

Lignin-bazlı Gözenekli Karbon Üretimi ve Süperkapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Murat YILMAZ^{1*} , Müslüm DEMİR^{2,3} 

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Osmaniye/Türkiye

²Boğaziçi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye

³TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Türkiye

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 28/05/2024
Düzeltilme: 14/08/2024
Kabul: 27/08/2024

Anahtar Kelimeler

Süperkapasitör
Sülfür Katkılı Karbon
Lignin
Hidrotermal
Karbonizasyon
Hücre

Article Info

Research article
Received: 28/05/2024
Revision: 14/08/2024
Accepted: 27/08/2024

Keywords

Supercapacitor
Sulfur Doped Carbon
Lignin
Hydrothermal
Carbonization Cell

Grafik Özet (Graphical/Tabular Abstract)

Bu çalışmada, atık lignin biyokütlesi, hidrotermal karbonizasyon ve ardından termal tavlama yoluyla başarıyla kükürt katkılı gözenekli karbona dönüştürüldü. Karbon yüzeyi nikel nitrat tuzu ile aktifleştirildi. Elde edilen karbon elektrotlar 165 m²/g BET yüzey alanına sahiptir. Ni-GC-1100 elektrotu, 1 A/g akım yoğunluğunda 165 F/g kapasitans göstermiştir. / In this study, waste lignin biomass was successfully converted into sulfur-doped porous carbon by hydrothermal carbonization followed by thermal annealing. The carbon surface was activated with nickel nitrate salt. The obtained carbon electrodes have a BET surface area of 165 m²/g. Ni-GC-1100 electrode showed a capacitance of 165 F/g at a current density of 1 A/g.



Şekil A: Kendinden kükürt katkılı karbonların sentez basamakları / **Figure A:** Synthesis steps of self-sulfur doped carbons

Önemli noktalar (Highlights)

- Kendinden kükürt katkılı karbon malzemeler, ligninden hidrotermal karbonizasyon ve termal tavlama yoluyla sentezlenmiştir. / Self-sulfur-doped carbon materials have been synthesized from lignin via hydrothermal carbonization and thermal annealing.
- Ni-GC-1100 numunesi 165 m²/g'lik yüksek BET yüzey alanı sergilemiştir. / Ni-GC-1100 sample exhibited high BET surface area of 165 m²/g.
- Ni-GC-1100 elektrotu, 1,0 M KOH'da, 1 A/g akım yoğunluğunda 165 F/g'lik mükemmel bir kapasitif davranış göstermiştir. / Ni-GC-1100 electrode showed an excellent capacitive behavior of 165 F/g at a current density of 1 A/g in 1.0 M KOH.

Amaç (Aim): Bu çalışmanın amacı lignin türevli kükürt kendinden katkılı karbon elektrotları üretmek için kolay, çevre dostu ve ölçeklenebilir bir sentetik yöntem geliştirmektir. / The aim of this study is to develop a facile, environmentally friendly and scalable synthetic method to produce lignin-derived sulfur self-doped carbon electrodes.

Özgünlük (Originality): Çalışmanın özgün kısmı, bu çalışmada yüzey aktivasyonunda tercih edilen KOH, ZnCl₂ veya CO₂ gibi kimyasal maddeler yerine lignin türevli kükürt kendinden katkılı karbon elektrotları üretmek için kolay, çevre dostu ve ölçeklenebilir bir sentetik yöntem geliştirmektir. / The original part of the study is to develop an easy, environmentally friendly and scalable synthetic method to produce lignin-derived sulfur self-doped carbon electrodes instead of chemical agents such as KOH, ZnCl₂ or CO₂ preferred for surface activation in this study.

Bulgular (Results): Hazırlanan numunelerden süperkapasitör malzeme olarak kullanılması düşünülen en ideal örnek Ni-GC-1100 olup, bu numune 165 m²/g'lik BET yüzey alanına sahiptir. Ni-GC-1100 elektrotu, 1,0 M KOH'da ve 1 A/g akım yoğunluğunda 165 F/g'lik mükemmel bir kapasitif davranış sergilemiştir. / Among the prepared samples, the most ideal sample to be used as a supercapacitor material is Ni-GC-1100, which has a BET surface area of 165 m²/g. The Ni-GC-1100 electrode exhibited an excellent capacitive behavior of 165 F/g at 1.0 M KOH and 1 A/g current density.

Sonuç (Conclusion): Ucuz ve sürdürülebilir yan ürün olan lignin kolayca gözenekli karbona dönüştürülmüştür ve elde edilen malzeme ayrıca enerji depolama ve elektrokataliz uygulamaları için de kullanılabilir. / The inexpensive and sustainable by-product, lignin, was easily converted into porous carbon, and the resulting material could also be used for energy storage and electrocatalysis applications.



Lignin-bazlı Gözenekli Karbon Üretimi ve Süperkapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Murat YILMAZ^{1*}, Müslüm DEMİR^{2,3}

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Osmaniye/Türkiye

²Boğaziçi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye

³TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Türkiye

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 28/05/2024
Düzeltilme: 14/08/2024
Kabul: 27/08/2024

Anahtar Kelimeler

Süperkapasitör
Sülfür Katkılı Karbon
Lignin
Hidrotermal
Karbonizasyon
Hücre

Öz

Artan fosil yakıt tüketimi ve buna bağlı çevre sorunlarına ilişkin artan küresel kaygılar, bilim insanlarını yeni, yeşil ve sürdürülebilir enerji kaynakları ve teknolojileri bulmaya yöneltmiştir. Bu çalışmada, atık lignin biyokütlesi, hidrotermal karbonizasyon ve ardından termal tavlama yoluyla başarıyla kükürt katkılı gözenekli karbona dönüştürüldü. Hazırlanan gözenekli karbondaki kükürt yüzey içeriği %9.10 kadar bulunmuştur. Karbon yüzeyini aktive etmek için KOH veya ZnCl₂ muamelesini kullanan geleneksel sentez yöntemlerinin ötesinde, nikel nitrat tuzu ile aktifleştirilen sentez stratejisi geliştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, gözenekli karbonların yüzey aktivasyonu, sentez işlemi sırasında nikel nitrat aracılığıyla gerçekleştirildi. Elde edilen karbon elektrotlar, mikro/mezo gözeneklilik ve grafitik/amorf karbon yapısının yanı sıra 165 m²/g kadar yüksek BET yüzey alanına sahiptir. Hazırlanan kendinden kükürt katkılı elektrot malzemeleri, süper kapasitör uygulamaları için yüksek elektrokimyasal aktivite sergilemiştir. Kükürt katkılı karbon Ni-GC-1100 elektrotu, 1 A/g akım yoğunluğunda 165 F/g kapasitans ve yüksek akım yoğunluğunda, kapasitansının 5.000 döngü sonrasında bile fazla değişmediği ve yüksek dayanıklılık sergilediği görülmüştür.

