



Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid

İ. Işıl Gürten İnal^{ID}, Yavuz Gökçe^{ID}, Emine Yağmur^{ID}, Zeki Aktaş^{ID}

Department of Chemical Engineering, Ankara University, Ankara, 06100, Turkey

Highlights:

- Physical and chemical characterisation of the activated carbons modified with HNO₃
- Use of modified samples as electrode material for supercapacitor
- Better electrochemical performance at lowest HNO₃ concentration

Keywords:

- Waste tea
- Activated carbon
- Surface modification
- Supercapacitor
- Electrochemical performance

Article Info:

Research Article
Received: 22.05.2018
Accepted: 01.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.425990

Correspondence:

Author: Yavuz Gökçe
e-mail:
ygokce@eng.ankara.edu.tr
phone: +90 312 203 3430

Graphical/Tabular Abstract

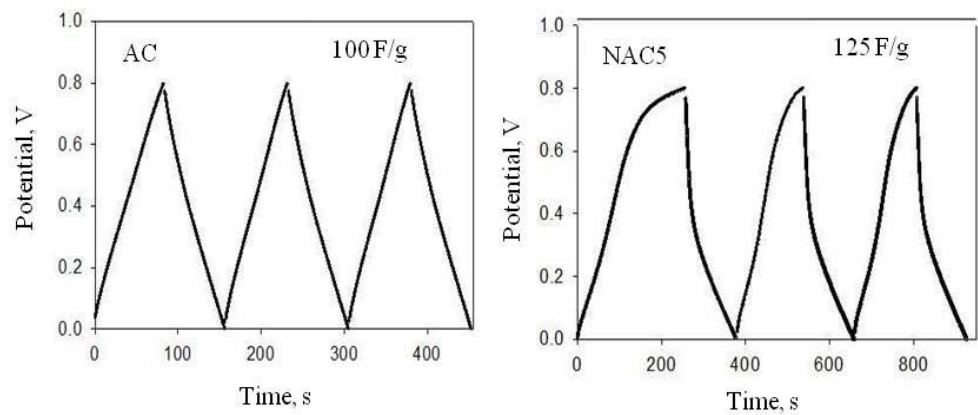


Figure A. GCD curves of the electrodes developed from AC and NAC5 samples

Purpose: The aim of this study is to modify the surface characteristics of the activated carbon samples derived from waste tea using HNO₃ and to investigate the effects of surface modification on the electrochemical performance of the samples.

Theory and Methods:

Waste tea samples obtained from a tea factory were used as the precursor for the production of activated carbon samples. Carbonisation and activation processes were the main steps of the production. H₃PO₄ was used as the activating agent at a mass ratio of 1:2 (waste tea:H₃PO₄). Activation temperature was 450 °C. Surface modification of the activated carbon samples was conducted by using different concentrations of HNO₃. BET and pore size distribution analysis were performed for the characterization of the textural properties of the activated carbon samples. Surface chemical properties were determined with FTIR and Boehm Titration analysis. Electrochemical performances were tested by CV, GCD and EIS analysis.

Results:

Activated carbon samples were successfully produced from waste tea samples. The surface area of the samples was 1417 m²/g. The surface area of the samples decreased from 1060 m²/g to 524 m²/g with increasing HNO₃ concentration. The modified samples lost approximately 90 % of their mesopore structures. However, more oxygen containing functional groups such as carboxylic, lactonic and phenolic groups were detected after surface modification. As a result of the introduction of a certain amount of oxygenated group, the performance of supercapacitors increased by 25 %. However, the formation of more groups on the surface caused the performance to decrease dramatically (from 100 F/g to 7 F/g).

Conclusion:

It can be concluded that the concentration of the HNO₃ had a major role on the textural properties of activated carbon. The acidic or basic surface characteristics of the activated carbon samples can be easily adjusted by the HNO₃ concentration. The more oxygenated groups are formed on the surface, the more the electrodes lose their EDLC properties and start to exhibit a pseudocapacitive effect. The quinonic and phenolic groups are the most effective surface groups. The results also showed that the porous structure is another major property that affects the electrochemical performance.



Nitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun süperkapasitör performansının incelenmesi

İ. Işıl Gürten İnal^{ID}, Yavuz Gökçe*^{ID}, Emine Yağmur^{ID}, Zeki Aktaş^{ID}

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- HNO₃ ile modifiye edilmiş aktif karbonların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu
- Modifiye edilmiş örneklerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımı
- En düşük HNO₃ derişiminde en iyi elektrokimyasal performans

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 22.05.2018

Kabul: 01.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.425990

Anahtar Kelimeler:

Çay atığı, aktif karbon, yüzey modifikasyonu, süperkapasitör, elektrokimyasal performans

ÖZET

Bu çalışmada çay fabrikası atığından H₃PO₄ aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiş, üretilen örnekler farklı derişimlerde (v/v, %3,33, %10, %20 ve %40) HNO₃ kullanılarak asidik yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmıştır. Örneklerin süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği, sulu asidik elektrolit (1 M H₂SO₄) ortamında test edilmiştir. İşlem görmemiş ve modifiye aktif karbon örneklerinin yüzey karakterizasyonu çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle gerçekleştirilmiş, yüzey oksijenli grupların tipi ve miktarının elektrokimyasal performans üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, modifikasyonda kullanılan asit derişiminin aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliğini önemli oranda etkilediği belirlenmiştir. Asit derişimi %3,33'ün üzerine çıktığında yüzey alanında büyük düşüş gözlenmiştir. Asit derişiminin artmasıyla yüzeydeki oksijenli grupların derişiminde artış gözlenirken, fonksiyonel grup tipi farklılık göstermektedir. %3,33 HNO₃ ile modifiye edilen örnekten hazırlanan elektrot, işlem görmemiş aktif karbondan hazırlanan elektrota göre daha iyi performans sergilemiş, asit derişimi arttıkça elektrot performansında elektrot iç direncindeki artışa bağlı olarak önemli ölçüde düşüş gözlenmiştir.

Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid

H I G H L I G H T S

- Physical and chemical characterisation of the activated carbons modified with HNO₃
- Use of modified samples as electrode material for supercapacitor
- Better electrochemical performance at lowest HNO₃ concentration

Article Info

Research Article

Received: 22.05.2018

Accepted: 01.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.425990

Keywords:

Waste tea, activated carbon, surface modification, supercapacitor, electrochemical performance

ABSTRACT

In this study, activated carbon was produced from waste tea by H₃PO₄ activation. Acidic surface modification process was applied to the produced samples at different concentrations (v/v, 3.33 %, 10 %, 20 % and 40 %) using HNO₃. The samples were tested as supercapacitor electrode material using aqueous acidic electrolyte (1 M H₂SO₄). The surface characterization of the untreated and modified activated carbon samples was carried out by various chemical and physical methods and the effect of the type and amount of surface oxygenated groups on the electrochemical performance was investigated. As a result, it has been determined that the acid concentration used in the modification process significantly affects the surface area and porosity of the carbon sample. The specific surface area of the modified samples dramatically decreased when the acid concentration exceeded 3.33 %. The concentration of oxygenated groups on the surface increases, while the type of functional group differs. The electrode prepared from the sample modified with 3.33 % of HNO₃ exhibited better performance than the electrode prepared from the untreated activated carbon. As the acid concentration increased, the performance of the electrodes decreased significantly due to the increase in internal resistance of the electrodes.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: igurten@eng.ankara.edu.tr, ygokce@eng.ankara.edu.tr, zaktas@eng.ankara.edu.tr, yagmur@eng.ankara.edu.tr / Tel: +90 312 203 3430

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Aktif karbon yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmine sahip bir malzeme olup karbon temelli fosil kaynaklar [1] veya hindistan cevizi kabuğu [2], çay atığı [3], bambu [4] vb. çeşitli biyokütlelerden üretilebilmektedir. Aktif karbonun yüzey özellikleri kullanılan hammaddenin türüne ve üretim aşamasında uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine göre değişiklik göstermektedir. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler aktif karbonların sağlık, maden, otomotiv, şeker, elektronik, enerji vb. birçok sektörde sıkça kullanımına olanak sağlamaktadır. Kullanım yeri ve alanına göre granül [5], toz [6], fiber [7] ve kumaş [8] formunda üretilmiş aktif karbonlar üretilebilmektedir.

