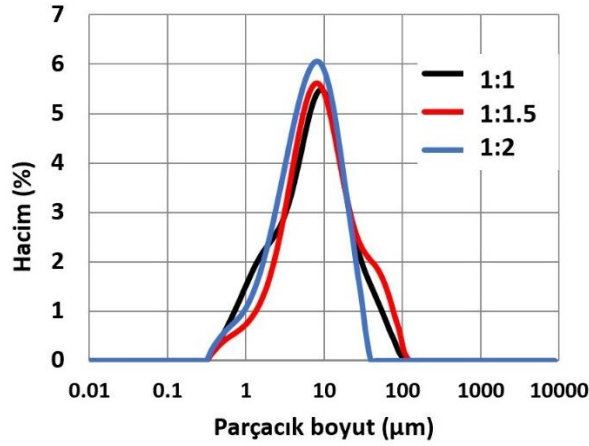
K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilen örneklerin XPS spektrumlarında görülen fonksiyonel grup değişimleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelgede, aktivasyon kimyasal oranının artmasıyla C=C ve C=O değişimlerinin arttığı görülmektedir. C=O grubu miktarındaki artış psödokapasitansı olumlu etkileyerek spesifik kapasitansı arttırabilmektedir (Li ve Li 2011). Ayrıca, aktivasyon kimyasal oranındaki artışın pirolük-N ve quarterner-N içeriğini olumlu etkilediği görülmektedir. Ilnicka ve arkadaşları (2021), pirolük-N ve quarterner-N gruplarının yüksek akım yoğunluklarında elektron transferini arttırarak enerji depolama performansına katkı sağladıklarını belirtmiştir.

Çizelge 4.8 K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin C1 spektrumunda görülen fonksiyonel grup değişimleri

Örnek	Fonksiyonel Grup	Değişim (%)
BP/K ₂ CO ₃ 1:1	C=C	66.28
	C-O	14.69
	C=O	4.85
	Chemisorbed O	0.83
	Pridinik-N	0.49
	Pirolük-N	0.93
	Quarterner-N	0.24
BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5	C=C	67.51
	C-O	14.2
	C=O	4.87
	Chemisorbed O	0.81
	Pridinik-N	0.41
	Pirolük-N	1.15
	Quarterner-N	0.37
BP/K ₂ CO ₃ 1:2	C=C	68.38
	C-O	14.75
	C=O	5.34
	Chemisorbed O	0.85
	Pridinik-N	0.34
	Pirolük-N	1.15
	Quarterner-N	0.43

4.2.7 Parçacık boyut analizi

BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerine parçacık boyut analizi uygulanmıştır. Elektrokimyasal performans gözenekliliğe bağlı olduğu gibi parçacık boyutuna da bağlıdır. Parçacık boyutu belirli bir seviyeye düştükçe parçacıklar arasındaki temas yüzeyi de artmış olur, bu sayede malzemenin ıslanabilirliği ve buna bağlı olarak elektriksel iletkenliği artmaktadır (Gurten Inal vd. 2023). BP/K₂CO₃ 1:1, 1:1.5 ve 1:2 örneklerinin parçacık boyut dağılımı şekil 4.24'te görülmektedir.



şekil 4.24 K₂CO₃ aktivasyonuylu üretilen aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 4.9'da aktif karbon örneklerinin %10, %50, %90'lık bölümlerinin hacimce dağılımları verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, örneklerin parçacık boyut dağılımlarının benzer olduğu yorumu yapılabilir.

Çizelge 4.9 BP/K₂CO₃ aktif karbon örneklerinin parçacık boyut dağılımı

rnek	d ₁₀ , μm (%10)	d ₅₀ , μm (%50)	d ₉₀ , μm (%90)
BP/K ₂ CO ₃ 1:1	1.300	6.608	26.304
BP/K ₂ CO ₃ 1:1.5	1.906	7.587	34.675
BP/K ₂ CO ₃ 1:2	1.446	5.755	17.379

4.3 Karbon Fiber Kumaşların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

CF kumaşların yüzey alanlarının arttırılabilmesi için kumaşlara, en düşük direnç, yüksek yüzey alanı ve spesifik kapasitansa sahip BP/ZnCl₂ 1:1.5 ve BP/K₂CO₃ 1:1 örnekleriyle aktif karbon modifikasyonu uygulanmıştır. Ayrıca bu kumaşların performanslarını karşılaştırmak üzere doğrudan aktive edilmiş ve sadece ısı işlem uygulanmış CF kumaşlar da hazırlanmıştır. Bu kumaşlar ve orijinal CF kumaşla, 6 M KOH sulu elektroliti kullanılarak süperkapasitör hücreleri hazırlanmış ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.3.1 ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneğiyle farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların elektrokimyasal karakterizasyonu

Püskürtme yöntemiyle BP/ZnCl₂ 1:1.5 aktif karbon örneği ile kaplanan CF kumaşların ve orijinal CF kumaşın 50 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, %2, 5 ve 10 aktif karbon kaplı elektrotlar simetrik dikdörtgensel eğrilere sahiptir. Bu dikdörtgensel davranış düşük temas direncini, yük dolma/boşalma işleminin hızlı ve tersinir şekilde gerçekleştiğini ve elektrolit iyonlarının gözeneklerde kolayca hareket ettiğini ifade etmektedir (Inal vd. 2015). Ayrıca tüm aktif karbon kaplı kumaşların orijinal CF kumaştan daha yüksek spesifik akım değerlerine ulaştığı görülmektedir.

Şekil 4.26'daki GCD eğrileri incelendiğinde, elektrotların eğrileri simetrik ikizkenar üçgen görünümüne yakındır. Bu davranış süperkapasitör hücrelerinin tamamen tersinir yük depolama mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir (Inal vd. 2023). Çizelge 4.10'da, aktif karbon kaplı CF kumaşların çeşitli akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere kumaş yüzeylerine kaplanan aktif karbon oranının artması tahmin edildiği gibi, elektrotların enerji depolama kapasitelerini olumlu etkilemiş ve spesifik kapasitans değerleri artış göstermiştir. %10 aktif karbon kaplı CF kumaşın, 0.0157 A/g akım yoğunluğunda

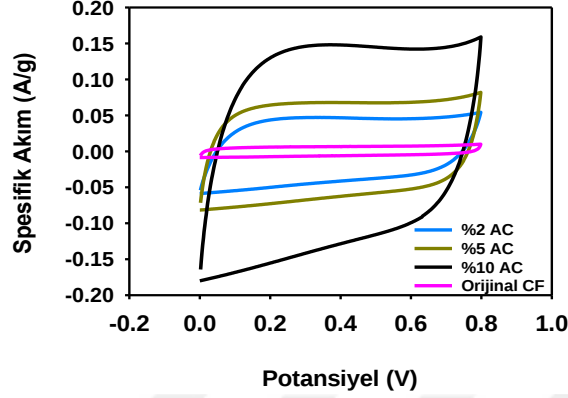
göstermiş olduğu 7.09 F/g spesifik kapasitans değeri, orijinal CF'nin spesifik kapasitansından yaklaşık 30 kat daha yüksektir.

Qian ve arkadaşları (2013b), yaptıkları çalışmada CF kumaşlara 3 saat boyunca %6.5 oranında KOH çözeltisi ile doğrudan kimyasal aktivasyon işlemi uygulamış ve 3.27 F/g spesifik kapasitans elde etmiştir. Literatürde, elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çeşitli yöntemler uygulanan CF kumaşların elektrokimyasal karakterizasyonunu genellikle doğrudan değil, epoksi reçine ile sertleştirilerek kompozit haline getirilmiş olarak yapılmıştır. Ganguly ve arkadaşları (2020), grafen nanotanecek kaplı CF kumaşlara üre aktivasyonu uygulamış ve bu kumaşlarla yapısal süperkapasitör hücresi hazırlayarak elektrokimyasal özelliklerini test etmiştir. Sonuç olarak spesifik kapasitans 14 kat artış göstermiş ve 47.98 mF/g'a ulaşmıştır. Deka ve arkadaşlarının (2017) gerçekleştirdikleri bir çalışmada ise, yüzeyine ZnO nanotüpler yerleştirip kompozit haline getirilen CF kumaşlar 18.8 F/g spesifik kapasitans sergilemiştir. Yapılan bir diğer çalışmada ise grafen nanotanecek kaplı CF kumaşlar ile yapısal süperkapasitör hücresi hazırlanmış ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 9.6 mF/g spesifik kapasitansa ulaşılmıştır (Sánchez-Romate vd. 2021).