Lignin-Based Porous Carbon Production and Investigation of Its Supercapacitive Properties

Article Info

Research article
Received: 28/05/2024
Revision: 14/08/2024
Accepted: 27/08/2024

Keywords

Supercapacitor
Sulfur Doped Carbon
Lignin
Hydrothermal
Carbonization Cell

Abstract

Increasing global concerns about increasing fossil fuel consumption and related environmental problems have led scientists to find new, green and sustainable energy sources and technologies. In this study, waste lignin biomass was successfully converted into sulfur-doped porous carbon by hydrothermal carbonization followed by thermal annealing. The sulfur surface content in the prepared porous carbon was found to be 9.10%. Beyond traditional synthesis methods using KOH or ZnCl₂ treatment to activate the carbon surface, a nickel nitrate salt-activated synthesis strategy has been developed. According to the findings, surface activation of porous carbons was achieved through nickel nitrate during the synthesis process. The resulting carbon electrodes have a BET surface area as high as 165 m² g⁻¹, as well as micro/mesoporosity and graphitic/amorphous carbon structure. The prepared self-sulfur-doped electrode materials exhibited high electrochemical activity for supercapacitor applications. It has been observed that the sulfur-doped carbon Ni-GC-1100 electrode has a capacitance of 165 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹ and at high current density, its capacitance does not change much even after 5.000 cycles and exhibits high durability.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektro-çift katmanlı kapasitörler olarak da adlandırılan elektrokimyasal kapasitörler (EC'ler), yükü depolamak için bir iyon adsorpsiyon/desorpsiyon işleminin kullanıldığı elektrokimyasal cihazlardır [1, 2]. EC'ler, hibrit

elektrikli araçlar, elektronik cihazlar, bellek yedekleme vb. dahil olmak üzere çok çeşitli teknolojik uygulamalar için uygun olmalarını sağlayan hızlı şarj/deşarj oranları ve yüksek güç yoğunluğu [3] nedeniyle potansiyel enerji depolama cihazları olarak son on yılda büyük ilgi görmüştür. Saf elektrik çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler),

yükü depolamak ve uygulamalarını ve yaygın kullanımını sınırlayan düşük özgül kapasitans sergilemek için faradik olmayan bir sürece dayanır [4, 5]. EDLC'lerin kapasitansını arttırmaya yönelik ilgi çekici bir yöntem olarak, N, O, S veya P heteroatomunun ve/veya MaXb'nin eklenmesi çoğu bilim insanı tarafından tercih edilmektedir. (Burada M, bir geçiş metali iyonudur, X; O, S veya OH- iyonunu temsil eder ve a, b ise tam sayılardır) [6–12]. Yapıya eklenen atomlar tersinir bir faradik redoks reaksiyonu yoluyla yükü depolayarak bir malzemenin kapasitansını arttırmak için tasarlanmıştır [13]. Özellikle kükürtün, enerji depolama uygulamaları için ilginç bir heteroatom karbon katkı maddesi olduğu gösterilmiştir [14]. Sülfür atomlarının varlığı, karbon atomlarının elektronik yapısını ve elektron yoğunluk dengesini değiştirir. Sonuç olarak, karbon malzemelerin elektrokatalitik ve kapasitif performansını arttırmak için malzeme yüzeyinde elektroaktif merkezler üretilir [15–17].

Aktif karbon, karbon nanotüpler, grafit karbon ve grafen gibi karbon bazlı malzemeler, EDLC'ler için elektrot malzemesi olarak umut verici sonuçlar vermiştir [18]. Gözenekli aktif karbon malzemelerinin üretimi için geleneksel yöntemler, yüzeyi aktive etmek için karbonun KOH, ZnCl₂ veya CO₂ gibi kimyasal maddelerle ex-situ muamelesini içerir. Bu aktivasyon süreci hem zaman israfıdır hemde maliyetlidir. Ayrıca çevresel tehlikeler üretme olasılığına da sahiptir. Bu çalışmada, hazırlandığı gibi gözenekli karbonların aktivasyonu, hidrotermal karbonizasyon sırasında KOH gibi aşındırıcı malzemeler kullanılmadan veya geliştirilen sentez stratejisini çevreye duyarlı, maliyet ve zaman açısından verimli ekstra adımlar eklenmeden bir kalsiyum katalizörü aracılığıyla yerinde gerçekleştirilmiştir.

Azot ve kükürt katkılı biyokütle türevli karbon malzemelerin enerji depolama ve yakıt hücresinde uygulanması üzerine yapılan çok sayıda çalışma arasında [19–23], lignin biyokütlesinden türetilenlere çok az ilgi gösterilmiştir [24–25]. Wang ve arkadaşları [26] lignin ve polivinil alkolün (PVA) lignin nanofiberlerinin elektrospinning edilmesiyle 0.2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 217.2 F g⁻¹'lik kapasitansa sahip esnek lignin bazlı karbon nanofiberler elde etmiştir. Du ve arkadaşları [27] yapmış oldukları çalışmada azot-kükürt (N-S) co-doplanmış lignin bazlı 154.2 F/g'lık özgül kapasitanslı karbon manyetik nanopartiküller (LCMNP) sentezlemiş ve 5000 çevrimden sonra bile kapasitansını %98.14 oranında koruduğunu rapor etmiştir. Wu ve arkadaşları [28] ise lignin hidrotermal ön işleminde katalizör olmasının

yanı sıra bir aktive edici madde olarak ZnCl₂ kullanarak elde ettikleri hiyerarşik gözenekli karbonların (HPC'ler) 40 mA g⁻¹'de 384 F g⁻¹'lik bir Cs ve 2 A g⁻¹'de 10.000 döngüden sonra %96.96'lık başlangıç Cs ile döngü kararlılığı sergilediğini tespit etmişlerdir.

Önceki çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada yüzey aktivasyonunda tercih edilen KOH, ZnCl₂ veya CO₂ gibi kimyasal maddeler yerine lignin türevli kükürt kendinden katkılı karbon elektrotları üretmek için kolay, çevre dostu ve ölçeklenebilir bir sentetik yöntem geliştirilerek hidrotermal karbonizasyon ve termal tavlamanın nihai malzemenin kapasitansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, sülfür doplamanın kendiliğinden gerçekleşmesi yapılan çalışmanın diğer bir özgünlük kısmını oluşturmaktadır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Ticari olarak temin edilebilen kalsiyum lignosülfonat (Norlig A) ve organosolv (kükürt içermeyen) ligninler sırasıyla Lignotech ve Lignol Innovations'dan temin edilmiştir. Potasyum hidroksit (KOH), politetrafloroetilen (PTFE, H₂O içinde ağırlıkça %60 dispersiyon) ve ağırlıkça %20 Pt/karbon Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Karbon siyahı ise Alfa Aesar'dan alınmıştır. Ni köpük MTI Corporation'dan satın alınmıştır. Hidrotermal karbonizasyonlarda ve elektrokimyasal ölçümlerde çözücü olarak deiyonize su (18.2MΩ cm) kullanılmıştır.

2.2. Ligninden Biyokömür Hazırlanması (Preparation of Biochar From Lignin)

Biyokömür, hidrotermal karbonizasyon (HTC) prosesi yoluyla sentezlenmiştir [29]. Hazırlığın ilk aşamasında lignin (10 g), 80 mL deiyonize su ile karıştırıldı. Nihai karışım, 300 mL'lik bir ultrasonik yüksek basınçlı reaktöre (Col-Int) yerleştirildi. Reaktör, katı fazdan solvent fazına kütle transferini arttırmak ve hidrotermal işlem sırasında ligninden oksijenin uzaklaştırılmasını arttırmak için ultrasonik prob ile donatılmıştır [30]. Reaksiyon, 300 °C'de ve 98 bar'da 30 dakika boyunca gerçekleştirildi [31]. HTC'den sonra, reaktörün ortam sıcaklığına doğal soğumasına izin verildi. Elde edilen kahverengi sulu süspansiyon, üretilen biyokömürü çözücünden izole etmek için süzüldü ve kurutuldu.