Üretim maliyetinin yüksek olması son yıllarda özellikle atık biyokütlelerden aktif karbon üretimine olan ilgiyi arttırmıştır. Hammaddenin türüne bağlı olarak başta kimyasal özellikler (asidik/bazik karakter) olmak üzere yüzey özellikleri değişebilmektedir [9]. Aktif karbonların yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, gözenek yapısı ve yüzey kimyası (yüzey fonksiyonel grupları) hedeflenen kullanım alanına göre çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilmektedir [10]. Aktif karbon yüzeyi, hammaddenin doğası gereği asidik ve bazik fonksiyonel grupları içerdiğinden amfoterik özelliktedir [11]. Amfoterik yapı aktif karbona çeşitli avantaj ve dezavantajlar sağladığı için kullanım alanına yönelik olarak yüzey modifikasyonu işlemlerinin gerçekleştirilmesi gerekli olabilmektedir.

Bir elektronik çift tabaka kapasitör (EDLC, Electrochemical double layer capacitor) için elektrot malzemesi olarak en çok tercih edilenler karbon temelli malzemelerdir. Bunun nedeni; karbon içerikli malzemelerin kolay ulaşılabilirlikleri, ısıl kararlılıkları, fiziksel/kimyasal yapıları ve gelişmiş elektriksel iletkenlikleri gibi özellikleridir. Karbon temelli malzemeler arasında aktif karbonlar, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi yapısal ve düşük maliyet gibi ekonomik avantajlarından dolayı en çok kullanılan malzemelerdir. Yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi, elektrolit iyonlarının gözenek içine rahatça girebilmeleri ve aktif konumlar ile kolay etkileşimleri açısından oldukça önemli olup elektrot performansını doğrudan etkilemektedir. Ayrıca yüzey kimyasal özellikleri de elektrokimyasal performans ile ilişkilidir. Literatürde çay atığı [12], karides kabuğu [13], pamuk sapı [14], kimyon bitkisi atığı [15] gibi farklı kaynaklardan elde edilen karbon temelli maddelerin elektrot malzemesi olarak kullanımı üzerine fazla sayıda araştırma. Karbon malzemelerin enerji depolama uygulamalarında kullanımında, yüzey alanı ve direnç/iletkenlik özellikleri elektrokimyasal performanslarına etki eden en önemli iki karakteristiktir [16]. Elektrokimyasal performansı etkileyen bu parametreler, aktif karbon üretiminde yer alan karbonizasyon ve aktivasyon adımları ile kontrol edilebilmektedir [17]. EDLC, yük depolama mekanizmaları açısından iki gruba ayrılırlar; elektriksel çift tabaka kapasitörler ve psödokapasitörler. EDLC'lerde yük depolama basitçe zıt yüklerin yüzeyde fiziksel olarak

hareketi prensibine dayanır ve tamamen tersinirdir. Psödokapasitörler de ise yükün elektrotlar ve elektrolit arasında taşınımı ile gerçekleşir. Taşınan yük, elektrot yüzeyinde ve yüzeye yakın yerlerde adsorpsiyonla ve Faradaik redoks tepkimeleri ile aktarılır. Aktif karbon üretimi sırasında uygulanan çeşitli modifikasyon işlemleri ürünün gözenek yapısını ve yüzey fonksiyonel grup türünü/miktarını değiştirmektedir. Yüzey fonksiyonel grup çeşitliliğindeki değişim, yüzeyin asidik/bazik karakterine etki edip yük depolama sırasında çeşitli elektrokimyasal tepkimelere (redoks tepkimeleri) yol açmaktadır. Psödokapasitörün yük depolamaları sırasında hem fiziksel hem de kimyasal mekanizmalar söz konusu olduğundan, EDLC'lere göre daha yüksek performans sergileyebilirler. Ancak döngüsel kararlılıkları daha düşüktür [18]. Karbon malzemelerin yüzey grupları arasında oksijen içerikli yapıların elektrokimyasal performans olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Aktif karbon yapısına oksijenin eklenmesi birçok farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Modifikasyon yöntemi ve oksitleyici madde türüne bağlı olarak oksijenli grupların türü ve miktarı değişiklik gösterebilmektedir. Oksijen içerikli gruplardaki değişim gözenek boyut dağılımı, ıslanabilirlik ve iletkenlik özelliklerini doğrudan etkilese de elektrokimyasal performans etkisinin her zaman olumlu olduğu söylenemez. Farklı oksijenli grup türlerinin kapasitansa olan etkilerinin değişiklik gösterdiği bilinmektedir [19]. Ayrıca oksijenli grup içeriğindeki artış belirli bir seviyeden sonra direncin artmasına ve gözenekliliğin azalmasına neden olabilmektedir [20].

Bu çalışmada, çay atığından H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbona asidik yüzey modifikasyonu uygulanmış ve ürünün yüzey özelliklerinin süperkapasitör performansına etkisi araştırılmıştır. Oksidasyon aracı olarak HNO_3 kullanılmış, farklı derişimlerdeki oksitleyicinin yüzey oksijen içeriğine etkisi ve elektrotun kapasitif performansındaki değişim incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Aktif Karbon Örneklerinin Üretimi (Production of Activated Carbon Samples)

Aktif karbon örnekleri grubumuz tarafından geliştirilen yöntem esas alınarak Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki bir çay fabrikasından sağlanan çay atıkları kullanılarak üretilmiştir [21]. Hammadde olarak kullanılan çay atığı örneklerinin parçacık büyüklükleri bir değirmen (IKA M20 Universal Mill) yardımıyla küçültülmüştür. Öğütme işlemi ardından hammadde 500 μm gözenek çaplı elek ile elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Çay atığı kütlece 1:2 oranında H_3PO_4 (%85, Merck) ile karıştırılıp ev tipi mikrodalga fırında (Vestel MDG-620, 900 W, 2,45 GHz) 30 s süre ile mikrodalga ışınları ile etkileştirilmiştir. Mikrodalga fırında ön aktivasyon işlemi uygulanan hammadde, sıcaklık kontrollü sabit bir tüp fırında (Nabertherm RSR 120/500/11) karbonize/aktive edilmiştir. Karbonizasyon/aktivasyon işlemi için, sistem N_2 atmosferinde (0,05 L/min) ortam

sıcaklığından 10 °C/min ısıtma hızıyla 450 °C sıcaklığa getirilmiş ve bu sıcaklıkta 1 h bekletilmiştir. İşlem sonucu üretilen aktif karbon örnekleri bir havanda hafifçe ezilerek ısıtılmış damıtık su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemine nötral pH değerine ulaşana kadar devam edilmiştir. Yıkama sonrası, örnekler 105°C sıcaklıktaki bir etüvde 12 h kurutulmuş ve daha sonra yüksek hızlı (20000 rpm) değirmende 4 dakika boyunca 30 saniyelik periyotlar halinde (30 s öğütme + 30 s bekleme) öğütülmüştür. Aktif karbon örneklerine uygulanan öğütme işlemi, yıkama sonrasında parçacık boyutunu küçültmek ve suya geçmeden gözeneklerde hapsolmuş fosforik asidi açığa çıkarmak amacıyla yapılmıştır. Öğütülen örnekler damıtık su içerisinde pH nötral olana kadar yeniden yıkanarak (ikinci yıkama) 105°C'deki bir etüvde 12 h kurutulmuştur. Üretilen örnekler AC şeklinde simgelenmiştir.

2.2. Nitrik Asit Modifikasyonu (Nitric Acid Modification)

AC örneklerinin yüzeylerinin oksijen içerikli fonksiyonel gruplar bakımından zenginleşmesi amacıyla farklı derişimlerde nitrik asit çözeltileri kullanılmıştır. Bu yöntemde; içerisinde hacimce %3,33, %10, %20 ve %40 HNO₃ bulduran 150 ml'lik HNO₃ çözeltilerine 1 g AC eklenmiş ve geri soğutucu yardımıyla 90°C'de 2 h karıştırılmıştır. Bu uygulama sürecinde kahverengi gaz oluşumu gözlenmiştir. Kullanılan asidin derişimine bağlı olarak açığa çıkan gazın miktarı da değişiklik göstermiş, asit miktarı artmasıyla gaz miktarı da artmıştır. Ortamdaki aşırı asidin uzaklaştırılması için katı örnek nötral pH değerine kadar yıkanmış ve 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Modifikasyon sonucu elde edilen örnekler sırasıyla, NAC5, NAC15, NAC30 ve NAC60 şeklinde gösterilmiştir.

