

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AĞAÇ YAPRAKLARINDAN SERT KARBON ÜRETİMİ VE ENERJİ  
DEPOLAMADA KULLANIMI İLE KARAKTERİZASYONU**

**AHMET TURAL YILDIZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ENERJİ BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ABD**

**EYLÜL 2023**

**T.C.**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AĞAÇ YAPRAKLARINDAN SERT KARBON ÜRETİMİ VE ENERJİ  
DEPOLAMADA KULLANIMI İLE KARAKTERİZASYONU**

**Ahmet Tural YILDIZ**  
**(36193628041)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ENERJİ BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ABD**

**EYLÜL 2023**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemedен beni yönlendiren tez yöneticisi Hocam Sayın Doç. Dr. Yunus NAL' a,

Tez çalıőmam sürecinde gerekli ölüm kısımlarında yardımcı olup değerli fikirlerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN Hocama,

alıőmalarımда tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalıőmalarım süresince de benden her türlü desteklerini esirgemeyen değerli aileme,

TUBİTAK ve İnönü Üniversitesi BAP birimine tezin uygulama kısmında vermiő oldukları maddi ve manevi katkılarından dolayı,

Teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Bazı ağaç yapraklarından sert karbon üretimi ve enerji depolamada kullanımı ile karakterizasyonu” konulu bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımda yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ahmet Tural YILDIZ



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	viii
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Enerji Depolama Sistemleri.....	3
2.1.1 Enerji depolamanın önemi.....	3
2.1.2 Enerji depolamanın amacı ve faydaları.....	3
2.1.3 Enerji depolama yöntemleri.....	4
2.1.4 Kimyasal enerji depolama.....	4
2.1.5 Mekaniksel enerji depolama hazneli pompalı sistemler.....	5
2.1.6 Sıkıştırılmış hava ile enerji depolama.....	5
2.1.7 Volanlar.....	5
2.1.8 Isıl enerji depolama.....	6
2.1.9 Elektriksel enerji depolama.....	6
2.1.10 Süperiletken manyetik enerji depolama.....	6
2.1.11 Yakıt hücreleri.....	6
2.1.12 Lityum-iyon.....	7
2.1.13 Kurşun asit.....	7
2.1.14 Nikel-kadmiyum.....	7
2.1.15 Nikel-metal hidrit.....	7
2.2 Biyokütle ve Yapraklar.....	7
2.2.1 Biyokütle nedir?.....	8
2.2.2 Biyokütle değerleri neye bağlıdır?.....	9
2.2.3 Biyokütle tipleri.....	9
2.2.4 Biyokütlesel olarak bitkilerin özellikleri.....	10
2.2.5 Biyokütle enerjisinin dünyadaki ve türkiye'deki kullanım durumu.....	10
2.2.6 Biyokütle ve biyokütle enerjisi.....	10
2.2.7 Biyokütle oluşumu-fotosentez.....	11
2.2.8 Biyokütle kaynakları.....	12
2.2.9 Biyokütlenin enerji depolamadaki önemi.....	13
2.3 Sert Karbonlar.....	13
2.3.1 Sert karbon nedir?.....	14
2.3.2 Sert karbon oluşumu ve karbonizasyon süreci.....	15
2.3.3 Sert karbonun (HC) yapısı.....	17
2.3.4 Sert karbonların analizi.....	18
2.3.5 Sert karbonların gaz adsorpsiyonu ve desorpsiyonu.....	19
2.3.6 Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM) ile sert karbon yapılarının incelenmesi.....	19