2.3. Biyokömürden Kükürt Katkılı Karbon Malzemesinin Hazırlanması (Preparation of Sulfur-Added Carbon Material From Biochar)

Karbon nanopartikülleri hidrotermal ve yüksek sıcaklık koşullarının bir arada olduğu ortamda sentezlendi. Tipik prosedürde 0.5 g Nikel (II) Nitrat, 12 ml su içinde çözüldü. Çözeltiye 1 g biyokömür eklendi ve daha sonra karıştırıldı. Bu sulu karışım, 12 saat süreyle 130 °C'de 20 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz otoklava aktarıldı. Elde edilen siyah ürün, karışımdan çözücüyü çıkarmak için filtrelendi ve ardından 10 °C/dakika ısıtma aralığında 950 – 1100 °C'ye ısıtıldı. Bu işlem N₂ atmosferi altında 1 saat boyunca bir Karbolit (MTF250) boru şeklindeki fırının içinde gerçekleştirildi. Elde edilen materyaller Nikel katalizörünü ve herhangi bir kirliliği gidermek için %10 HCl ile yıkandı. Nihai karbon numuneleri Ni-GC-X olarak etiketlendi; burada Ni ve 'X' sırasıyla nikel katalizörünü ve karbonizasyon sıcaklığını (°C cinsinden) göstermektedir.

2.4. Fiziksel karakterizasyon (Physical characterization)

Hazırlanan karbon malzemelerin FTIR spektrumları, bir Smart ATR Nicolet kullanan Nexus 670 FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları 4000 ila 400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlük ve 1 cm⁻¹ aralıklarla ortalama 16 taramaya ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Karbon malzemelerin Raman spektrumları, grafitleşme derecesini belirlemek için 532 nm ışık kaynağının uyarılmasıyla Horiba LABRam HR spektroskopisinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin morfolojisi, vakum atmosferi altında 5 kV ivme geriliminde taramalı elektron mikroskobu (SEM, Hitachi SU-70 FE-SEM) ile incelenmiştir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri, bir NOVA yüzey analizörü ile N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermiyle belirlenmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopik (XPS) analizi, hazırlanan karbonların yüzey elektronik ortamını belirlemek için monokromatik bir Al K alfa kaynağı (1486.6 eV, 20 kV, 250 W) ile X-ışını fotoelektron spektrometresi (ESCALAP250) üzerinde yapılmıştır.

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler (Electrochemical Measurements)

Bu çalışmadaki tüm elektrokimyasal ölçümler, ortam koşulları altında 1M KOH sulu elektrolit içinde geleneksel bir üç elektrotlu hücre kullanılarak bir CHI 660E elektrokimyasal workstation'da (CH Instruments, Inc.)

gerçekleştirilmiştir. Referans ve karşı elektrot olarak sırasıyla Gümüş/Gümüş klorür (Ag/AgCl) ve platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ise aktif malzeme, karbon siyahı ve PTFE bağlayıcının ağırlık oranı 80:10:10 olacak şekilde karıştırılarak elde edildi. Nihai bulamaç, bir nikel köpük akım toplayıcı (1.5 cm x 3 cm) üzerine yayıldı, ardından gece boyunca 80 °C'de kurutuldu ve 20 MPa'lık yüksek bir basınç altında preslendi. Çalışma elektrodu için 0.32 cm²'lik geometrik yüzey alanı UHMW bant (CS Hyde) kullanılarak elde edilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri, -0.4 ila 0.1 V potansiyel aralığında farklı sabit tarama hızlarında (1-200 mV s⁻¹) yapıldı. Hazırlanan elektrotların kapasitans ve döngüselliklerinin tespiti için galvanostatik yük/deşarj ölçümleri -0.4 ile 0.1 V potansiyel aralığında ve sabit akım yoğunlukları (5–20.000 mA/g) aralığında gerçekleştirilmiştir. Süper kapasitör elektrotları için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi, 10 MHz – 0.5 MHz frekans aralığında 5 mV AC genliği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

EIS spektrumları, R_s , R_{ct} , Z_w , C ve Q 'dan oluşan elektriksel eşdeğer devrelerle sahiptir. (Şekil 4(e)). R_s , R_{ct} , Z_w sırasıyla seri direnç, yük transfer direnci ve Warburg empedansını temsil eder. C ve Q ise sırasıyla çift katmanlı kapasitans ile Faradik kapasitansı temsil eder. Deneysel verilerin EIS'ne uyarlanmasında EC-Lab V11.01 (ZSim Bi-logic analiz) yazılımı kullanılmıştır.

Elektrotların gravimetrik spesifik kapasitansı (C_s , F g⁻¹), Eşitlik (1)'e göre galvanostatikdeşarj eğrilerinden hesaplanmıştır:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

burada, I (A)deşarj akımıdır, Δt deşarj süresidir, m (g) aktif elektrot malzemesinin kütlesidir ve ΔV deşarj voltajıdır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

3.1. Fiziksel Özellikler (Physical Properties)

Kendinden kükürt katkı karbonların sentez yolu Şekil 1'de gösterilmiştir. S- katkı karbonların üretimi, kolay, ucuz, çevre dostu ve ölçeklendirilmesi kolay olacak şekilde tasarlanmıştır. Hazırlanan S katkı karbonlar SC-x olarak isimlendirilmiş olup; burada S, sülfürün kendi kendine katkısını, C karbonu ve x, karbonizasyon sıcaklığını °C cinsinden belirtmektedir. Lignin, Biyokömür, Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100'e ait numunelerin elementel analizi

Tablo 1’de sunulmuştur. Sülfür atomlarının varlığı, hazırlanan karbon malzemelerin elektrokimyasal ve yüzey aktivasyon özelliklerini artırır. Biyokömürde

kükürt atomlarının bulunmaması, ortaya çıkan karbon malzemesinin elektrokimyasal ve yüzey aktivasyon özelliklerini sınırlar.



Şekil 1. Kendinden kükürt katkılı karbonların sentez basamakları (Synthesis steps of self-sulfur doped carbons)

Lignin, biyo-kömür ve Ni-GC-1100, sentez süreci boyunca fonksiyonel grupların dönüşümünü belirlemek amacıyla FTIR ile analiz edildi ve elde edilen grafik Şekil 2(a)’da gösterilmiştir. Lignin yapısına özgü çeşitli fonksiyonel gruplar gözlenmiştir. Örneğin 1032, 1420, 1450, 1507 ve 1593 cm^{-1} ’de bulunan IR pikleri ligninin C-H bağlarına ve aromatik halka gruplarına karşılık gelmektedir. Ayrıca 2939 cm^{-1} ’de gözlenen pik, lignin yapısındaki alifatik karbondan gelen C-H bağının titreşimine atfedilir [25, 27]. Ligninin -OH fonksiyonel grubu 3300 cm^{-1} civarında bir pik göstermiştir. -OH grubu gibi ligninin karakteristik IR pikleri, HTC ve termal tavlama adımları sırasında hidroksil gruplarının ortadan kaldırılması nedeniyle karşılık gelen biyokömür ve karbonun IR spektrumlarında gözlenmemiştir [34].