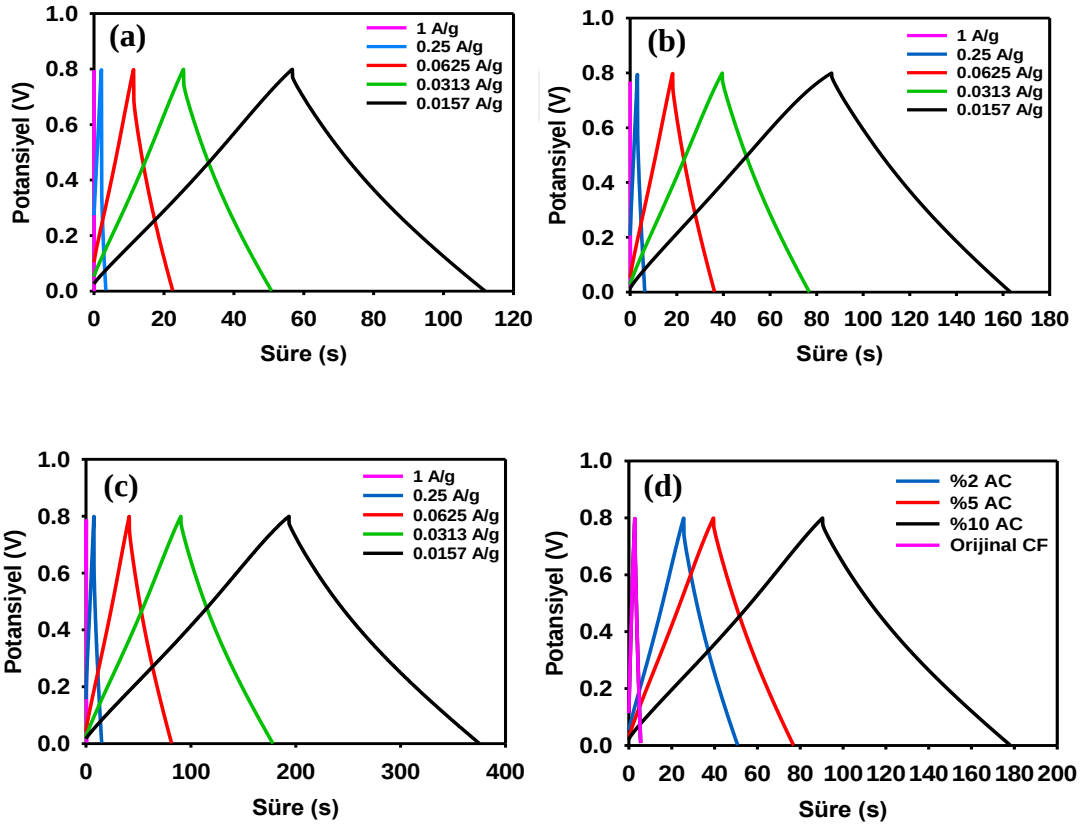
Tez çalışması kapsamında aktif karbon modifikasyonu uygulanmış CF kumaşların elektrokimyasal analizleri, mevcut imkanlar dahilinde kompozit haline getirilmeden yapılmıştır. Fakat yukarıda verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında, elde edilen spesifik kapasitans değerinin (7.09 F/g) literatürle uyumlu ve üstün olduğu görülmektedir. Aktif karbonla modifiye edilmiş CF kumaşların kompozit haline getirilip elektrokimyasal karakterizasyonlarının yapılması durumunda spesifik kapasitanda bir miktar azalma gerçekleşeceği ön görülmektedir.

Şekil 4.27'de Nyquist eğrileri görülmektedir. Burada yarım daire çapı en büyük olan orijinal CF kumaşın eğrisidir, bu durum yük transfer direncinin fazla olduğunu belirtmektedir (Mei vd. 2018). Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere, aktif karbon oranının

artmasıyla hücrelerin iç direnci azalmaktadır. EIS analizinde elde edilen sonuçlar CV ve GCD analizlerinin sonuçlarını desteklemektedir.



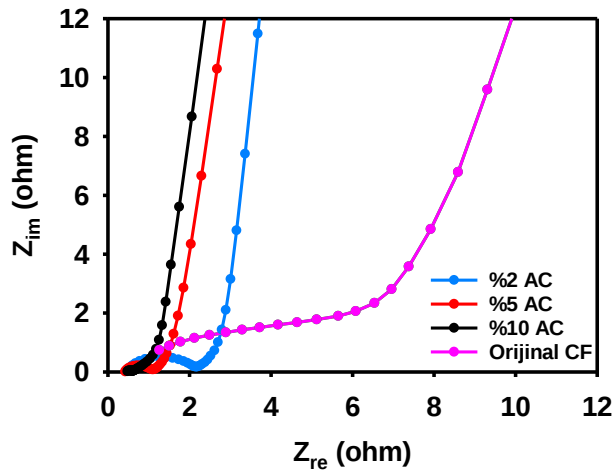
Şekil 4.25 BP/ZnCl₂ 1:1.5 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 50 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri



Şekil 4.26 BP/ZnCl₂ 1:1.5 ile %2 (a), %5 (b), %10 (c) oranlarında kaplanmış karbon fiber kumaşların farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri ve farklı oranlarda kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 0.0313 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri (d)

Çizelge 4.10 Farklı oranlarda BP/ZnCl₂ 1:1.5 ile kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitansları

Örnek	Akım yoğunluğu (A/g)	Spesifik kapasitans (F/g)
%2 AC	0.0157	2.16
	0.0313	1.95
	0.0625	1.72
	0.25	0.71
	1	0.25
%5 AC	0.0157	2.99
	0.0313	2.90
	0.0625	2.78
	0.25	1.88
	1	0.25
%10 AC	0.0157	7.09
	0.0313	6.86
	0.0625	6.30
	0.25	4.56
	1	0.54
Orijinal CF	0.0157	0.24
	0.0313	0.20
	0.0625	0.15
	0.25	-
	1	-



Şekil 4.27 BP/ZnCl₂ 1:1.5 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın Nyquist eğrileri

Çizelge 4.11 Orijinal ve BP/ZnCl₂ 1:1.5 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların direnç değerleri

Örnek	ESR (Ω)	Yük Transfer Direnci (Ω)	İç Direnç (Ω)
%2 AC	0.52	1.56	2.08
%5 AC	0.40	0.67	1.07
%10 AC	0.48	0.12	0.60
Orijinal CF	1.2	4.84	6.04

4.3.2 K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneği ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların elektrokimyasal karakterizasyonu

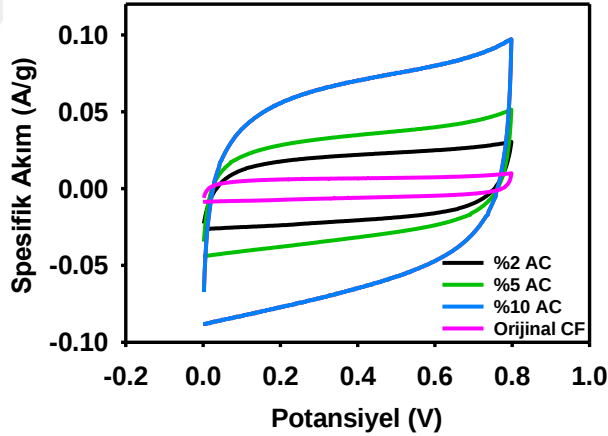
Düşük direnç, yüksek yüzey alanı ve kapasitans kararlılığına sahip BP/K₂CO₃ 1:1 örneği ile CF kumaşlar modifiye edilmiş ve süperkapasitör hücresi hazırlanarak elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.28’de BP/K₂CO₃ 1:1 aktif karbon örneği ile kaplı CF kumaşların CV eğrileri verilmiştir. Tüm oranlarda aktif karbon kaplı kumaşlar simetrik dikdörtgensel eğriye sahiptir ve aktif karbon oranının artmasıyla ulaştıkları spesifik akım değerleri de yükselmektedir. Bu durum elektrotların ideal süperkapasitör özelliklerine sahip olduğunu ve aktif karbon oranı arttıkça kapasitans özelliklerinin de arttığını göstermektedir (Inal vd. 2015).