2.3. Süperkapasitör Elektrotlarının Hazırlanması (Preparation of Supercapacitor Electrodes)

Süperkapasitör elektrotlarını hazırlamak amacıyla ağırlıkça %85 aktif karbon, %5 polimerik bağlayıcı (Polivinilidin florür) ve %10 iletkenlik arttırıcı (karbon siyahı) kullanılmıştır. Bağlayıcı malzeme, N-metil-2-pirolidon kullanılarak çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiliye, aktif karbon ve karbon siyahı eklenerek elektrot malzemesi karışımı elde edilmiştir. Karışım, 1 cm x 1 cm boyutunda, yüzeyi pürüzlendirilmiş paslanmaz çelik plakalar üzerine kaplanmıştır. Paslanmaz çelik plakaların yüzey pürüzlendirme işlemi, derişik HCl ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotlardaki çözücünün uzaklaştırılması amacıyla, hazırlanan elektrotlar 24 h süreyle 75 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Elektrolit olarak, 1 M H₂SO₄ sulu çözeltisi kullanılmıştır. Kurutulan elektrotlar, elektrolit çözeltisine daldırılarak tamamen ıslanmaları sağlanmıştır. Elektrotların birbirleriyle doğrudan temasını engellemek amacıyla aralarına elektrolit ile ıslatılmış selüloz temelli ince kağıt ayırıcı (seperatör) yerleştirilmiştir. Her bir süperkapasitör hücresi, iki adet eş elektrot içermektedir (simetrik hücre). Hazırlanan hücre laboratuvar filmi ile sarılarak hava/nem alması engellenmiş ve elektrokimyasal analizler için hazır hale getirilmiştir.

2.4. Karakterizasyon (Characterisation)

2.4.1. Aktif karbonların karakterizasyonu (Characterisation of Activated Carbons)

Modifiye edilen aktif karbon örneklerinin verimi modifikasyon sonucu üretilen kuru örnek kütlesi üzerinden Eş. 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% Verim = \frac{NAC_i}{AC} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte yer alan NAC_i terimi modifikasyon sonucu üretilen kuru örnek miktarını, i modifikasyonda kullanılan HNO₃ hacmini, AC ise modifikasyonda kullanılan toplam kuru aktif karbon miktarını göstermektedir.

Üretilen örneklerin elementel bileşimi LECO CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. Analiz öncesinde örnekler 24 h boyunca 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Örneklerin BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı (NLDFT yöntemi ile) gibi yapısal özellikleri Quantachrome Nova 2200 ile belirlenmiştir. Analizörde kullanılan azot gazının saflığı %99,999'dur.

Modifikasyon sonucu yüzey kimyasındaki değişimin incelenmesi, Boehm Titrasyonu ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (Fourier Transform Infrared, FTIR, Shimadzu FTIR-8040) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Boehm Titrasyonu örneklerin asidik ve bazik yüzey grupları hakkında fikir vermektedir [22]. Modifikasyon işleminin yüzey gruplarına etkisini belirlemek üzere 0,1 g aktif karbon örneklerini içeren kapalı erlenlere 50 ml hacimde 0,05 M HCl, 0,05 M NaOH, 0,05 M Na₂CO₃ ve 0,05 M NaHCO₃ çözeltileri eklenir ve 150 rpm'de 24 h boyunca çalkalanır. İşlem sonrasında her bir erlendenden 0,45 µm'lik filtreler yardımıyla 10 ml örnek alınıp fenol ftalein yardımıyla titrasyon yapılır. HCl içeren örnekler NaOH ile, NaOH, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ içeren örnekler ise HCl ile titre edilir. Boehm Titrasyonu'nda HCl'nin tüm bazik grupları nötralize ettiği varsayılır. Diğer yandan asidik gruplar için NaHCO₃'ün aktif karbon yüzeyindeki karboksilik grupları, Na₂CO₃'ün yüzey karboksilik ve laktonik gruplarını, NaOH'in ise bu gruplar ile birlikte fenolik grupları da nötralize ettiği varsayılır. FTIR analizleri ise 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında aktif karbon:KBr (kütlece 1:300 oranda) pelletleri kullanılarak yapılmıştır.

2.4.2. Elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu (Electrochemical characterisation of the electrodes)

Çay atığından üretilen ve farklı derişimlerde HNO₃ kullanılarak modifiye edilen aktif karbon örneklerinden hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu için, döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) test teknikleri kullanılmıştır. Bütün testler, iki elektrot konfigürasyonu kullanılarak Gamry 3000 potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

CV analizi, 0 – 0,8 V aralığında ve 10, 50, 100, 150 mV/s olmak üzere dört farklı tarama hızında, EIS analizi, 10^4 – 0,01 Hz frekans aralığında (genlik: 5 mV rms) ve GCD analizi ise 0 – 0,8 V aralığında, 1,5 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Elektrotların spesifik kapasitans değerleri GCD analiz verileri kullanılarak, Eş. 2 yardımıyla hesaplanmıştır. Burada; C_{spec} (F/g), spesifik kapasitans, $i(A)$ sabit akım yoğunluğu, Δt (s) deşarj süresi, ΔV (V) deşarj sırasındaki potansiyel değişimi ve m (g) tek bir elektrot yüzeyindeki aktif madde miktarıdır.

$$C_{spec} = \frac{2i\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu (Characterisation of Activated Carbon Samples)

3.1.1. Verim (Yield)

Modifikasyonda kullanılan kuru haldeki aktif karbon ve modifiye edilmiş örnek miktarları ile modifiye ürün verimleri Tablo 1’de sunulmuştur. Sonuçlar modifikasyonda kullanılan asit derişiminin artması ile elde edilen ürün miktarı ve ürün veriminin de arttığını göstermektedir. Ürün miktarının artmasının, aktif karbon örneklerinin HNO₃ ile etkileşimleri sonucu yüzeyde oluşan yeni fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 1. Modifikasyon için kullanılan aktif karbon miktarları ve ürün verimleri

(The amounts of activated carbons used for the modification and the product yields)

Örnek Kodu	Kullanılan aktif karbon, g	Modifiye örnek, g	Verim, %
NAC5	1,0003	1,0535	105,32
NAC15	1,0005	1,0652	106,47
NAC30	1,0000	1,1303	113,03
NAC60	1,0002	1,1323	113,21

3.1.2. Elementel ve kül analizleri (Ultimate and ash analysis)

HNO₃ ile etkileştirilmemiş ve HNO₃ ile modifiye edilmiş aktif karbon örneklerinin elementel bileşimleri ve kül analizleri kuru-külsüz temel üzerinden Tablo 2’de verilmiştir. HNO₃ modifikasyonunun aktif karbon elementel bileşimindeki en büyük etkisinin karbon ve oksijen içeriği üzerine olduğu açıkça görülmektedir. Oksijen içeriğindeki

artışa bağlı olarak örneklerin karbon içeriğinde azalma gözlenmiştir.

Modifikasyon sonucu hidrojen içeriğindeki azalma oldukça düşük seviyededir. Oksijen içeriğindeki artışa paralel olarak örneklerin azot içeriklerinde de yükselme olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, HNO₃ modifikasyonu ile yapıya oksijen ve azot içerikli yüzey fonksiyonel grupların eklendiğine işaret etmektedir. Kül içeriğindeki azalmanın HNO₃’ün derişimine bağlı olarak bazı inorganik maddelerin çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber aktivasyon sonucu organik kütledeki artışın da kül içeriğinde azalmaya neden olabileceği ileri sürülebilir.