Raman spektroskopisi, karbon malzemelerin grafitleşme derecesini araştırmak için çok önemli bir tekniktir. Şekil 2(b), numunelerin Raman spektrumundaki iki karakteristik tepe noktasını göstermektedir. 1577 cm^{-1} ’de yer alan G bandı grafit karbon (sp^2) yapısına karşılık gelirken, 1366 cm^{-1} ’de yer alan D bandı ise karbon bazlı malzemelerin düzensiz yapısıyla ilişkilidir [35]. Hazırlanan kükürt katkılı karbonların Raman spektrumlarında G ve D bantlarının görünümü, yapının grafit ve düzensiz (amorf) karbonların bir kombinasyonundan oluştuğunu gösterir. D bandının (I_D) G bandına (I_G) yoğunluk oranı, grafitleşmenin ve düzensiz yapının oluşumunun bir göstergesidir [36, 37]. Daha düşük I_D/I_G oranı, elde edilen malzemelerde daha yüksek derecede grafitleşmenin gerçekleştiği anlamına gelir. Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100 için I_D/I_G oranlarının sırasıyla 0.83 ve 0.89 olduğu bulunmuş olup, bu da yüksek derecede grafitleşmeyi doğrulamaktadır. 950 ve 1100 °C’de I_D/I_G oranındaki hafif artış, daha yüksek tavlama sıcaklığında iyi düzenlenmiş grafit yapıların tahrip olmasına bağlanabilir [38].

Düzensiz yapının geniş yüzey alanı nedeniyle karbon bazlı bir malzemenin spesifik kapasitesinin, amorf karbon içeriğiyle birlikte arttığı varsayılmaktadır. Ancak amorf karbonun elektriksel iletkenliği düşüktür. Öte yandan, grafit karbon, iyi düzenlenmiş kristal yapısından dolayı olağanüstü bir elektrik iletkenliğine sahiptir, ancak yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı sınırlıdır [36]. Bu nedenle, karbon malzemelerdeki grafit/amorf yapı oranının optimizasyonu, istenen elektrokimyasal aktivitenin elde edilmesi için çok önemlidir. Bu çalışmada en yüksek elektrokimyasal aktiviteyi I_D/I_G oranı 0.89 olan Ni-GC-1100 karbon örneği göstermiştir.

Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100’e ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutları dağılımı Şekil 2(c ve d)’de gösterilmiştir. Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100’ün BET yüzey alanı Tablo 2’de listelendiği gibi sırasıyla 110 ve 165 m^2/g olarak bulunmuştur. Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100’ün toplam gözenek hacmi sırasıyla 0.05 ve 0.25 cc/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar çalışılan sistemde hazırlanan karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımının tavlama sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Yüksek BET yüzey alanına sahip karbon üretmek için optimum sıcaklığın 1100 °C olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük tavlama sıcaklığında (950 °C) termal enerjinin yetersiz olması nedeniyle yüzey aktivasyonu tamamlanamadığı düşünülmektedir [39, 40]. Hazırlanan karbon numunelerinin gözenek boyutları dağılımı Şekil 2(d)’de gösterildiği gibi mikro/mezo gözenekli olduğunu gösterir.

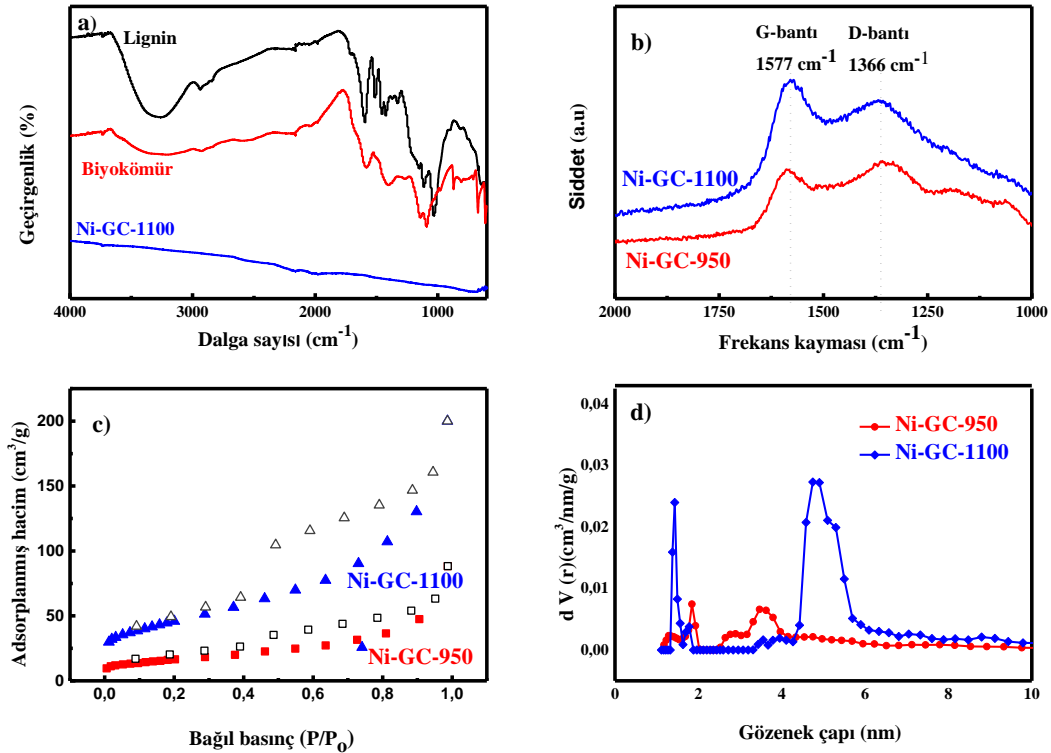
Tablo 1. Malzemelerin elementel analizi (Elemental analysis of materials)

Parçacık türü	C (Yığın)	O (EDX)	N (Yığın)	H (Yığın)	S
Lignin	36.80	43.90	0.13	4.60	6.60
Ni-GC-950	79.10	-	0.50	0.02	10.20
Ni-GC-1100	79.80	2.80	0.70	0.01	9.10

Tablo 2. Hazırlanan karbon malzemelerin kapasitans, ID/IG oranı, S/C oranı, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri (Capacitance, ID/IG ratio, S/C ratio, BET surface area and pore volume values of the prepared carbon materials)

Numune	Kapasitans (F/g) ^a	I _D /I _G oranı	S/C oranı	BET yüzey alanı (m ² /g) ^b	Mikro gözenek hacmi (cc/g) ^c	Toplam hacim (cc/g) ^d
Ni-GC-950	-	0.83	0.0036	110	0.03(60)	0.05
Ni-GC-1100	165	0.89	0.0028	165	0.19(76)	0.25