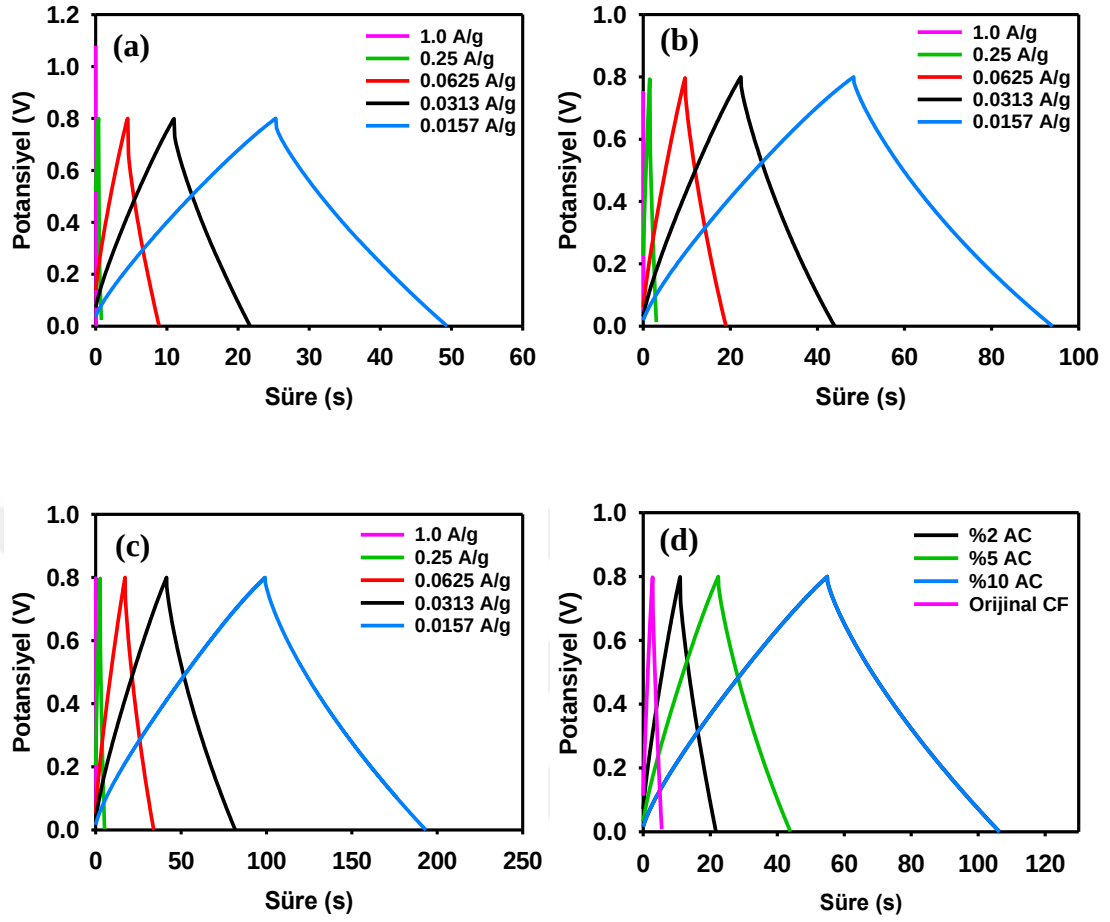
GCD eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.29), tüm eğrilerin neredeyse simetrik şekilde olduğu görülmektedir, bu durum tersinir yük depolama mekanizmasını ifade etmektedir (Inal vd. 2023). Ayrıca, CF kumaşlara kaplanan aktif karbon oranının yükselmesiyle şarj/deşarj süreleri artmıştır. Buna göre en yüksek spesifik kapasitans değerine beklendiği üzere %10 aktif karbon kaplı elektrotun sahip olduğu söylenebilmektedir. Çizelge 4.12’de verilen aktif karbon örneklerinin spesifik kapasitans değerleri bunu kanıtlar niteliktedir. %10 aktif karbon kaplı CF kumaşın 0.0157 A/g akım yoğunluğunda gösterdiği spesifik kapasitans değeri 4.59 F/g’dır. Bu değer, orijinal CF

kumaşın spesifik kapasitansının yaklaşık 19 katı büyüklüğündedir. CF yüzeyindeki gözenekli madde miktarı arttıkça (aktif karbon), beklendiği gibi enerji depolama kapasitesi de artış göstermiştir. Ulaşılan spesifik kapasitans değerinin, literatürde CF modifikasyonu üzerine yapılmış çalışmalar sonucunda elde edilen değerlerle uyumlu ve üstün olduğu görülmektedir (Qian vd. 2013b, Deka vd. 2017, Ganguly vd. 2020, Sánchez-Romate vd. 2021).

Elektrotların Nyquist eğrileri ise CV ve GCD sonuçları ile paraleldir (Şekil 4.30). CF kumaş yüzeyindeki artan aktif karbon miktarıyla elektrot eğrilerinin yüksek frekans bölgesindeki yarım daire çaplarının küçüldüğü yani yük transfer direncinin azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.13'te verilen hücrelerin direnç değerleri de bu çıkarımı desteklemektedir. Düşük frekans bölgesinde ise aktif karbon kaplı tüm örnekler dik eğrilere sahiptir. Bu durum elektrot yüzeylerinde yük birikiminin hızlı gerçekleştiğini ifade etmektedir (Inal vd. 2015).



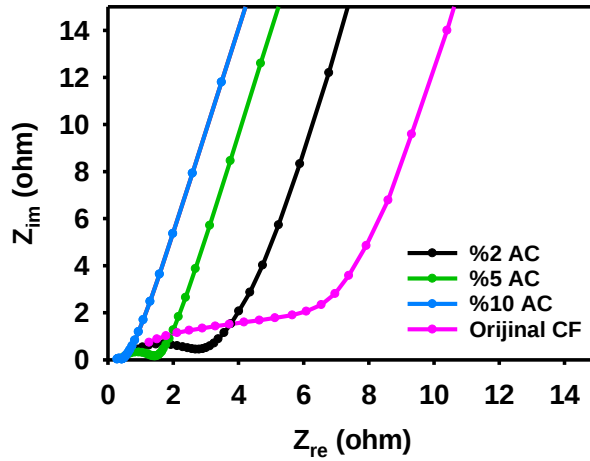
Şekil 4.28 Farklı oranlarda BP/K₂CO₃ 1:1 ile kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşların 50 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri



Şekil 4.29 BP/K₂CO₃ 1:1 ile %2 (a), %5 (b), %10 (c) oranlarında kaplanmış karbon fiber kumaşların farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri ve farklı oranlarda kaplı karbon fiber kumaşların ve orijinal karbon fiber kumaşın 0.0313 A/g akım yoğunluğunda GCD eğrileri (d)

Çizelge 4.12 Farklı oranlarda BP/K₂CO₃ 1:1 ile kaplı karbon fiber kumaşlar ve orijinal karbon fiber kumaşın çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitansları

Örnek	Akım yoğunluğu (A/g)	Spesifik kapasitans (F/g)
%2 AC	0.0157	0.94
	0.0313	0.82
	0.0625	0.67
	0.25	0.17
	1	-
%5 AC	0.0157	1.79
	0.0313	1.67
	0.0625	1.45
	0.25	0.87
	1	-
%10 AC	0.0157	4.59
	0.0313	4.01
	0.0625	3.53
	0.25	2.43
	1	0.92
Orijinal CF	0.0157	0.24
	0.0313	0.20
	0.0625	0.15
	0.25	-
	1	-



Şekil 4.30 Farklı oranlarda BP/K₂CO₃ 1:1 ile kaplı karbon fiber kumaşlar ve orijinal karbon fiber kumaşın Nyquist eğrileri

Çizelge 4.13 Orijinal ve BP/K₂CO₃ 1:1 ile farklı oranlarda kaplanmış karbon fiber kumaşların direnç değerleri

Örnek	ESR (Ω)	Yük Transfer Direnci (Ω)	İç Direnç (Ω)
%2 AC	0.89	1.82	2.71
%5 AC	0.41	0.98	1.39
%10 AC	0.15	0.28	0.43
Orijinal CF	1.20	4.84	6.04