3.1.3. BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri (BET surface area and pore size distribution analysis)

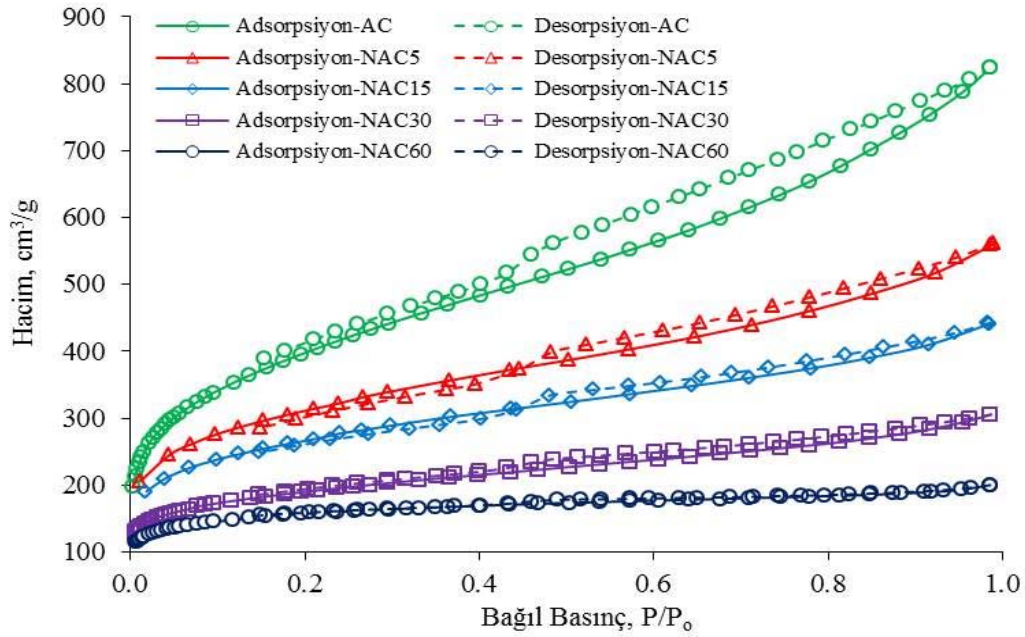
İşlem görmemiş ve yüzey modifikasyonu yapılmış örneklerin BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon verileri ile belirlenmiştir. Şekil 1’de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Şekil 2’de örnekler için gözenek boyut dağılımları ve Tablo 3’de BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sunulmuştur. Şekil 1’den örneklerin adsorpladığı N₂ hacmi değerlerinde oldukça farklılıklar olduğu, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin ise birbiri ile çakışmadığı görülmektedir. İzotermelerde çakışma olmaması mezogözenekli katılarda görülen kapiler kondenzasyona bağlı olarak gelişen histerisisten kaynaklanmaktadır. Oluşan histeris, örneklerde mezogözenek yapının baskın olduğunu göstermektedir. Asit derişiminin artması sonucu histeris oluşumu ortadan kaybolmaya başlamıştır. NAC60 örnekleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin neredeyse aynı yolu izlediği yani mezogözenek yapısının oldukça azaldığı söylenebilir.

Şekil 2’den açıkça gözlemlendiği gibi kullanılan asit miktarının artması sonucu toplam gözenek hacmi büyük oranda azalmaktadır. Tablo 3’teki veriler incelendiğinde asit derişimindeki artışın BET yüzey alanı ve gözenek hacmi üzerine etkisi daha net anlaşılmaktadır. Yüzey alanındaki azalma, asidin aktif karbon gözeneklerini kısmen veya tamamen etkilediğini açıkça göstermektedir. Bu etki; gözenek duvarlarına asit moleküllerinin bağlanması sonucu, özellikle mevcut mikrogözeneklerin gözenek açıklığına bağlı olarak, tamamen kapanmasına/tıkanmasına ve mezogözeneklerin küçülerek mikrogözeneklere dönüşmesine neden olabilir. HNO₃ molekülleri aktif karbonun aromatik yapısı veya yüzeye bağlı fonksiyonel gruplar ile tepkimeye girmektedir. Özellikle aromatik yapı

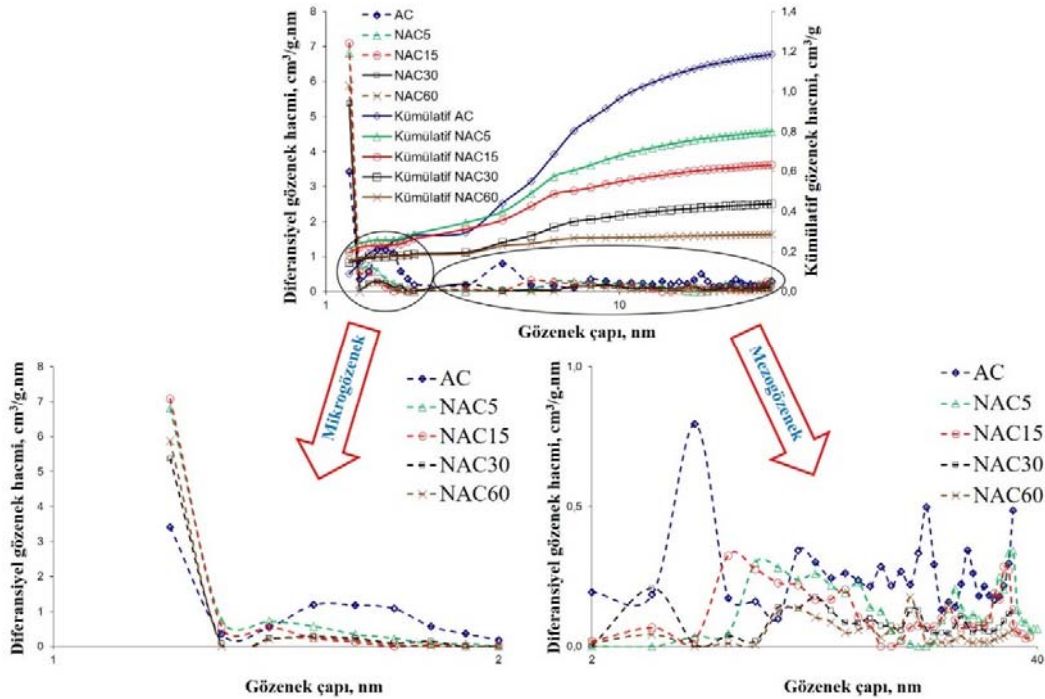
Tablo 2. Aktif karbon örneklerine ait elementel analiz sonuçları (Elemental analysis results of activated carbon samples)

Örnek	% C	% H	% N	% S	% O*	% Kül
AC	84,97	2,68	1,11	-	11,24	4,37
NAC5	76,45	2,55	3,14	-	17,86	4,11
NAC15	74,30	2,46	3,16	-	20,08	3,51
NAC30	69,14	2,27	3,20	-	25,39	3,03
NAC60	66,97	2,14	3,23	-	27,66	Tespit edilemedi.

* yüzde (%) farktan hesaplanmıştır.



Şekil 1. Aktif karbon örneklerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (N₂ adsorption-desorption isotherms of activated carbon samples)



Şekil 2. Aktif karbon örneklerine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları (Cumulative pore volumes and pore size distributions of activated carbon samples)

ile gerçekleşen tepkimelerin gözenek duvarlarını etkilediği düşünülmektedir. Örnekler için mikro- ve mezogözenek hacim değerleri asit derişiminin gözeneklilik üzerinde büyük etkisi olduğunu kanıtlamaktadır. Örneklerin özellikle mezogözenek hacimlerinde büyük bir azalma olduğu açıkça görülmektedir. Gözenek hacminde gözlenen önemli

ölçüdeki azalmanın yüzey alanındaki düşüşün nedenlerinden birisi olduğu söylenebilir. NAC30 örnekleri için mikro- ve mezogözenek hacimleri birbirine giderek yaklaşmış, NAC60 örnekleri için mikrogözenek hacmi daha baskın bir hal almıştır. Modifikasyon süresince mezogözenek hacmi %75,17 değerinden %33,44'lük bir değere düşmüştür. İşlem

görmemiş örneğe göre NAC60 örneğinin BET yüzey alanı %63,02 oranında azalırken toplam gözenek hacmi değerindeki azalma %75,94'dür. Bu da açıkça modifikasyonun girilebilir aktif gözenek yüzeylerinde, çok etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