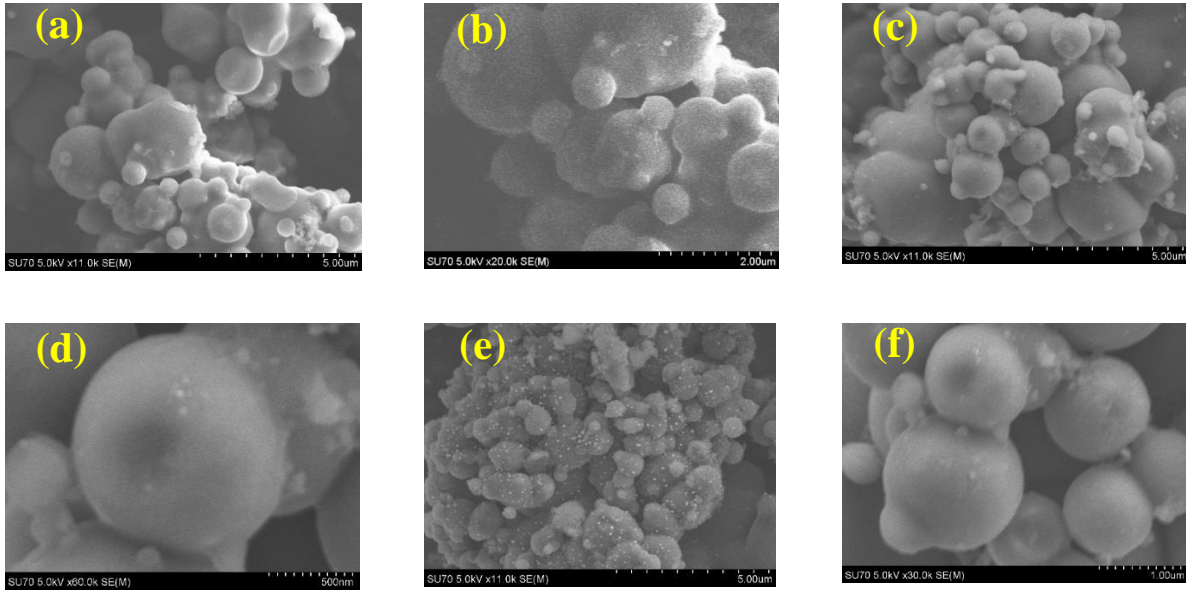
^a1 A/g akım yoğunluğunda hesaplanmıştır. ^bBET yüzey alanı, en iyi lineer uyumu sağlayan kısmi basınç aralığında hesaplanmıştır. ^cYarık/silindirik şekilli gözenekler ve QSDFT modeli varsayılarak PSD'nin maksimum 2 nm'sinde kümülatif gözenek hacmi ile belirlenmiştir; parantez içindeki değerler, toplam gözenek hacmine göre mikro gözenek hacminin yüzdesidir. ^d $P/P_o = 0.95$ 'teki toplam gözenek hacmi. (^aCalculated at a current density of 1 A/g. ^bBET surface area was calculated in the partial pressure range that provided the best linear fit. ^cDetermined by cumulative pore volume at maximum 2 nm of PSD assuming slit/cylindrical shaped pores and QSDFT model; values in parentheses are percentage of micropore volume relative to total pore volume. Total pore volume at ^d $P/P_o = 0.95$.)



Şekil 2. Lignin, biyokömür ve sülfür katkılı karbonlara ait (a) FTIR grafiği, (b) Raman spektrumu, (c) Adsorplanmış hacim grafiği, (d) gözenek boyutu dağılımları ((a) FTIR graph, (b) Raman spectrum, (c) Adsorbed volume graph, (d) pore size distributions of lignin, biochar and sulfur-doped carbons)

Elde edilen biyokömür, Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100'un SEM görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Örneklerinin tümü, 0.5 ila 3 µm arasında değişen boyutlarda rastgele bir şekilde birbirine yapışan küresel şekilli parçacıklardan oluşan benzer bir morfoloji göstermektedir. Elde edilen malzemelerin yüzey kimyasal bileşimi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) aracılığıyla incelendi. Hazırlanan karbonların yüzey element bileşimi Tablo 1'de listelenmiştir. Karbon içeriği, HTC ve tavlama işlemleri sırasında, Tablo 1'de gösterildiği gibi saf lignindekinden yaklaşık 2.15 kat daha yüksek olacak şekilde önemli ölçüde artırılmıştır.

Ni-GC'lerin karbon içeriğinde gözlemlenen artış, karbonizasyon işleminin verimliliğini yansıtır ve oksijen ve kükürt gibi katkı maddelerine kıyasla karbon bileşiklerinin düşük uçuculuğuna atfedilebilir. Özellikle, FTIR sonuçlarıyla tutarlı olan birçok fonksiyonel grubun (örneğin, hidroksil ve karboksil grupları) deoksijenasyonu nedeniyle, HTC ve termal tavlama adımları sonrasında oksijen içeriği, proses öncesi değerinden 15 kat daha az olacak şekilde önemli ölçüde azaltılmıştır. Ni-GC-950 numunesinde ise tamamen giderilmiştir.



Şekil 3. Beyazkömür (a-b), Ni-GC-950 (c-d) ve Ni-GC-1100 (e-f) ye ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (SEM images of white coal (a-b), Ni-GC-950 (c-d) and Ni-GC-1100 (e-f) at different magnifications)

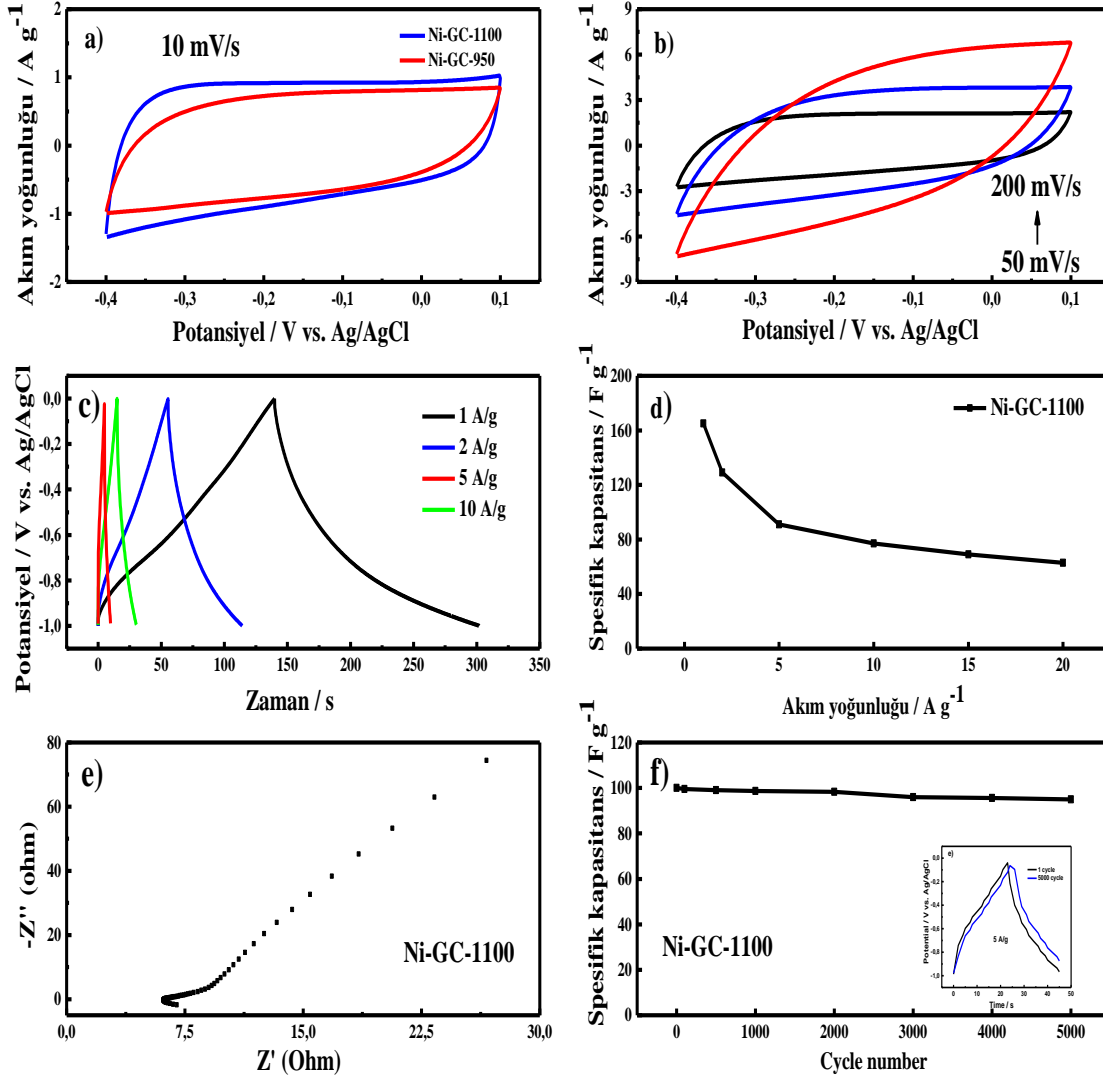
3.2. Elektrokimyasal Performans (Electrochemical Performance)