4.4 Isıl İşlem Uygulanmış ve Doğrudan Aktive Edilmiş Karbon Fiberlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

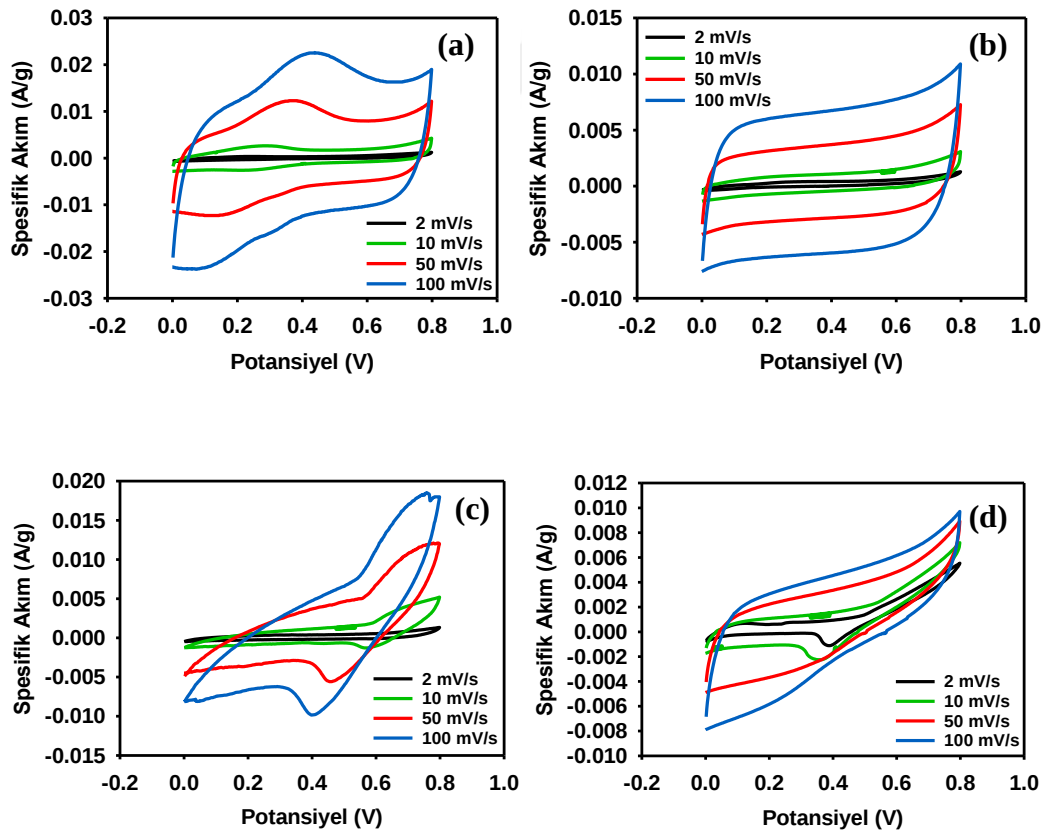
Aktif karbon örnekleriyle modifiye edilmiş CF kumaşların performanslarını karşılaştırmak üzere doğrudan aktive edilmiş (CF/ZnCl₂ 1:1.5 ve CF/K₂CO₃ 1:1) ve sadece ısıl işlem uygulanmış (CF 600 °C ve CF 800 °C) CF kumaşların elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.31’de CF kumaşların CV eğrileri verilmiştir. CF/ZnCl₂ 1:1.5, CF 600 °C ve CF 800 °C elektrotlarının eğrileri incelendiğinde, redoks reaksiyonları nedeniyle oluşan piklerin meydana geldiği görülmektedir. CF/K₂CO₃ 1:1 örneğinin gösterdiği simetrik dikdörtgensel yapıdaki eğriler, EDLC tipi tersinir bir yük depolama mekanizmasına sahip olduğunu ifade etmektedir. Elektrotlar arasında en yüksek spesifik akım değerlerine ulaşan elektrot CF/ZnCl₂ 1:1.5 örneğidir. CF kumaşların yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının, psödokapasitif etki ile kapasitif performansa katkı sağladığı düşünülmektedir (Inal vd. 2015).

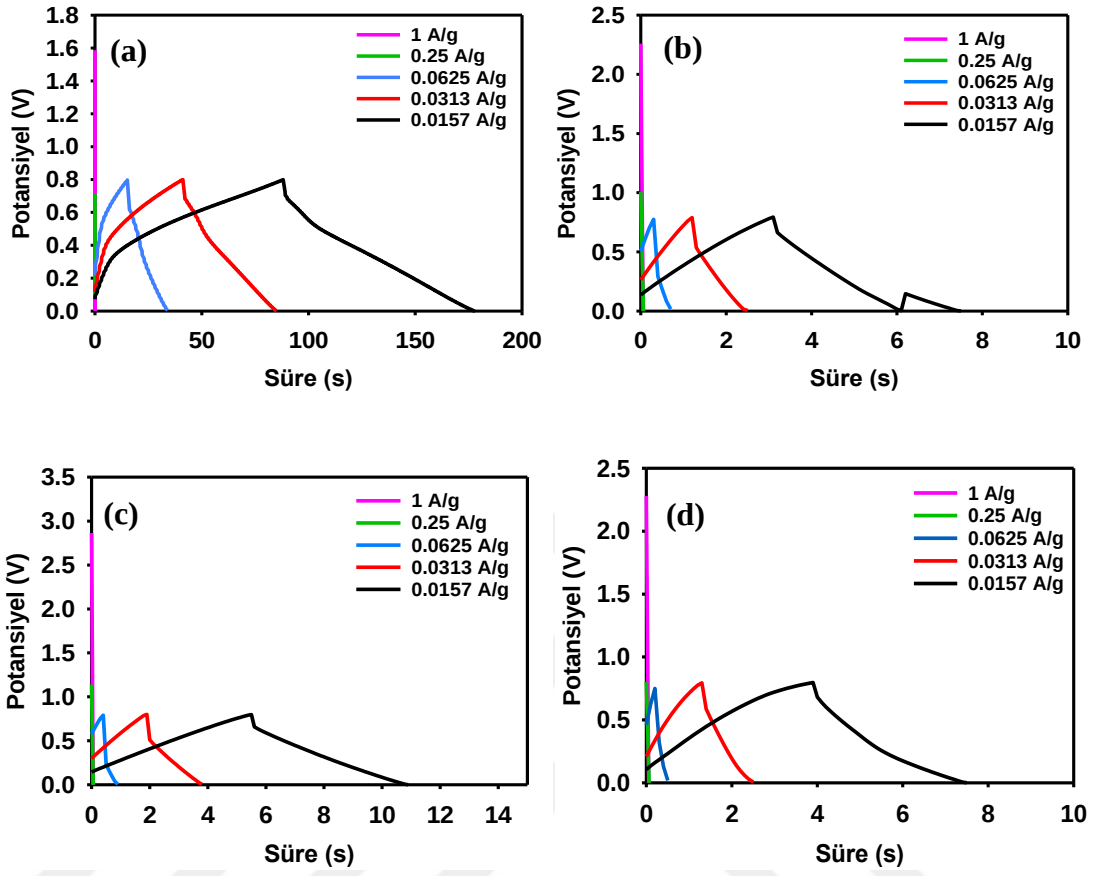
CF kumaşların GCD eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.32), tüm eğrilerde IR düşmesi oluşumu görülmektedir. Bu durumun, hücrelerin sahip olduğu iç dirençten kaynaklandığı söylenebilmektedir. Ayrıca, eğrilerin simetrik ikizkenar üçgen şekle sahip olmaması elektrot yüzeyinde faradaik tepkimelerin meydana geldiğini ifade etmektedir (Inal vd. 2023). Elektrotların deşarj süreleri karşılaştırıldığında

CF/ZnCl₂ 1:1.5 elektrotunun deşarj süresinin diğerlerine göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir ve Çizelge 4.14'te de verildiği üzere bu örnek en yüksek spesifik kapasitans değerine (0.70 F/g) sahiptir. Elde edilen spesifik kapasitans değeri literatürle karşılaştırılabilir seviyededir. (Qian vd. 2013b, Zhou vd. 2023)

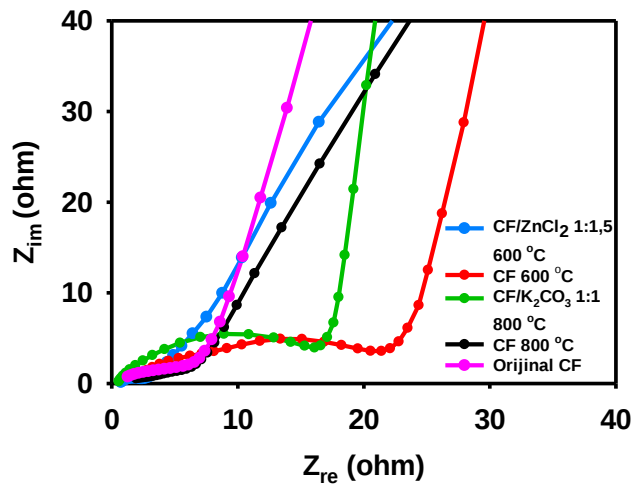
EIS analizi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri (Şekil 4.33) ve Çizelge 4.15'te verilen direnç değerlerine göre ise, CF/K₂CO₃ 1:1 örneği, yüksek yük transfer direncine ve diğer kumaşlara göre düşük frekans bölgesinde daha dik eğriye, yani daha tersinir yük depolama mekanizmasına sahiptir. CF 600 °C örneğinin yüksek yük transfer direncine sahip olduğu görülmektedir. CF/ZnCl₂ 1:1.5 ve CF 800 °C örnekleri ise, daha düşük yük transfer direnci ve düşük frekans bölgesinde daha eğimli eğriler göstermiştir. Bu durumun psödokapasitif yük depolama mekanizmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilmektedir (Inal vd. 2015).