3.1.4. Boehm Titrasyonu (Boehm Titration)

Örneklerin yüzey kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek adına gerçekleştirilen Boehm Titrasyonu'na ait sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Toplam asidik ve bazik grup miktarları değerlendirildiğinde modifikasyon için kullanılan asit derişimindeki artışın yüzey asidik grup oluşumuna olumlu etki yaptığı ve bazik grupların yüzeyden uzaklaşmasına neden olduğu söylenebilir. İşlem görmemiş örnekte (AC) asidik grupların bazik gruplara oranı 0,919 iken NAC60'da bu oran 7,923 değerine yükselmiş ve toplam asidik grup miktarı 8 kattan fazla artış göstermiştir. Sonuçlar BET yüzey alanı ve gözenek hacmi açısından ele alındığında ise yüzeyde oluşan asidik fonksiyonel grupların her iki özelliğe de azalma yönünde etki yaptığı anlaşılmaktadır. Boehm Titrasyonu ile yalnızca üç asidik grup hakkında fikir elde edilebilmesine rağmen, yüzey üzerinde oluşan grupların mevcut gözenek çaplarının azalmasında (veya tıkanmasında) önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Bunun nedeni, yüzeyde oluşan karboksilik, laktonik ve hidroksilik grup yapılarının hacimlerinden dolayı gözenek hacminin aynı miktarda azalmasıdır. Fenolik gruplardan kaynaklanan hacim azalmasının -OH grubunun bağ uzunluğundan dolayı diğerlerine göre daha düşük olduğu söylenebilir. Oluşan asidik grup miktarları incelendiğinde HNO₃ modifikasyonunun en çok karboksilik grup oluşumuna neden olduğu söylenebilir. Karboksilik, laktonik ve fenolik gruplarında AC örneğine göre NAC60 örneğinde sırasıyla; 28,12, 7,51 ve 2,47 kat artış olduğu tespit edilmiştir. AC ve NAC60 örneklerinin BET yüzey alanları dikkate alındığında birim yüzey alanındaki karboksilik grup miktarları sırasıyla; 4,77x10⁻⁵ mmol/m² ve 1,34x10⁻³ mmol/m²'dir. Diğer bir deyişle, en yüksek asit derişimi ile modifikasyondan sonra

birim yüzey alanındaki karboksilik asit grubu yoğunluğu 28,12 kat artmıştır.

3.1.5. FTIR analizleri (FTIR analyses)

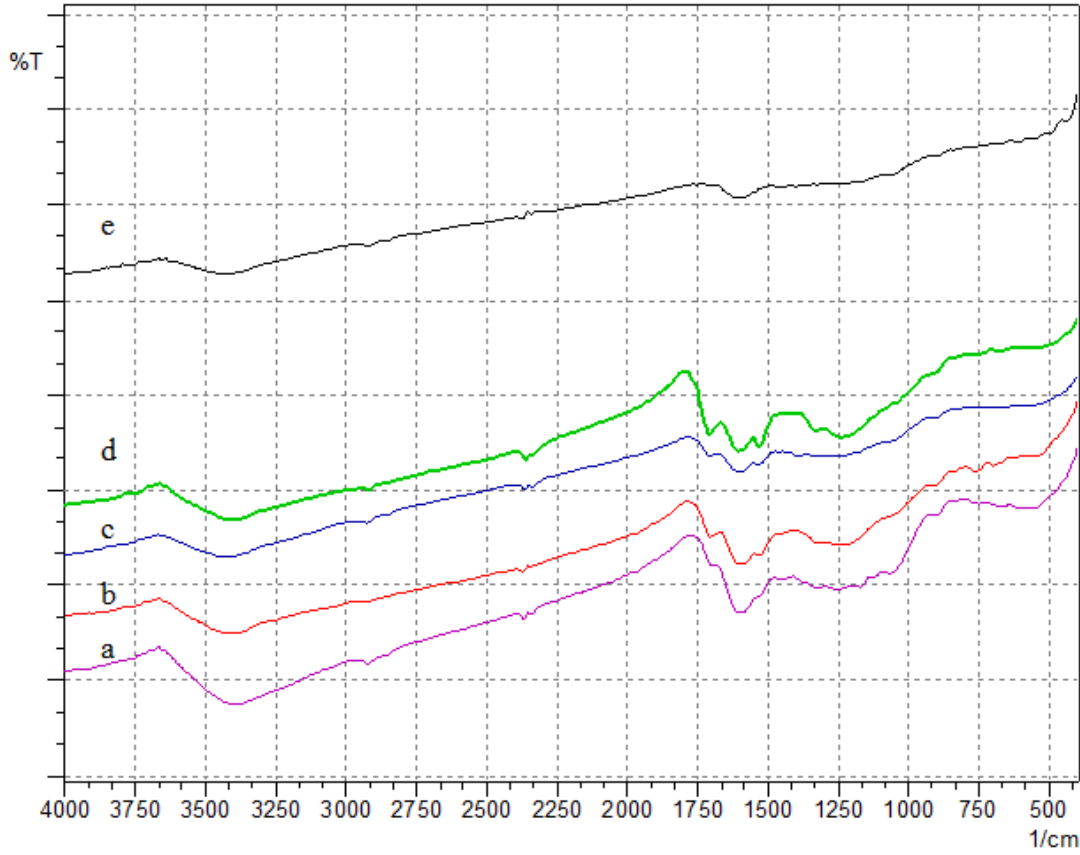
İşlem görmemiş ve yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş örneklerle ait FTIR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde HNO₃ modifikasyonu sonrası yüzey fonksiyonel gruplardaki değişimin genellikle oksijen içerikli yüzey gruplarında meydana geldiği belirlenmiştir. 3300-3600 cm⁻¹ dalgaboyu aralığındaki geniş absorpsiyon bandı hidroksil gruplarına karşılık gelmektedir. Hidroksil gruplarının aktif karbon yapısında bulunan fenolik gruplar, alkoller ve absorbe sudan kaynaklandığı düşünülmektedir [23]. Artan asit derişimine bağlı olarak absorpsiyon bandında gözlenen artış aktif karbon yapısının hidroksil grupları bakımından zenginleştiğini göstermektedir. Bu sonuç Boehm Titrasyonu sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Modifikasyon sonucu aktif karbon örnekleri (Şekil 3a, b, c, d) için 1500-1750 cm⁻¹ dalgaboyu aralığında üç absorpsiyon bandı (1713 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹ ve 1528 cm⁻¹) gözlenmiş, asit derişiminin artması ile bu bantlarda yer alan fonksiyonel gruplara ait pikler daha belirginleşmiştir. 1713 cm⁻¹'de gözlenen pik karboksilik ve laktonik gruplara ait C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pikin şiddeti işlem görmemiş örnek (AC) için çok azdır (Şekil 3e). Bu nedenle HNO₃ modifikasyonu sonucu aktif karbon yapısında karboksilik ve laktonik grup miktarlarında artış olduğu söylenebilir. Boehm Titrasyonu ile ulaşılan karboksilik ve laktonik grup miktarları bu düşüncüyü desteklemektedir. Tüm örnekler için 1605 cm⁻¹ civarında gözlenen bant aromatik yapılarıdaki C=C gerilme titreşimlerinin ve konjüge karbonillerin (kinon grupları) birleşmiş pikine dayandırılmaktadır [21]. Bu absorpsiyon bandının NAC5'e ait spektrumda en şiddetli olduğu gözlenmiştir. Oksidasyon işleminin aromatik yapıyı arttırmadığı da göz önünde bulundurulursa NAC5 örneğinin en yüksek oranda kinon içeriğine sahip olduğu söylenebilir. Diğer tüm örneklerde 1528 cm⁻¹ dalga sayısında görülmesine rağmen AC için

Tablo 3. Aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri (BET surface area and pore volume values of activated carbon samples)

Örnek	BET yüzey alanı, m ² /g	V _{mikro} , cm ³ /g	V _{mezo} , cm ³ /g	V _{toplam} , cm ³ /g	% V _{mikro}	% V _{mezo}
AC	1417	0,2946	0,8920	1,1866	24,83	75,17
NAC5	1060	0,2874	0,5211	0,8085	35,55	64,45
NAC15	901	0,2634	0,3734	0,6368	41,36	58,64
NAC30	644	0,1955	0,2425	0,4380	44,63	55,37
NAC60	524	0,1900	0,0955	0,2855	66,56	33,44

Tablo 4. Aktif karbon örneklerine ait Boehm Titrasyonu sonuçları (Boehm Titration results of activated carbon samples)

Örnek	Asidik Gruplar, mmol/g aktif karbon				Bazik Gruplar, mmol/g aktif karbon	Asidik/Bazik
	Karboksilik	Laktonik	Fenolik	Toplam		
AC	0,025	0,099	0,249	0,373	0,406	0,919
NAC5	0,057	0,192	0,263	0,512	0,388	1,320
NAC15	0,190	0,225	0,280	0,695	0,331	2,100
NAC30	0,275	0,276	0,299	0,850	0,306	2,778
NAC60	0,703	0,743	0,614	2,060	0,260	7,923



Şekil 3. Aktif karbon örneklerine ait FTIR spektrumları a) NAC5 b) NAC15 c) NAC30 d) NAC60 ve e) AC.
(FTIR spectra of the activated carbon samples)