Hazırlanan Ni-GC-X karbon malzemelerde psödokapasitif katkının varlığını incelemek için değişken tarama hızlarında döngüsel voltametri ölçümleri yapıldı. Kendiliğinden kükürt katkılı karbonların CV verileri, Ni-GC-1100'un en yüksek CV alanına sahip olduğunu ortaya çıkardı. Ni-GC-1100 örneği, Şekil 4(a)'da gösterildiği gibi, ideal bir çift katmanlı kapasitör davranışını yansıtan, 10 mV s⁻¹ tarama hızında neredeyse mükemmel dikdörtgen şekilli bir CV eğrisi sergiledi. Ni-GC-1100 örneğinin CV'lerinin yavaş tarama hızlarında yakından incelenmesi, Şekil 4(b)'de psödokapasitif davranışın varlığını gösterdi. Yüksek tarama hızlarında artan elektrik direnci ve elektrolitin elektrot malzeme gözeneklerine zayıf nüfuz etmesi, Ni-GC-1100 numunesinin CV'lerinde dikdörtgen şekilden (Şekil 4(b)) gözlenen hafif bozulmanın nedeni olduğu düşünülmektedir.

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ölçümleri, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak elektrokimyasal performansını değerlendirmek için üç elektrotlu bir konfigürasyonda gerçekleştirildi. Şekil 4(c)'de gösterildiği gibi, Ni-GC-1100 örneğinin farklı akım yoğunluklarında bile neredeyse ikizkenar üçgen şekilli GCD eğrilerine sahip olduğu görülmektedir. Ni-GC-1100 örneği için GCD ölçümleri 1-10 A/g değişken akım yoğunluklarında gerçekleştirildi. Ni-GC-1100, daha yüksek akım yoğunluklarında (2 A/g'ye kadar) bile arzu edilen üçgen şeklini korumuş olup, hızlı şarj yayılımıyla ideale yakın bir EDLC davranışını göstermiştir [14, 35]. Ni-GC-1100 örneğinin spesifik kapasitansı (C_s , F/g), Eşitlik (1) kullanılarak 1 M KOH elektrolitte 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 165 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Değişken akım yoğunluklarında, Ni-GC-1100 örneğinin gravimetrik spesifik kapasitansları 1, 2, 5, 10, 15 ve 20 A/g'de sırasıyla 165, 128, 90, 80, 75 ve 70 F/g olarak tespit edilmiştir (Şekil 4(d)).

Hazırlanan kükürt katkılı karbon malzemelerin arayüzey özelliklerini ve elektron transfer kinetiğini incelemek için EIS ölçümleri yapıldı. Ni-GC-1100 malzemesinin Nyquist grafiği Şekil 4(e)'de gösterilmiştir. Bu grafik, yüksek frekans bölgesinde yarım daire şeklinde bir kısımdan ve düşük frekans bölgesinde doğrusal bir kısımdan oluşur. Yüksek frekans bölgesinde, Nyquist grafiğinin yarım daire şeklindeki kısmının gerçek empedans eksenini (Z' -gerçek eksen) ile kesişmesi eşdeğer seri direncini (ESR) verir. Bir elektrokimyasal kapasitör için ESR, şarj-deşarj sürecinin hızını yönetir ve elektrolit iyonik direncinden, akım toplayıcının ve elektrot malzemesinin içsel ve temas dirençlerinden oluşan birleşik bir dirençtir. Ni-GC-1100 elektrotu, Şekil 4(e)'de gösterildiği gibi $\sim 5,7 \Omega$ ESR göstermiştir. Yüksek frekans bölgesinde, Nyquist grafiğinin yarım daire şeklindeki kısmının çapı, elektrot yüzeyindeki elektron transfer işleminden (örneğin Faradik reaksiyonlar) kaynaklanan yük transfer direncini (R_{ct}) verir. Ni-GC-1100 örneği düşük bir R_{ct} değeri ($0,5 \Omega$) göstermiştir. İletkenlik değerinin düşük çıkması yüksek derecede grafitizasyon karbon içeriğinin varlığına bağlanabilir.

Süper kapasitör elektrot malzemelerinin döngüsel bozulmasını test etmek önemlidir. Ni-GC-1100 örneği, Şekil 4(f)'te gösterildiği gibi %95'e yakın spesifik kapasitans muhafazasıyla 5 A/g'de 5.000 döngüden sonra mükemmel döngü stabilitesi sergilemiştir. İlginç bir şekilde, Şekil 4(a)'da gösterildiği gibi şarj-deşarj döngüsü sırasında spesifik kapasitans biraz artmıştır. Bu artış, döngü sırasında tıkalı gözeneklerin fiziksel olarak açılmasından kaynaklanmaktadır [41]. Test edilen Ni-GC-1100 elektrotların uzun çevrim ömrü, Faradik redoks işleminin tersine çevrilebilirliğini ve kükürt katkılı karbonların yüksek kimyasal ve yapısal stabilitesini yansıtır; bu da onları süperkapasitörler için oldukça kararlı bir elektrot malzemesi olarak potansiyel aday haline getirir. Elde edilen Ni-GC-1100 süperkapasitörleri literatürle kıyaslandığı zaman rüzgar türbinlerinde, mobil baz istasyonlarında, elektronik cihazlarda [42-43], kurşun-asit akülere göre üstünlükleri sayesinde çeşitli güç elektroniği uygulamalarında [44], yenilenebilir ve hibrit enerji depolama sistemlerinde voltaj kararlılığı için bir enerji depolama aygıtı olarak [44-45], yenilenebilir enerji depolama [45], sokak lambaları [46], ve enerji geri kazanımı [47] gibi potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.