Şekil 4.31 CF/ZnCl₂ 1:1.5 (a), CF/K₂CO₃ 1:1 (b), CF 600 °C (c) ve CF 800 °C (d) örneklerinin CV eğrileri



Şekil 4.32 CF/ZnCl₂ 1:1.5 (a), CF/K₂CO₃ 1:1 (b), CF 600 °C (c) ve CF 800 °C (d) örneklerinin GCD eğrileri



Şekil 4.33 CF/ZnCl₂ 1:1.5, CF/K₂CO₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örneklerinin Nyquist eğrileri

Çizelge 4.14 CF/ZnCl₂ 1:1.5, CF/K₂CO₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örneklerinin çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitansları

Örnek	Akım yoğunluğu (A/g)	Spesifik kapasitans (F/g)
CF 600 °C	0.0157	0.20
	0.0313	0.14
	0.0625	0.50
	0.25	-
	1	-
CF/ZnCl ₂ 1:1.5	0.0157	0.70
	0.0313	0.67
	0.0625	0.56
	0.25	-
	1	-
CF 800 °C	0.0157	0.13
	0.0313	0.82
	0.0625	0.20
	0.25	-
	1	-
CF/K ₂ CO ₃ 1:1	0.0157	0.11
	0.0313	0.86
	0.0625	0.37
	0.25	-
	1	-

Çizelge 4.15 CF/ZnCl₂ 1:1.5, CF/K₂CO₃ 1:1, CF 600 °C ve CF 800 °C örnekleri ile hazırlanan hücrelerin direnç değerleri

Örnek	ESR (Ω)	Yük Transfer Direnci (Ω)	İç Direnç (Ω)
CF 600 °C	1.82	19.44	21.26
CF/ZnCl ₂ 1:1.5	0.66	1.77	2.43
CF 800 °C	1.80	4.13	5.93
CF/K ₂ CO ₃ 1:1	0.39	16.04	16.43

Doğrudan kimyasal aktivasyon uygulanmış CF kumaşlar ve sadece ısıtıl işlem görmüş CF kumaşlar, aktif karbon modifikasyonu uygulanmış CF kumaşlar ile karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş CF kumaşların elektrokimyasal performansları ve spesifik kapasitanslarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, CF kumaşlara aktif karbon modifikasyonunun doğrudan kimyasal aktivasyon ve sadece ısıtıl

işlem uygulamalarından çok daha etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. Mekanik karakterizasyon için ise, yüksek yüzey alanı, düşük direnç ve tersinir enerji depolama performansına sahip olan BP/K₂CO₃ 1:1 aktif karbon örneği CF kumaşlara kaplanarak vakum infüzyon yöntemi ile kompozitler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.5'te verilmiştir.

4.5 Karbon Fiber Temelli Kompozitlerin Mekanik Karakterizasyonu

Orijinal ve BP/K₂CO₃ 1:1 aktif karbon örneği ile kaplı CF kumaşlardan, vakum infüzyon yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin mekanik dayanımlarını ölçmek üzere çekme testi uygulanmıştır. En yüksek elastiklik modülü ve çekme dayanımı değerleri (43.95 GPa ve 513.41 MPa) orijinal CF kumaşla hazırlanan kompozitte elde edilirken bu örneğin kopma uzaması en düşüktür (%1.54). En düşük elastiklik modülü ve çekme dayanımı değerlerini ise, %10 aktif karbon kaplı örnek ile hazırlanmış kompozit göstermiştir. Aktif karbon kaplı örnekler kendi aralarında değerlendirildiklerinde, %5 aktif karbon kaplı örnek, 39.75 GPa elastiklik modülü, 502.76 MPa çekme dayanımı ve %1.94 kopma uzaması ile en iyi sonucu vermiştir. Bu sonuçlara göre aktif karbon kaplı örneklerde, %5 oranına kadar aktif karbon ilavesinin tüm değerlerde iyileşme sağladığı, sonrasında ise değerlerde düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Ding ve arkadaşları (2022), çalışmalarında bu durumun, artan aktif karbon ilavesinin kompozitin ara yüzeyinde topaklanmalara sebep olmasıyla mekanik performansın zarar görmüş olabileceğini belirtmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer yöntemler uygulanmış çalışmayla uyumludur (Ding vd. 2022). Çizelge 4.16'da çekme testi sonucunda ulaşılan değerler verilmiştir.

Çizelge 4.16 Çekme testi sonucunda ulaşılan değerler

Örnek	E (GPa)	σ_M (MPa)	ϵ_M (%)
Orijinal CF	43.95±1.05	513.41±12.43	1.54±0.11
%2AC	39.38±0.12	493.42±27.44	1.92±0.12
%5AC	39.75±2.06	502.76±19.75	1.94±0.05
%10AC	36.08±1.70	474.55±54.58	1.71±0.14

E (GPa): Elastiklik modülü, σ_M (MPa): Çekme dayanımı (Maximum çekme gerilimi), ϵ_M (%): Maximum uzama

4.6 Aktif Karbon Modifikasyonu Uygulanmış Karbon Fiber Kumaşların Performanslarının Literatürdeki Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Aktif karbon modifikasyonu uygulanan CF kumaşların enerji depolama kapasitesinin ve modifiye CF temelli kompozitlerin mekanik dayanımlarının karşılaştırılması amacıyla, literatürde daha önce yapılmış olan benzer çalışmalar Çizelge 4.17’de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere, aktif karbon modifikasyonu uygulanmış CF kumaşlar, literatürde elde edilen sonuçlarla benzer ve üstün elektrokimyasal ve mekanik performans göstermiştir.

Çizelge 4.17 Literatürde karbon fiber kumaş modifikasyonu uygulanmış çalışmalar ve elde edilen sonuçlar

CF Kumaşa Uygulanan Yöntem	C_{sp}	Mekanik Dayanım	Kaynak
KOH aktivasyonu	2.63 F/g	E = 3960.0 MPa σ_M = 207.0 GPa	Qian vd. 2013b
ZnO nanotüp modifikasyonu	18.8 F/g	E = 325.0 MPa σ_M = 21.0 GPa	Deka vd. 2017
Grafen nanotanecek modifikasyonu ve üre aktivasyonu	47.98 mF/g	E = 20.72 GPa	Ganguly vd. 2020
Ticari aktif karbon modifikasyonu	13.12 F/g	E = 23.20 GPa σ_M = 257.78 MPa	Ding vd. 2022
KOH aktivasyonu	88 mF/g	Eğilme modülü = 21.0 GPa Eğilme direnci = 230.0 MPa	Zhou vd. 2023
K ₂ CO ₃ aktivasyonu ile üretilmiş biyokütle temelli aktif karbon modifikasyonu	4.59 F/g	E = 36.08 GPa σ_M = 474.55 MPa	Bu çalışma

E (GPa): Elastiklik modülü, σ_M (MPa): Çekme dayanımı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, CF temelli yapısal süperkapasitör elektrotlarının mekanik dayanımlarına zarar verilmeden yüzey alanlarının artırılarak elektrokimyasal performanslarının geliştirmesi üzere iki farklı yöntem uygulanmıştır. Uygulanan ilk yöntem CF yüzeylerinin çeşitli oranlarda (%2, %5, %10) aktif karbon ile modifiye edilmesidir. Bunun için bir fabrika atığı olan BP'den kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon örnekleri üretilmiş ve yüzey özellikleri (yüzey kimyası, yüzey alanı ve gözenek yapısı) ve elektrokimyasal özellikleri analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda en iyi performans gösteren örnekler CF yüzeyine kaplanmış ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Aktif karbonla modifiye edilmiş CF kumaşların performanslarının karşılaştırılması amacıyla, ayrıca doğrudan kimyasal aktivasyon ve sadece ısı işlem uygulanmış CF kumaşlar üretilmiş, yüzey ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle üretilen CF kumaşlar arasından en iyi performans gösteren CF kumaşlarla kompozitler hazırlanmış ve mekanik dayanımlarını ölçmek üzere çekme testi uygulanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bazı bulgular aşağıda verilmiştir.