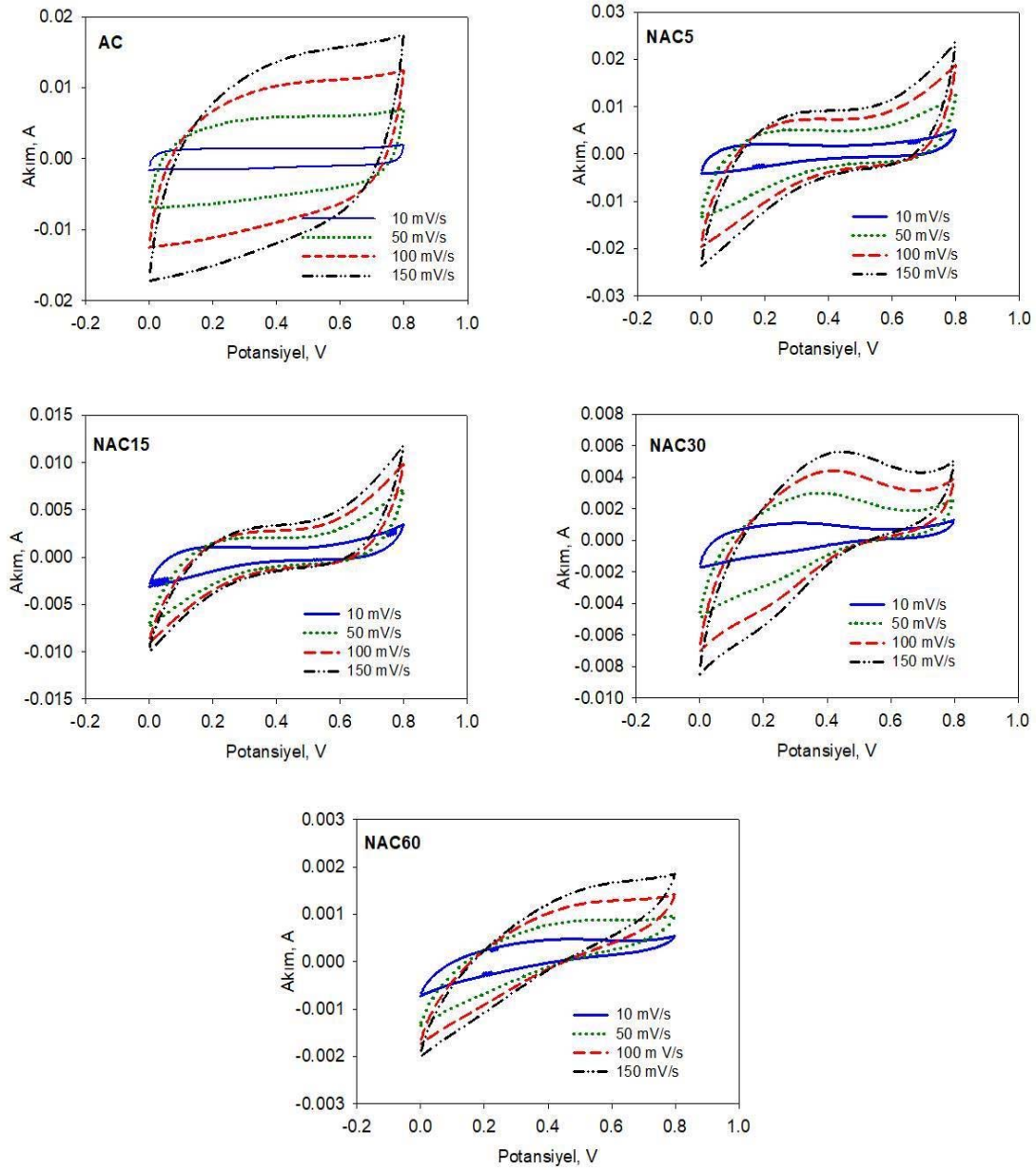
görülme yeni pik, yapıda asimetrik NO_2 gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Şekil 3d'de NAC60 örneği için 1335 cm^{-1} 'de diğer örneklere göre daha belirgin olarak yer alan pik simetrik NO_2 gruplarının da yüzeyde yer almaya başladığına işaret etmektedir. Spektrumlar üzerinden NAC60 örneğinin en yüksek azot içeriğine sahip olduğu söylenebilir. Böylelikle, HNO_3 modifikasyonunun aktif karbon yapısında oksijen içerikli grupların yanı sıra azot içerikli grupların oluşumunu da desteklediği sonucuna ulaşılmıştır.

3.1.6. Elektrokimyasal karakterizasyon (Electrochemical characterisation)

Farklı derişimlerde HNO_3 ile modifiye edilen örnekler ile hazırlanan elektrotların CV, GCD ve impedans eğrileri sırasıyla Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Modifiye örneklerin CV eğrileri, işlem görmeyen örneğinkinin aksine dikdörtgensel davranış sergilememektedir (Şekil 4). Bunun nedeni, modifikasyon sonucu yüzeyde oluşturulan yeni grupların redoks tepkimeleri sonucu yük depolama mekanizmasına katılımlarıdır. EDLC'lerde elektriksel yükün depolanması tamamı ile tersinir bir mekanizma üzerinden gerçekleşir ve mekanizmanın temelini yüklerin fiziksel olarak yer değiştirmesi oluşturur. Ancak, yüzeyde oluşturulan yeni fonksiyonel gruplar nedeniyle aktif konumlarda gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerle

yalancı (pseudo) faradaik etki meydana gelmektedir. Bu etki, CV eğrilerinde belli potansiyellerde pik olarak kendini göstermektedir. İşlem görmemiş aktif karbondan hazırlanan elektrotun CV eğrisi dikdörtgensel davranış sergilerken, modifiye edilmiş örneklerde sözü geçen mekanizma açıkça görülmektedir. NAC5 örneği kullanılarak hazırlanan elektrotun akım yoğunluğu AC ile hazırlanan elektrota göre bir miktar artış göstermiştir. Bu da kapasitif performansta artış anlamına gelmektedir. Diğer yandan, NAC15, NAC30 ve NAC60 örnekleri ile hazırlanan elektrotların akım yoğunlukları AC'ye göre önemli oranda düşmüştür. HNO_3 derişiminin artmasıyla yüzeyde oksijenli grup derişimi ve içeriği artmakta bu da karbon malzemenin etkin gözenek hacminde azalmaya ve dolayısıyla yüzeyde yüklerin hareketini kısıtlamasına sebep olmaktadır [20].

Modifiye olmuş örneklerle hazırlanan elektrotların GCD eğrileri, AC ile hazırlananın eğrilerinde olduğu gibi simetrik değildir. Deşarj işlemi sırasında, elektrotun artan iç direncinden kaynaklanan potansiyel düşmesi (IR düşmesi) meydana gelmektedir (Şekil 5). Potansiyel düşmesi, faradaik tepkimelerin gözlemlendiği elektrot sistemlerinde sıkça görülmekte olup elektrot içerisindeki yüksek iç dirence karşılık gelmektedir. Modifikasyonda kullanılan HNO_3 miktarının artmasıyla, potansiyel düşmesi ciddi miktarda artmaktadır. Spesifik kapasitansın hesaplanırken bu potansiyel kaybı göz önüne alınmalıdır (Eş. 2). AC, NAC5,