Şekil 4. (a) 10 mV s^{-1} tarama hızında Ni-GC-950 ve Ni-GC-1100'ün CV eğrileri, (b) 50 ila 200 mV s^{-1} arasında farklı tarama hızlarında Ni-GC-1100'ün CV eğrileri, (c) 1, 2, 5 ve 10 A g^{-1} 'de Ni-GC-1100'ün şarj-deşarj eğrileri, (d) Ni-GC-1100'ün kapasitans değerleri, (e) Ni-GC-1100'ün Nyquist grafiği, (f) Ni-GC-1100'ün döngü performansı (Tüm deneyler 1 M KOH elektrolit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir) ((a) CV curves of Ni-GC-950 and Ni-GC-1100 at 10 mV s^{-1} scan rate, (b) CV curves of Ni-GC-1100 at different scan rates from 50 to 200 mV s^{-1} , (c) charge-discharge curves of Ni-GC-1100 at 1, 2, 5 and 10 A g^{-1} , (d) capacitance values of Ni-GC-1100, (e) Nyquist plot of Ni-GC-1100, (f) cycling performance of Ni-GC-1100 (All experiments were carried out in 1 M KOH electrolyte solution)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, kendinden kükürt katkılı karbon malzemelerinin, ticari olarak temin edilebilen ligninden hidrotermal karbonizasyon ve ardından termal tavlama yoluyla başarıyla sentezlendiği gösterilmiştir. Böylelikle kolay, ucuz ve çevreye duyarlı bir sentez yolu geliştirildi. Hazırlanan numunelerden süperkapasitör malzeme olarak kullanılması düşünülen en ideal örnek Ni-GC-1100 numunesi olup, bu numune bol miktarda mikro/mezo gözenekli yapıya sahip olup 165

m^2/g 'lik yüksek BET yüzey alanı sergilemiştir. Ni-GC-1100 elektrodu, $1,0 \text{ M KOH}$ 'da, 1 A/g akım yoğunluğunda 165 F/g 'lik mükemmel bir kapasitif davranış ve 5 A/g akım yoğunluğunun zorlu koşullarında 5.000 döngüye kadar yüksek dayanıklılık sergilemiştir. Sonuç olarak, ucuz ve sürdürülebilir yan ürün olan lignin kolayca gözenekli karbona dönüştürülmüştür ve elde edilen malzeme ayrıca enerji depolama ve elektrokataliz uygulamaları için de kullanılabilir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

The author of this article declares that the materials and methods they use in their work do not require ethical committee approval and/or legal-specific permission.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Murat YILMAZ: Makalenin yazım ve düzeltilmesinde görev almıştır.

He took part in the writing and editing of the article.

Müslüm DEMİR: Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

He conducted the experiments, analyzed the results and performed the writing process.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Gogotsi, P.S. a. Y.: Materials for electrochemical capacitors. *Nature*. 7, (2008)
- [2] Maher F. El-Kady, Y.S., R. b. K.: Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nature Reviews*. 1, (2016)
- [3] Luo, H., Liu, Z., Chao, L., Wu, X., Lei, X., Chang, Z., Sun, X.: Synthesis of hierarchical porous N-doped sandwich-type carbon composites as high-performance supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A Mater*. 3, 3667–3675 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4ta05843g>
- [4] Wang, G., Zhang, L., Zhang, J.: A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*. 41, 797–828 (2012). <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- [5] Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N.: Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review. *Nanoscale*. 5, 72–88 (2013). <https://doi.org/10.1039/c2nr32040a>
- [6] Asiha, R., Fitriania, Rahmadyantia, D., Nurdiansahb, H., Karimc, N.A., Sarid, D.P., Bahfee, F., Nakajimaf, H., Noerochimb, L., Ramlic, M.M., and Darmintoa.: Dual Doping of Sulfur and Nitrogen Induces Hierarchical Porous Carbon from Wastes Medical Masks for Supercapacitor Electrodes. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*. 17:275-280 (2023). <https://doi.org/10.58915/ijneam.v17ijune.868>
- [7] Shejinia, R., Mohanraj, K., Minc, H.S., Henryd, J., Sivakumare, G.: Designing the redox activity of CuMoO₄ electrodes on N-rich reduced graphene oxide nanocomposite for high performance supercapacitor. *Solid State Sciences*. 154:107586 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107586>
- [8] Song, K., Wang, R., Sub, H., Liub, M., Hub, L., Liu, C., Liu, W., Lv, X., Xin, Yuntao.: Preparation of V₂O₃ by a short process of ammonium salt reduction and its electrocatalytic properties investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 12:112854 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112854>
- [9] Demir, M., Tessema, T.D., Farghaly, A.A., Nyankson, E., Saraswat, S.K., Aksoy, B., Islamoglu, T., Collinson, M.M., El-Kaderi, H.M., Gupta, R.B.: Lignin-derived heteroatom-doped porous carbons for supercapacitor and CO₂ capture applications. *Int J Energy Res*. 42, 2686–2700 (2018). <https://doi.org/10.1002/er.4058>
- [10] Yang, F.M., Xiong, Z.G., He, G.W.: The excellent rate capacitive features and competent CO₂ capture performance of porous N-doped C(N) material. *Applied Energy*. 367:123426 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123426>
- [11] Demir, M., Saraswat, S.K., Gupta, R.B.: Hierarchical nitrogen-doped porous carbon derived from lecithin for high-performance supercapacitors. *RSC Adv*. 7, 42430–42442 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ra07984b>
- [12] Aziz, S.B., Abdulwahid, R.T., Brza, M.A., Ahmed, M.B., Murad, A.R., Tahir, H.B., Abdullah, R.M., Hadi, J.M., Hussen, S.A.: Exploring the sustainable frontier by investigating structural, electrochemical and ion transport properties of potassium salt-doped PVA-based polymer electrolyte for supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*. 71:108175 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108175>