- ZnCl_2 , K_2CO_3 ve H_3PO_4 aktivasyonlarıyla üç farklı biyokütle/aktivasyon kimyasalı oranında (1:1, 1:1.5 ve 1:2) aktif karbon örnekleri üretilmiştir. Üretilen örneklerin yüzey özellikleri (yüzey kimyası, yüzey alanı ve gözenek yapısı) ve elektrokimyasal özellikleri analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, aktif karbon üretiminde kullanılan aktivasyon kimyasalı türü ve oranı aktif karbon örneklerinin yüzey kimyası, yüzey alanı ve gözenek yapılarında farklılıklara sebep olmaktadır.
- Kimyasal aktivasyonda, aktivasyon kimyasalı oranının artmasıyla aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının ve mikro gözenek oranlarının azaldığı görülmektedir.
- Mikrodalga ön işlemi uygulanarak H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin elektrokimyasal performansları, ZnCl_2 , K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen örneklerin altında kalmıştır.

- Farklı oranlarda aktif karbon kaplı CF kumaşların elektrokimyasal testleri sonucunda kumaş yüzeylerine kaplanan aktif karbon miktarındaki artışın elektrokimyasal özellikleri olumlu etkilediği belirlenmiştir.
- ZnCl_2 ve K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon örnekleri ile en yüksek kütle oranında uygulanan aktif karbon modifikasyonlarıyla, sırasıyla 7.09 ve 4.59 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir. Bu değerler orijinal CF kumaşın spesifik kapasitansının 30 ve 19 katıdır. Ayrıca ulaşılan spesifik kapasitans değerleri literatürdeki daha önce yapılmış benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında uyumlu ve daha üstün olduğu görülmüştür.
- Yapılan analizler sonucunda, aktivasyon ve ısıtma işlemi görmüş CF kumaşların yüzey alanlarının oldukça düşük olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, kumaşların elektrokimyasal performansları da aktif karbon modifikasyonu uygulanmış CF kumaşların performansından çok daha düşüktür.
- Epoksi ile sertleştirilmiş aktif karbon kaplı ve orijinal CF temelli kompozitlerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında, aktif karbon modifikasyonu sonrasında mekanik özelliklerde önemli bir düşüş gerçekleşmemiştir. Farklı oranlarda aktif karbon kaplı örneklerin mekanik performansları kendi içlerinde sıralandığında, mekanik dayanımın belirli bir orana kadar arttığı (%5), sonrasında ise azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın nedeninin literatürden araştırıldığı üzere, elektrot arayüzünde biriken aktif karbon parçacıklarının, bazı bölgelerde, epoksi matrisin karbon fiber yüzeyine ulaşmasına engel olması olabileceği düşünülmektedir (Ding vd. 2022).

Sonuç olarak, CF kumaşlara aktif karbon modifikasyonu uygulamasının, doğrudan kimyasal aktivasyon ve sadece ısıtma işlemi uygulamalarından çok daha etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda, aktif karbonla modifiye edilmiş CF kumaşlardan üretilen kompozitlere uygulanan çekme testinde mekanik özelliklerin büyük oranda korunduğu görülmüştür. Tüm bu bulgular ışığında, atık biyokütle temelli aktif karbon ile modifiye edilmiş CF kumaşların, yapısal süperkapasitör elektrotu olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdisattar, A., Yeleuov, M., Daulbayev, C., Askaruly, K., Tolynbekov, A., Taurbekov, A., Prikhodko, N. 2022. Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 142, 107373.
- Aleman-Molina, G., Martínez-Sánchez, B., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D. 2022. The role of oxygen heteroatoms in the surface (electro)chemistry of carbon materials. *Carbon Reports*, 1(4), 162-174.
- Anonymous. 2017. Web Sitesi: <https://phys.org/news/2017-11-subset-carbon-nanotubes-poses-cancer.html> Erişim Tarihi: 24/12/2023
- Anonymous. 2018. Testing super-capacitors. Application Note Rev. 2.0. Gamry Instruments, Inc.
- Anonymous. 2021. Web Sitesi: https://www.greencarreports.com/news/1087770_volvo-develops-structural-supercapacitor-nanobatteries-for-future-electric-cars. Erişim Tarihi: 29.11.2022.
- Anonymous. 2023. Web Sitesi: <https://ntherma.com/product/multi-walled-cnts/> Erişim Tarihi: 24/12/2023
- Anonymous. 2024a. Web Sitesi: <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/voltammogram/> Erişim Tarihi: 26/01/2024
- Anonymous. 2024b. Web Sitesi: <https://www.capacitehenergy.com/blog/reading-flexible-supercapacitor-datasheets>. Erişim Tarihi: 27/01/2023
- Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., & Tanthapanichakoon, W. 2005. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and purification technology*, 42(2), 159-168.
- Bleda-Martínez, M. J., Maciá-Agulló, J. A., Lozano-Castelló, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2005. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*, 43(13), 2677–2684.
- Cai, Q., Mao, J., Li., Y., Liu, J., Zhang, H., Huang, J., Wu, T., Yang, Y., Yuan, C., Dai. 2020. A selective etching approach to pore structure control of polymeric precursors: creating hierarchical porous N, P co-doped carbon nanospheres for semi-solid-state supercapacitors, *J. Mater. Chem*, 8 (28) 14254–14264.
- Canal-Rodríguez, M., Menéndez, J. A., Montes-Morán, M. A., Martín-Gullón, I., Parra, J. B., Arenillas, A. 2019. The role of conductive additives on the performance of hybrid carbon xerogels as electrodes in aqueous supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 295, 693–702.
- Chen, J., Liu, Y. ling, Wu, T., Liu, S., Xing, C., & Li, W. cui. 2022. Highly conductive and flexible porous carbon nanofibers cloth for high-performance supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 56, 106108.
- Chou, S. L., Wang, J. Z., Chew, S. Y., Liu, H. K., Dou, S. X. 2008. Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 10(11), 1724–1727.

- Choudhary, Y. S., Jothi, L., Nageswaran, G. 2017. Electrochemical Characterization. Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, 2, 19–54.
- Deka, B.K., Hazarika, A., Kim, J., Park, Y. B., Park, H.W. 2016. Multifunctional CuO nanowire embodied structural supercapacitor based on woven carbon fiber/ionic liquid–polyester resin. *Composites, Part A*, 87, 256.
- Deka, B. K., Hazarika, A., Kwon, Ob., Kim, D. Y., Park, Y. bin, Park, H. W. 2017. Multifunctional enhancement of woven carbon fiber/ZnO nanotube-based structural supercapacitor and polyester resin-domain solid-polymer electrolytes. *Chemical Engineering Journal*, 325, 672–680.
- Delory, E., Pearlman, J. (Ed.). 2019. Chapter 4—Ocean In Situ Sensors Crosscutting Innovations. *Challenges and Innovations in Ocean In Situ Sensors*, 117-171. Elsevier.
- Ding, Y., Qi, G., Cui, Q., Yang, J., Zhang B., Du, S. 2022. High-Performance Multifunctional Structural Supercapacitors Based on In Situ and Ex Situ Activated-Carbon-Coated Carbon Fiber Electrodes, *Energy Fuels*, 36,2171-2178.
- Ganguly, A., Karakassides, A., Benson, J., Hussain, S., Papakonstantinou, P. 2020. Multifunctional Structural Supercapacitor Based on Urea-Activated Graphene Nanoflakes Directly Grown on Carbon Fiber Electrodes. *ACS Applied Energy Materials*, 3(5), 4245-4254.
- Gonçalves, M., Molina-Sabio, M., & Rodriguez-Reinoso, F. 2010. Modification of activated carbon hydrophobicity by pyrolysis of propene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 17-21.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. and Mysyk, R. 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, pp.1189-1206.
- Govindarajan, D., Chinnakutti, K. K. 2021. Fundamentals, basic components and performance evaluation of energy storage and conversion devices. In *Oxide Free Nanomaterials for Energy Storage and Conversion Applications*, 51–74. Elsevier.
- Gurten, I. I., Ozmak, M., Yagmur E., Aktas, Z. 2012. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃. *Biomass and bioenergy* 37, 73-81.
- Gurten Inal, I. I., Aktas, Z. 2020. Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment. *Applied Surface Science*, 514, 145895.
- Gurten Inal, I. I., Koyuncu, F., Perez-Page, M. 2023. Improving the rate capability of microporous activated carbon-based supercapacitor electrodes using non-porous graphene oxide. *Journal of Porous Materials*, 30(5), 1775-1787.
- Gürten, İ. I. 2008. Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Gürten İnal, İ. I. 2016. Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gürten İnal, İ. I. 2021. Scalable activated carbon/graphene based supercapacitors with improved capacitance retention at high current densities. *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 45, No. 3.
- Halper, M. S., Ellenbogen, J. C. 2006. Supercapacitors: A Brief Overview. MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA.
- Han, F., Jing, W., Wu, Q., Tian, B., Lin, Q., Wang, C., Zhao, L., Liu, J., Sun, Y., Jiang, Z. 2022. Nitrogen-doped graphene fiber electrodes with optimal micro-/meso-/macro-porosity ratios for high-performance flexible supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 520, 230866.
- He, X., Ling, P., Qiu, J., Yu, M., Zhang, X., Yu, C. and Zheng, M., 2013. Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density. *Journal of Power Sources*, 240, pp.109-113.
- Ikani, N., Pu, J. H., Cooke, K. 2024. Analytical modelling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate influence of corrosion product on solution resistance. *Powder Technology*, 433, 119252.
- İlnicka, A., Skorupska, M., Szkoda, M., Zarach, Z., Kamedulski, P., Zielinski, W., Lukaszewicz, J. P. 2021. Combined effect of nitrogen-doped functional groups and porosity of porous carbons on electrochemical performance of supercapacitors. *Scientific Reports*, 11(1), 18387.
- İnal, I. I. G., Holmes, S. M., Banford, A., Aktas, Z. 2015. The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357, 696–703.
- İnal, I. I. G., Koyuncu, F., Güzel, F. 2023. Investigating the surface properties of red pepper industrial waste-based activated carbons for use as reversible supercapacitor electrodes, *Diamond and Related Materials*, 138 110212.
- Javaid, A., Ho, K. K. C., Bismarck, A., Shaffer, M.S.P., Steinke, J.H.G., Greenhalgh, E.S., J. 2014. Multifunctional structural supercapacitors for electrical energy storage applications. *Compos. Mater.*, 48, 1409.
- Javaid, A., Khalid, O., Shakeel, A., Noreen, S. 2021. Multifunctional structural supercapacitors based on polyaniline deposited carbon fiber reinforced epoxy composites. *Journal of Energy Storage*, 33, 102168.
- Jiang, H., Yang, L., Li, C., Yan, C., Lee, P. S., Ma, J. High-rate electrochemical capacitors from highly graphitic carbon-tipped manganese oxide/mesoporous carbon/manganese oxide hybrid nanowires. *Energy & Environmental Science*, 4, 1813.
- Kahwaji, R. 2019. Supercapacitors: A Short Literature Review. Princeton University.
- Kang, D., Liu, Q., Gu, J., Su, Y., Zhang, W., Zhang, D. 2015. “Egg-box”-assisted fabrication of porous carbon with small mesopores for high-rate electric double layer capacitors. *ACS Nano*, 9(11), 11225–11233.