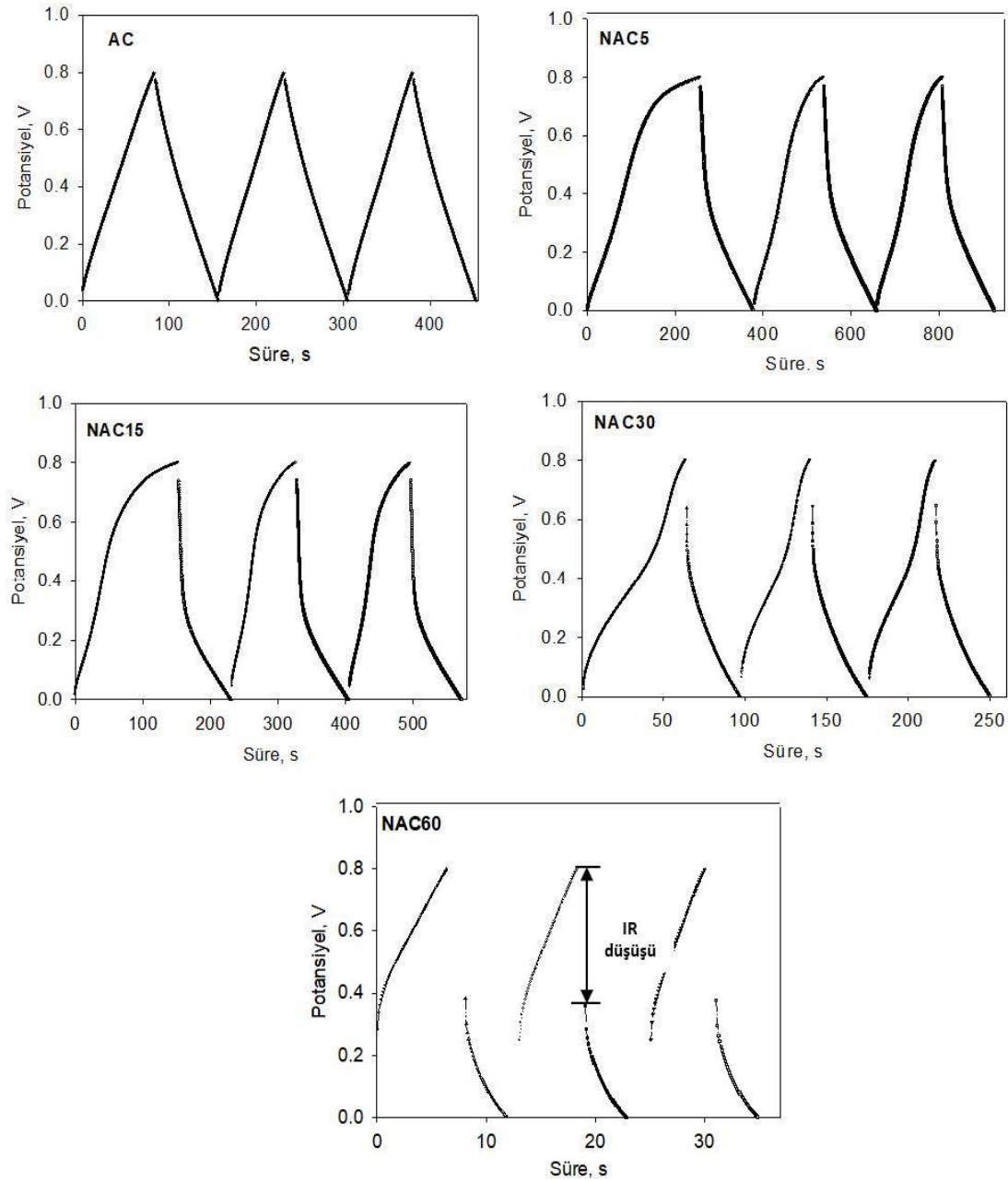


Şekil 4. AC, NAC5, NAC15, NAC30 ve NAC60 ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri
(CV curves of the electrodes developed from AC, NAC5, NAC15, NAC30, and NAC60)

NAC15, NAC30 ve NAC60 ile hazırlanan elektrotlarının spesifik kapasitansları sırasıyla, 100 F/g, 125 F/g, 88 F/g, 49 F/g ve 7 F/g olarak hesaplanmıştır.

Hidroksil, karbonil ve kinon gruplarının asidik sulu elektrolit içerisinde karboksilik, anhidrit ve lakton gruplarına göre kapasitansa daha fazla katkı sağladığı bilinmektedir [19]. Okajima vd. [24], plazma uygulaması ile karbon malzemenin yüzeyine oksijen içerikli grup eklemişler ve bu grupların kapasitans değerlerine etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar, asidik sulu elektrolitlerde kapasitans değerlerinin kinon gruplarıyla büyük ölçüde orantılı olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve elektrotların elektrokimyasal davranışları da yukarıda sözü

geçen çalışmaları desteklemektedir. Farklı derişimlerde HNO_3 ile modifiye olan örneklere uygulanan Boehm Titrasyonu ile asidik yüzey fonksiyonel gruplarında derişimle orantılı olarak artış olduğu belirlenmiştir. Buna karşın, FTIR analizi sonuçlarına göre en düşük HNO_3 derişimi ile modifiye edilen NAC5 örneğinin diğer modifiye örneklere göre daha fazla kinon grubu içerdiği tespit edilmiş ve en iyi kapasitif performans bu örnekle elde edilmiştir. Buna ek olarak, Oda vd. [25] ise fenolik hidroksil grupların karboksilik gruplarla karşılaştırmalı olarak kapasitans değerine etkilerini incelemişler ve kapasitif performansın fenolik hidroksil grubundaki değişime daha duyarlı olduğunu belirtmişlerdir. Gerçekleştirilen Boehm Titrasyonu sonuçları da bunu destekler niteliktedir. Modifiye

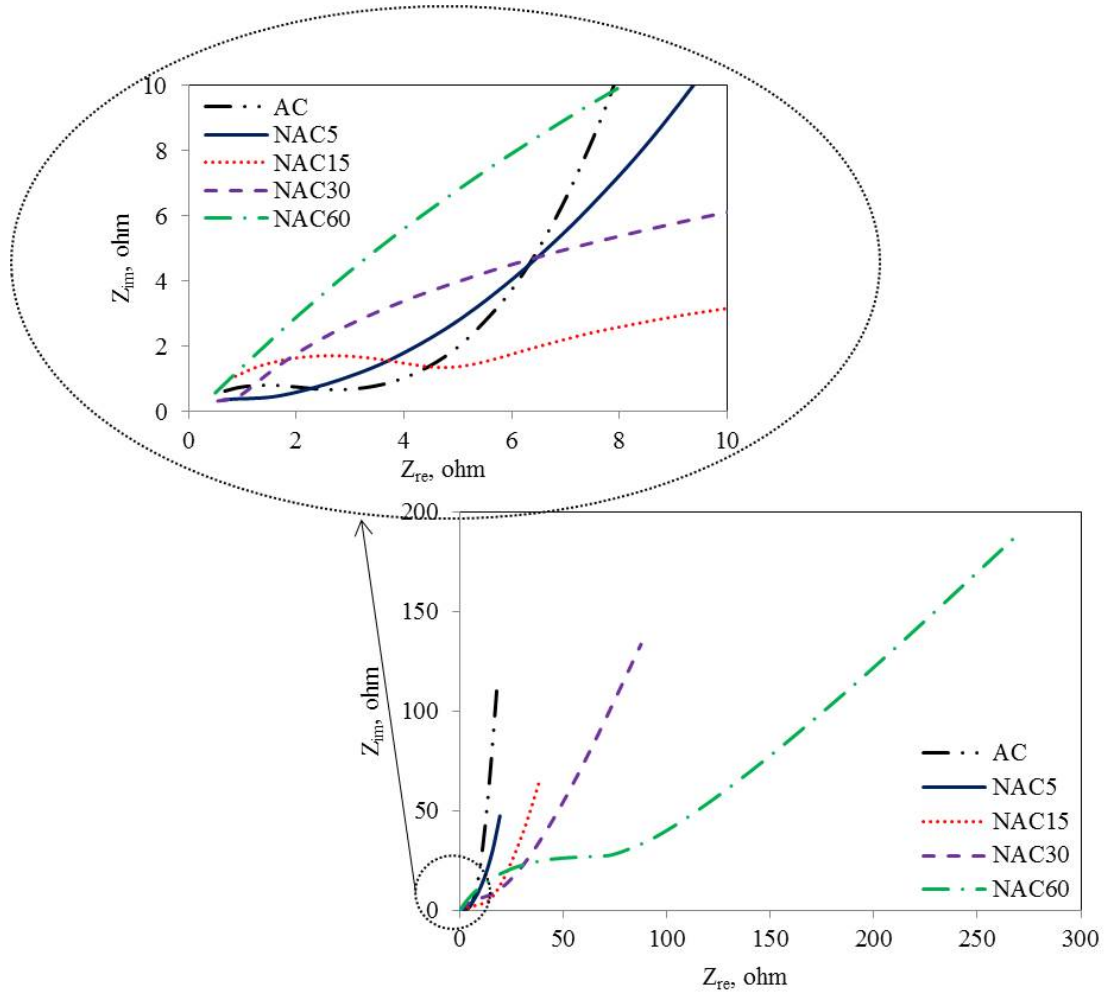


Şekil 5. AC, NAC5, NAC15, NAC30 ve NAC60 ile hazırlanan elektrotlarının GCD eğrileri
(GCD curves of the electrodes developed from AC, NAC5, NAC15, NAC30, and NAC60)