- [13] Zhang, L., Zhao, X.S.: Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev.* 38, 2520–2531 (2009). <https://doi.org/10.1039/b813846j>
- [14] Rahmadyanti, D., Fitriani, Asih, R., Nurdiansah, H., Karim, N.A., Sari, D.P., Bahfie, F., Noerochim, L., Ramli, M.M., and Darminto.: Synthesis Routes of Sulfur-doped Porous Carbon from Mask Wastes for the Application of Supercapacitor Electrodes. *Journal of Physics: Conference Series* 2780:012006 (2024). DOI 10.1088/1742-6596/2780/1/012006
- [15] Kiciński, W., Szala, M., Bystrzejewski, M.: Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications, (2014)
- [16] Zhang, D., Hao, Y., Zheng, L., Ma, Y., Feng, H., Luo, H.: Nitrogen and sulfur co-doped ordered mesoporous carbon with enhanced electrochemical capacitance performance. *J Mater Chem A Mater.* 1, 7584–7591 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3ta11208j>
- [17] Ghotbi, M.Y., Sikiru, S., Rajabi, A., Soleimani, H., Kou, L., Ansari, M.N.M., Ramachandaramurthy, V.K.: ZnO/ZnS/Carbon Nanocomposite-Derived Sulfur-Doped carbon nanosheets using a layered nanoreactor: Towards advanced supercapacitor electrodes and devices. *Chemical Engineering Journal.* 485:150018 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150018>
- [18] Tan, S., Yao, Z., Liu, Z., Li, L., Huang, H.: Fabrication of graphene supported Zn BTC with different morphologies and their supercapacitor performance. *Ionics.* 30:1051–1060 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11581-023-05329-9>
- [19] Yu, X., Park, S.K., Yeon, S.H., Park, H.S.: Three-dimensional, sulfur-incorporated graphene aerogels for the enhanced performances of pseudocapacitive electrodes. *J Power Sources.* 278, 484–489 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.102>
- [20] Cai, J., Niu, H., Li, Z., Du, Y., Cizek, P., Xie, Z., Xiong, H., Lin, T.: High-Performance Supercapacitor Electrode Materials from Cellulose-Derived Carbon Nanofibers. *ACS Appl Mater Interfaces.* 7, 14946–14953 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03757>
- [21] Deng, J., Li, M., Wang, Y.: Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion, (2016)
- [22] Yu, W., Wang, H., Liu, S., Mao, N., Liu, X., Shi, J., Liu, W., Chen, S., Wang, X.: N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes. *J Mater Chem A Mater.* 4, 5973–5983 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ta01821a>
- [23] Shamsuri, N.A., Hamsan, M.H., Shukur, M.F., Alias, Y., Halim, S.N.A., Aziz, S.B., Jahidin, A.H., Sulaiman, M., Yuwana, L., Siong, S.O., Sarih, N.M., Kadir, M.F.Z.: Enhancing EDLC applications with [BMIM]BF₄-integrated cellulose gel electrolyte for sustainable energy storage. *Journal of Energy Storage.* 75: 109559 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109559>
- [24] Jeon, J.W., Zhang, L., Lutkenhaus, J.L., Laskar, D.D., Lemmon, J.P., Choi, D., Nandasiri, M.I., Hashmi, A., Xu, J., Motkuri, R.K., Fernandez, C.A., Liu, J., Tucker, M.P., McGrail, P.B., Yang, B., Nune, S.K.: Controlling porosity in lignin-derived nanoporous carbon for supercapacitor applications. *ChemSusChem.* 8, 428–432 (2015). <https://doi.org/10.1002/cssc.201402621>
- [25] Graglia, M., et al.: Nitro Lignin-Derived Nitrogen-Doped Carbon as an Efficient and Sustainable Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano.* 10, 4364–4371 (2016)
- [26] Wang, Y., Hao, P., Lei, L., and Hou, Y.: Preparation of flexible and binder-free lignin-based carbon nanofiber electrode materials by electrospinning in aqueous system. *Nordic Pulp & Paper Research Journal.* 38(4):633-643 (2023). <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0026>
- [27] Du, B., Zhu, H., Xu, J., Bai, Y., Wang, Q., Wang, X., Zhou, J.: N-S co-doping lignin-based carbon magnetic nanoparticles as high performance supercapacitor and electromagnetic wave absorber. *International Journal of Biological Macromolecules.* 242:125032 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125032>
- [28] Wu, Y., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Zhuang, Q.Q., Zhou, Z., Huang, Y., Wei, X.Y.: High-performance electrode material for electric double-layer capacitor based on hydrothermal pretreatment of lignin by ZnCl₂. *Applied Surface Science.* 508:144536 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144536>
- [29] Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M., Titirici, M.M.: Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry*

- of Materials. 21, 484–490 (2009). <https://doi.org/10.1021/cm802141h>
- [30] Gönen, M., Nyankson, E., Gupta, R.B.: Boric acid production from colemanite together with ex situ CO₂ sequestration. *Ind Eng Chem Res.* 55, 5116–5124 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00378>
- [31] Ramsurn, H., Kumar, S., Gupta, R.B.: Enhancement of biochar gasification in alkali hydrothermal medium by passivation of inorganic components using Ca(OH)₂. *Energy and Fuels.* 25, 2389–2398 (2011). <https://doi.org/10.1021/ef200438b>
- [32] Qinxing Xie, R.B.A.Z.Y.Z.S.W.C.X.P.Z.: Sustainable Low-Cost Green Electrodes with High Volumetric Capacitance for Aqueous Symmetric Supercapacitors with High Energy Density. *ACS Sustain Chem Eng.* 4, 1422–1430 (2016)
- [33] Conglai Long, L.J.X.W.Y.J.D.Y.C.W.T.W.Z.F.: Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance supercapacitors. *Carbon N Y.* 93, 412–420 (2015)
- [34] Wang, L., Zheng, Y., Zhang, Q., Zuo, L., Chen, S., Chen, S., Hou, H., Song, Y.: Template-free synthesis of hierarchical porous carbon derived from low-cost biomass for high-performance supercapacitors. *RSC Adv.* 4, 51072–51079 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ra07955h>
- [35] Gu, W., Sevilla, M., Magasinski, A., Fuertes, A.B., Yushin, G.: Sulfur-containing activated carbons with greatly reduced content of bottle neck pores for double-layer capacitors: A case study for pseudocapacitance detection. *Energy Environ Sci.* 6, 2465–2476 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3ee41182f>
- [36] Sevilla, M., Mokaya, R.: Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. In: *Energy and Environmental Science.* pp. 1250–1280. Royal Society of Chemistry (2014)
- [37] Huang, C.H., Doong, R.A., Gu, D., Zhao, D.: Dual-template synthesis of magnetically-separable hierarchically-ordered porous carbons by catalytic graphitization. *Carbon N Y.* 49, 3055–3064 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.026>
- [38] Sevilla, M., Fuertes, A.B.: Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon N Y.* 44, 468–474 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.08.019>
- [39] Ma, G., Yang, Q., Sun, K., Peng, H., Ran, F., Zhao, X., Lei, Z.: Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. *Bioresour Technol.* 197, 137–142 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.100>
- [40] Fiset, E., Bae, J.S., Rufford, T.E., Bhatia, S., Lu, G.Q., Hulicova-Jurcakova, D.: Effects of structural properties of silicon carbide-derived carbons on their electrochemical double-layer capacitance in aqueous and organic electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 18, 703–711 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2306-x>
- [41] Lee, M., Kim, G.P., Don Song, H., Park, S., Yi, J.: Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode. *Nanotechnology.* 25, (2014). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/34/345601>
- [42] Bottu, M., Crow, M.L., Elmore, A.C., Atcitty, S.: A Power Electronic Conditioner Using Ultracapacitors to Improve Wind Turbine Power Quality. *Smart Grid and Renewable Energy.* 4(1): 28131 (2013). DOI:10.4236/sgre.2013.41010
- [43] Libich, J., Máca, J., Vondrák, Jiří., Čech, O., Sedlaříková, M.: Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage.* 17:224-22 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.012>
- [44] Rawat, M.S., and Vadhera, S.: A Comprehensive Review on Impact of Wind and Solar Photovoltaic Energy Sources on Voltage Stability of Power Grid. *Journal of Engg. Research.* 7(4): 178-202 (2019).
- [45] Sahin, M.E., and Blaabjerg, F.: A Hybrid PV-Battery/Supercapacitor System and a Basic Active Power Control Proposal in MATLAB/Simulink. *Electronics.* 9:129 (2020). <https://dx.doi.org/10.3390/electronics9010129>

[46] Nippon Chemi-Con. Stanley Electric and Tamura Announce the Development of “Super CaLeCS,” an Environment-Friendly EDLC Powered LED Street Lamp; Press Release Nippon Chemi-Con Corp.: Tokyo, Japan, 2010.

[47] Hamilton, T.: Next Stop: Ultracapacitor Buses MIT Technology Review. (2009-10-19). Available online: Technologyreview.com (accessed on 29 May 2013).