- Koyuncu, F., Güzel, F. and İnal, İ., 2022. High surface area and supermicroporous activated carbon from capsicum (*Capsicum annuum* L.) industrial processing pulp via single-step KOH-catalyzed pyrolysis: Production optimization, characterization and its some water pollutants removal and supercapacitor performance. *Diamond and Related Materials*, 124, p.108920.
- Laforge, A., Robitaille, L. 2012. Electrochemical Testing of Ultraporous Membranes as Separators in Mild Aqueous Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 159, A929.
- Lazanas, A. Ch., Prodromidis, M. I. 2023. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 162-193.
- Li, J., Jia, H., Ma, S., Xie, L., Wei, X.-X., Dai, L., Wang, H., Su, F., Chen, C.-M. 2023. Separator Design for High-Performance Supercapacitors: Requirements, Challenges, Strategies, and Prospects. *ACS Energy Letters*, 8(1), 56-78.
- Li, L. X., Li, F. 2011. The effect of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups on the capacitance of carbon nanotubes. *New Carbon Materials*, 26(3), 224–228.
- Li, T., Wang, X., Liu, P., Yang, B., Diao, S., Gao, Y. 2020. Synthesis of graphene/polyaniline copolymer for solid-state supercapacitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860, 113908.
- Li, Y., Shang, T., Gao, J. and Jin, X., 2017. Nitrogen-doped activated carbon/graphene composites as high-performance supercapacitor electrodes. *RSC Advances*, 7(31), pp.19098-19105
- Licht, F., Davis, M.A., Andreas, H.A. 2020. Charge redistribution and electrode history impact galvanostatic charging/discharging and associated figures of merit. *Journal of Power Sources*, 446, 227354.
- Lin, H., Tan, Z., Yang, J., Mo, R., Liang, Y., Zheng, M., Hu, H., Dong, H., Liu, X., Liu, Y., Xiao, Y. 2022. Highly porous carbon material from polycyclodextrin for high-performance supercapacitor electrode. *Journal of Energy Storage*, 53, 105036.
- Liu, P., Sherman, E., Jacobsen, A. 2009. Design and fabrication of multifunctional structural batteries. *Journal of Power Sources*, 189, 646-650.
- Liu, Qing-Song, Tong Zheng, Peng Wang, and Liang Guo. 2010. "Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Bamboo By Microwave-Induced Phosphoric Acid Activation". *Industrial Crops And Products* 31 (2): 233-238.
- Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Shiraishi, S., Kurihara, H. and Oya, A. 2003. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon*, 41(9), pp.1765-1775.
- Luo, L., Lan, Y., Zhang, Q., Deng, J., Luo, L., Zeng, Q., Gao, H., Zhao, W. 2022. A review on biomass-derived activated carbon as electrode materials for energy storage supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 55, 105839.
- Lv, S., Ma, L., Shen, X., Tong, H. 2022. Potassium chloride-catalyzed growth of porous carbon nanotubes for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 906, 164242.

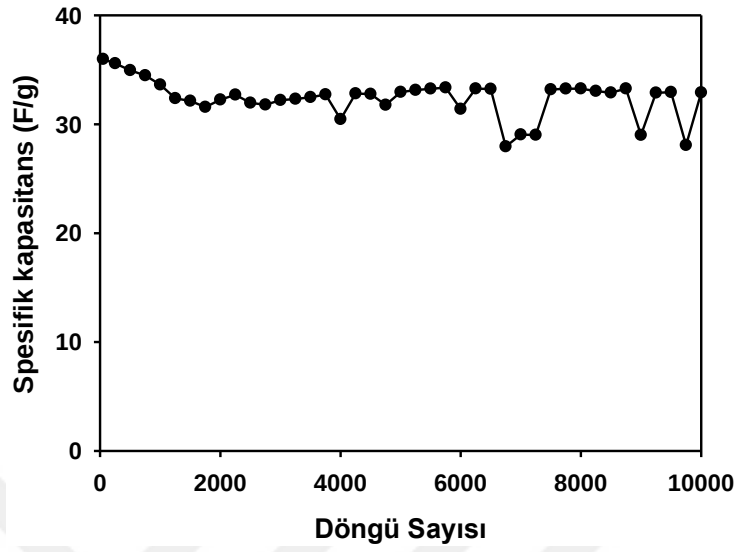
- Manocha, L. M. 2001. Carbon Fibers. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 906–916.
- Maruyama, T. 2021. Carbon nanotubes. *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*, 299-319.
- Mei, B.-A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L. 2018. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 194-206.
- Mendhe, A., & Panda, H. S. 2023. A review on electrolytes for supercapacitor device. *Discover Materials*, 3(1), 29.
- Miao, L., Qian, X., Zhu, D., Chen, T., Ping, G., Lv, Y., Xiong, W., Liu, Y., Gan, L., Liu, M. 2019. From interpenetrating polymer networks to hierarchical porous carbons for advanced supercapacitor electrodes. *Chinese Chemical Letters*, 30(7), 1445–1449.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Hussain, C. M. 2023. Electrolyte materials for supercapacitors. *Smart Supercapacitors: Fundamentals, Structures, and Applications*, 227–254.
- Nguyen, S., Anthony, D. B., Katafiasz, T., Qi, G., Razavi, S., Senokos, E., Greenhalgh, E. S., Shaffer, M. S. P., Kucernak, A. R. J., Linde, P. 2024. Manufacture and characterisation of a structural supercapacitor demonstrator. *Composites Science and Technology*, 245, 110339.
- Oschatz, M., Borchardt, L., Hippauf, F., Nickel, W., Kaskel, S., Brunner, E. 2016. Interactions Between Electrolytes and Carbon-Based Materials—NMR Studies on Electrical Double-Layer Capacitors, Lithium-Ion Batteries, and Fuel Cells. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 87, 237–318.
- Pandey, K., & Kyung Jeong, H. 2024. Silicon-Carbon nanofiber composite film for supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters*, 834, 140972.
- Pandolfo, A. and Hollenkamp, A. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), pp.11-27.
- Pershaanaa, M., Bashir, S., Ramesh, S., Ramesh, K. 2022. Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 50, 104599.
- Pouraghajan, F., Knight, H., Wray, M., Subbaraman, R., Christensen, J., Wheeler, D. 2018. Quantifying Tortuosity of Porous Li-Ion Battery Electrodes: Comparing Polarization-Interrupt and Blocking-Electrolyte Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 165, A2644-A2653.
- Qian, H., Kucernak, A., Greenhalgh, E., Bismarck, A., Shaffer, M., 2013a. Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 13, 6113–6122
- Qian, H., Diao, H., Shirshova, N., Greenhalgh, E. S., Steinke, J. G. H., Shaffer, M. S. P., Bismarck, A. 2013b. Activation of structural carbon fibres for potential applications in multifunctional structural supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395(1), 241–248.