örnekler arasında, fenolik hidroksil grup derişiminin karboksilik grup derişimine oranı en yüksek olan örnek NAC5'tir. Bu oran asit derişiminin artması ile azalmaktadır. NAC30 için yaklaşık olarak bire eşit olan oran, NAC60 için birden küçüktür. Bu sonuç, özellikle aktif karbon yapısında artan karboksilik grup derişiminin elektrotların elektrokimyasal performansını olumsuz etkilediğini göstermektedir. Diğer taraftan, Boehm Titrasyonu sonuçlarına göre modifiye edilmeyen AC örneği için fenolik hidroksil/karboksilik grup oranı NAC5'ten büyüktür. AC örneğinin spesifik kapasitesinin NAC5'in spesifik kapasitesinden düşük olmasının temel nedeni,

modifikasyon sonrası NAC5'te kinon gruplarının miktarındaki artıştır. Sonuç olarak, fenolik hidroksil gruplarının varlığı elektrokimyasal performansı olumlu etkilese de performanstaki artışın asıl nedeninin aktif karbon yapısında bulunan kinon gruplarının miktarındaki artış olduğu söylenebilir.

Hazırlanan elektrotların impedans analizi sonuçları Nyquist eğrileri olarak verilmiştir (Şekil 6). Yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin çapı yük transfer direncini ifade etmektedir [26]. Yalnızca NAC5'ten hazırlanan elektrotun yük transfer direnci, işlem görmemiş aktif karbon



Şekil 6. AC, NAC5, NAC15, NAC30 ve NAC60 ile hazırlanan elektrotlarının Nyquist eğrileri
(Nyquist curves of the electrodes developed from AC, NAC5, NAC15, NAC30, and NAC60)

elektrotunkinden küçüktür. Diğer modifiye örneklerin yük transfer dirençleri, HNO₃ derişimiyle orantılı olarak önemli oranda artmaktadır. Nian ve Teng [20] karbon yüzeyinde artan oksijenli grup miktarının elektrokimyasal performansı iki sebeple olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir. Bunlardan ilki, karbon elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direncinin yüzey oksijen içeriğinin artışı ile artması buna bağlı olarak da karbon yüzeyinin iletkenliğinin azalmasıdır. İkinci ise oksijenli fonksiyonel grupların karbon malzemelerin etkin gözenek hacmini azaltarak, iyonların mikrogözeneklere geçişine de engel olmasıdır.

4. SİMGELER (SYMBOLS)

AC	: Modifiye edilmemiş aktif karbon
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
Cspes	: Spesifik kapasitans
CV	: Döngüsel voltametri
EDLC	: Elektriksel çift tabaka kapasitör
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj

NAC5	: %3,33 HNO ₃ ile modifiye edilen aktif karbon
NAC15	: %10 HNO ₃ ile modifiye edilen aktif karbon
NAC30	: %20 HNO ₃ ile modifiye edilen aktif karbon
NAC60	: %40 HNO ₃ ile modifiye edilen aktif karbon
NLDFT	: Lokal olmayan yoğunluk fonksiyon teorisi
V _{mezo}	: Mezogözenek hacmi
V _{mikro}	: Mikrogözenek hacmi
V _{toplam}	: Toplam gözenek hacmi

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmada çay atığından üretilen aktif karbon örneklerinin yüzeyi, farklı derişimlerde HNO₃ kullanılarak modifiye edilmiştir. Kullanılan asit derişiminin artmasıyla ürünün yüzey alanı ve gözenek hacminde düşüş meydana gelmiştir. İşlem görmemiş ve modifiye edilmiş örneklerden hazırlanan elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, en düşük derişimde HNO₃ ile modifiye edilen örnekle hazırlanan elektrotun spesifik kapasitansı, işlem görmemiş örneğe göre %25 oranında artmıştır. Asit derişiminin artmasıyla yüzeyde oksijenli fonksiyonel grupların derişimi/miktarı artmış, karbon

malzemelerin etkin gözenek hacmi ve dolayısıyla yüzey alanı önemli miktarda azalmıştır. Bu durum iyonların aktif karbon gözeneklerindeki hareketini kısıtladığından elektrot direncinde önemli artışa sebep olmuştur. Ayrıca, yüzey oksijenli grubu tipinin de elektrot performansını doğrudan etkilediği belirlenmiş, kinon ve fenolik hidroksil tipi oksijenli grupların elektrokimyasal performans üzerine olumlu etkisi olduğu saptanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları, yüzey kinon gruplarının elektrokimyasal performans üzerinde daha etkin olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Kopaç T., Sulu E., Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbon obtained from Zonguldak coal, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1227–1240, 2019.
- Khosravi R., Azizi A., Ghaedrahmati R., Gupta V.K., Agarwal S., Adsorption of gold from cyanide leaching solution onto activated carbon originating from coconut shell-optimization, kinetics and equilibrium studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54, 464-471, 2017.
- Yagmur E., Ozmak M., Aktas Z., A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87 (15-16), 3278-3285, 2008.
- Tsubota T., Morita M., Kamimura S., Ohno T., New approach for synthesis of activated carbon from bamboo, *Journal of Porous Materials*, 23 (2), 349-355, 2016.
- Balbaşı M., Şahin A., Symmetrical supercapacitor application with low activated carbon content, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (4), 683-692, 2015.
- Imoto K., Takahashi K., Yamaguchi T., Komura T., Nakamura J., Murata K., High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 79, 459–469, 2003.
- Elazari R., Salitra G., Garsuch A., Panchenko A., Aurbach D., Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries, *Advanced Materials*, 2 (47), 5641-5644, 2011.
- Kim C.S., Srimuk P., Lee J., Fleischmann S., Aslan M., Presser V., Influence of pore structure and cell voltage of activated carbon cloth as a versatile electrode material for capacitive deionization, *Carbon*, 122, 329-335, 2017.
- Aygün A., Yenisoy Karakaş Y., Duman I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 66 (2-3), 189-195, 2003.
- Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpaa M., An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511. 2013.
- Laszlo K., Tombacz E., Josepovits K., Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors, *Carbon*, 39 (8), 1217-1228, 2001.
- Gurten Inal I.I., Holmes S.M., Banford A., Aktas Z., The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea, *Applied Surface Science*, 357, Part A, 696-703, 2015.
- Gao F., Qu J.Y., Zhao Z.B., Wang Z.Y., Qiu J.S., Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 190, 1134-1141, 2016.
- Tian X., Ma H.R., Li Z., Yan S.C., Ma L., Yu F., Wang G., Guo X.H., Ma Y.Q., Wong C.P., Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 359, 88-96, 2017.
- Gurten Inal I.I., Holmes S.M., Yagmur E., Ermumcu N., Banford A., Aktas Z., The supercapacitor performance of hierarchical porous activated carbon electrodes synthesised from demineralised (waste) cumin plant by microwave pretreatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 124-132, 2018.
- Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157 (1), 11-27, 2006.
- Han Y., Zhao P.P., Dong X.T., Zhang C., Liu S.X., Improvement in electrochemical capacitance of activated carbon from scrap tires by nitric acid treatment, *Frontiers of Materials Science*, 8 (4), 391-398, 2014.
- Fan L.Z., Quiao S.Y., Song W.L., Wu M., He X.B., Qu X.H. Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 105, 299-304, 2013.
- Hsieh C.T., Teng H., Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics, *Carbon*, 40, 667-674, 2002.
- Nian Y.R. ve Teng H. Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 119-127, 2003.
- Gokce Y., Aktas Z., Nitric acid modification of activated carbon produced from waste and adsorption of methylene blue and phenol, *Applied Surface Science*, 313, 352-359, 2014.
- Boehm H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons *Carbon*, 32, 759-769, 1994.
- de Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L., In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), 217-223, 2009.
- Okajima K., Ohta K., Sudoh M., Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment, *Electrochim Acta*, 50, 2227-2231, 2005.

25. Oda H., Yamashita A., Minoura S., Okamoto M., Morimoto T., Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *Journal of Power Sources*, 158, 1510-1516, 2006.
26. Moralı U., Erol S., Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (1), 297-309, 2020.