- Reece, R., Lekakou, C. and Smith, P., 2019. A structural supercapacitor based on activated carbon fabric and a solid electrolyte. *Materials Science and Technology*, 35(3), pp.368-375.
- Salitra, G., Soffer, A., Eliad, L., Cohen, Y., Aurbach, D. 2000. Carbon electrodes for double-layer capacitors. I. Relations between ion and pore dimensions. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(7), 2486–2493.
- Salleh, N. A., Kheawhom, S., Ashrina A Hamid, N., Rahiman, W., Mohamad, A. A. 2023. Electrode polymer binders for supercapacitor applications: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 3470–3491.
- Sánchez-Romate, X., Bosque, A., Artigas-Arnaudas, J., Muñoz, B., Sánchez, M. and Ureña, A. 2021. A proof of concept of a structural supercapacitor made of graphene coated woven carbon fibers: EIS study and mechanical performance. *Electrochimica Acta*, 370, 137746.
- Serafin, J., Dziejarski, B., Junior, O. F. C., & Sreńscek-Nazzal, J. 2023. Design of highly microporous activated carbons based on walnut shell biomass for H₂ and CO₂ storage. *Carbon*, 201, 633-647.
- Sharma, S., Chand, P. 2023. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5, 100885.
- Shin, S., Jang, J., Yoon, S. H., & Mochida, I. (1997). A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*, 35(12), 1739-1743.
- Sinha, P., Kar, K.K. 2020. Characteristics of Supercapacitors. In: Kar, K. (eds) *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II*. Springer Series in Materials Science, vol 302. Springer, Cham.
- Śliwak, A., Díez, N., Miniach, E., & Gryglewicz, G. 2016. Nitrogen-containing chitosan-based carbon as an electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(6), 667-677.
- Snyder, J.F., Wong, E. L., Hubbard, C. W. 2009. Evaluation of Commercially Available Carbon Fibers, Fabrics, and Papers for Potential Use in Multifunctional Energy Storage Applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 156 A215.
- Subhani, K., Jin, X., Mahon, P. J., Lau, A. K. T., Salim, N. V. 2021. Graphene aerogel modified carbon fiber reinforced composite structural supercapacitors, *Composites Communications*, 24, 100663.
- Sun, J., Gargitter, V., Pei, S., Wang, T., Yan, Y., Advani, S. G., Wang, L., Chou, T. W. 2020. Mechanical and electrochemical performance of hybrid laminated structural composites with carbon fiber/ solid electrolyte supercapacitor interleaves. *Composites Science and Technology*, 196, 108234.
- Sun, P., Yi, H., Peng, T., Jing, Y., Wang, R., Wang, H., Wang, X. 2017. Ultrathin MnO₂ nanoflakes deposited on carbon nanotube networks for symmetrical supercapacitors with enhanced performance. *Journal of Power Sources*, 341, 27–35.

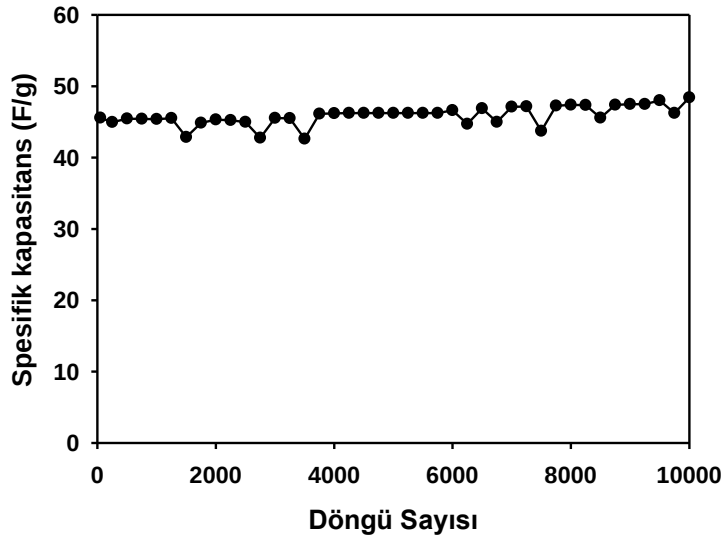
- Teymur, Y. A., Güzel, F., İnal, I. G. 2023. High surface area mesoporous carbon from black cumin (*Nigella sativa*) processing industry solid residues via single-stage K₂CO₃ assisted carbonization method: Production optimization, characterization and its some water pollutants removal and supercapacitor performance. *Diamond and Related Materials*, 135, 109815.
- Treeweranuwat, P., Boonyoung, P., Chareonpanich, M., Nueangnoraj, K. 2020. Role of Nitrogen on the Porosity, Surface, and Electrochemical Characteristics of Activated Carbon. *ACS Omega*, 5(4), 1911-1918.
- Verma, D., Goh, K. L. 2019. Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications. In *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives: Synthesis, Processing and Applications*, 219–243.
- Verma, K. D., Sinha, P., Banerjee, S., Kar, K. K., Ghorai, M. K. 2020. Characteristics of Separator Materials for Supercapacitors. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, 315-326. Springer International Publishing.
- Warrior, N. 2021. Manufacturing for structural applications of multifunctional composites webinar. University of Nottingham, Nottingham.
- Wei, L., Yushin, G. 2012. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy*, 1, 552-565.
- Wibawa, P. J., Nur, M., Asy'ari, M., Nur, H. 2020. SEM, XRD and FTIR analyses of both ultrasonic and heat generated activated carbon black microstructures. *Heliyon*, 6(3).
- Xu, Y., Lu, W., Xu, G., Chou, T.W. 2021. Structural supercapacitor composites: A review. *Composites Science and Technology*, 204, 108636.
- Yadav, S., Ghrrera, A. S., Rana, A., Devi, A. 2023. Evaluating the role of current collectors in supercapacitor electrodes with NiCo₂O₄ nanospheres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 178, 111347.
- Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87, 15–16, 3278–3285.
- Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M., Wei, F. 2010. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 48(13), 3825–3833.
- Zhai, Z., Zhang, L., Du, T., Ren, B., Xu, Y., Wang, S., Miao, J., Liu, Z. 2022. A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials & Design*, 221, 111017.
- Zhang, J., ve Zhao, X. S. 2012. On the Configuration of Supercapacitors for Maximizing Electrochemical Performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818-841.
- Zhao, Z., Sun, L., Li, Y., Feng, W. 2023. Polymer-derived carbon materials for energy storage devices: A mini review. *Carbon*, 210, 118066.
- Zhou, H., Su, Y., Zhang, J., Li, H., Zhou, L., Huang, H. 2023. A novel embedded all-solid-state composite structural supercapacitor based on activated carbon fiber

- electrode and carbon fiber reinforced polymer matrix. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140222.
- Zhou, Q., Yao, H. 2022. Recent development of carbon electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Energy Reports*, 8, 656–661.
- Zhou, Y., Qi, H., Yang, J., Bo, Z., Huang, F., Islam, M. S., Lu, X., Dai, L., Amal, R. 2021. Two-birds-one-stone: Multifunctional supercapacitors beyond traditional energy storage, *Energy Environmental Science*, 14(4), pp. 1854–1896.
- Zhu, M., Lan, J., Zhang, X., Sui, G., Yang, X. 2017. Porous carbon derived from *Ailanthus altissima* with unique honeycomb-like microstructure for high-performance supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 41(11), 4281–4285.
- Zong, S., Du, J., Chen, A., Gao, X., Otun, K. O., Liu, X., Jewell, L. L. 2022. N-doped crumpled carbon nanotubes as advanced electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 928, 167222.

EK 1 Aktif karbon örneklerinin uzun döngü kararlılık analizleri



BP/ZnCl₂ 1:1.5 örneği ile hazırlanan elektrotun 10000 döngü sonrası kapasitans kararlılığı



BP/K₂CO₃ 1:1 örneği ile hazırlanan elektrotun 10000 döngü sonrası kapasitans kararlılığı