2.3.7 Sert karbonların x-ışını kırınımı ölçümü .....	20
2.3.8 Sodyum-iyon ve lityum-iyon piller .....	22
2.3.9 Sodyum-iyon pil teknolojisi .....	22
2.3.10 Na-iyon pillerin bileşenleri ve çalışma mekanizması.....	23
2.3.11 Na-iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri .....	23
2.3.12 Lityum-iyon piller .....	24
2.3.13 Lityum iyon pil nedir? .....	25
2.3.14 Lityum iyon pil çalışma prensibi .....	25
2.4 Literatür Taraması .....	27
2.4.1 Sodyum iyon piller için anot olarak bitki kaynaklı sert karbon disiplinlerarası araştırmaya rehberlik edecek kapsamlı inceleme .....	27
2.4.1.1 SIB'lerin çalışma prensibi ve temel hususlar.....	29
2.4.2 Mantarla işlenmiş ihlamur ağacından kendinden destekli sert karbon anot sodyum iyon pillere doğru.....	30
2.4.3 Doğal sert karbon anot olarak bitkisel çıkartılmış polifenoller na-iyon piller için kaynak.....	32
2.4.4 Sodyum iyon piller için bir anot malzemesi olarak geniş katman aralığına sahip iki boyutlu gözenekli pul biyokütle karbonu.....	36
2.4.5 Lignoselülozik bitki hücre duvarı varyasyonu yapıyı etkiler sorgum biyokütleden elde edilen sert karbonun özellikleri.....	40
2.4.6 Çok yönlü, özel yapım lityum iyon kapasitör prototiplerini mümkün kılma: grafit yerine sert karbon kullanmanın avantajları ve dezavantajları.....	45
<b>3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....</b>	<b>47</b>
3.1 Materyal.....	47
3.1.1 Kullanılan hammadde.....	47
3.1.2 Cihazlar.....	47
3.2 Yöntem .....	48
3.2.1 Sert karbonun hazırlanması .....	48
3.2.2 Laboratuvar analiz sonuçları .....	51
3.2.2.1 FTIR analizi .....	51
3.2.2.2 SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi .....	51
3.2.2.3 XRD analizi .....	51
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>53</b>
4.1 Ham ve Kuru Yaprak Örneklerinden Elde Edilen Sert Karbon Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	53
4.1.1 Yaş ve kuru ham yaprak örneklerinin karakterizasyon sonuçları.....	56
4.1.2 900 0C'de elde edilen sert karbon örneklerinin karakterizasyon sonuçları.....	64
4.1.3 1000 0C'de elde edilen sert karbon örneklerinin karakterizasyon sonuçları.....	73
4.1.4 1100 0C'de elde edilen sert karbon örneklerinin karakterizasyon sonuçları.....	81
4.2 Sert Karbon Örneklerinin Enerji Depolama Sonuçları .....	89
4.2.1 Jeton pil hazırlanması .....	89
<b>5. SONUÇ VE YORUM .....</b>	<b>97</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>99</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>108</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1:</b> Biyokütle kaynaklarında kullanılan çevrim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları .....	11
<b>Çizelge 2.2:</b> Bazı enerji bitkisi türlerinin birim alan bitki ve enerji verimleri .....	13
<b>Çizelge 2.3:</b> Tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları.....	25
<b>Çizelge 2.4:</b> Pil şarj-deşarj durumunda katot ve anot reaksiyonun kimyasal bileşimi.....	26
<b>Çizelge 2.5:</b> Li ve Na' nın seçilmiş bazı özelliklerinin karşılaştırılması .....	28
<b>Çizelge 3.1:</b> Cihazlar ve kullanım amaçları. ....	48
<b>Çizelge 3.2:</b> Karakterizasyon işleminde kullanılan numunelerin ulusular arası kimyasal kodları.....	49
<b>Çizelge 4.1:</b> Meşe, kayısı, kiraz yaprakların ait sert karbon verimleri (m/m%). ....	53
<b>Çizelge 4.2:</b> Meşe, kayısı, kiraz yaprakların ait sert karbon element analizleri.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Alışıl gelmiş su tabanlı enerji depolama sistem.....	5
Şekil 2.2: Modern yüksek hızlı volan sistemi .....	6
Şekil 2.3: Biyokütle ve yaprak fotoğraf.....	8
Şekil 2.4: Biyoliflerin ayrışmasını gösteren kavramsal şema .....	9
Şekil 2.5: Fotosentez kimyasal olayın şematik gösterimi .....	11
Şekil 2.6: Yaprak kesiti .....	12
Şekil 2.7: Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sert karbon oluşum şeması .....	16
Şekil 2.8: (a ve b) Bir ceviz kabuğunun ve 1000°C'de pirolizden sonra ortaya çıkan sert karbonun enine kesit SEM görüntüleri (c ve d), Bir yaprağın şematik gösterimi ve (e) enine kesit görünüşü üst yüzeyi ve (f) arka yüzeyi. (g) Üst yüzeyde kiremit benzeri tanelerin ve (h) arka yüzeyde muntazam dağılmış stomaların SEM görüntüleri.....	16
Şekil 2.9: (a) Yer fıstığı türevi bir sert karbonun HRTEM mikrografı, sıklıkla dikey olarak yönlendirilmiş grafen katmanlarının kenarları olarak adlandırılan "eğri çizgileri" vurgulamaktadır. (b) ve (c) aynı numunenin daha düşük büyütmelemlerde TE mikrografları. (d) Oldukça kusurlu bir 2B grafen benzerinin şematik gösterimi .....	20
Şekil 2.10: (a) Tipik bir toz X-ışını kırınım deneyinde yoğunluğu etkileyen açığa bağlı faktörler. Sert karbon (b) ve yumuşak karbonun (c) tipik toz X-ışını kırınım modelleri .....	21
Şekil 2.11: Şarj edilebilir pillerin enerji yoğunluğu (a) ve ilgili elementlerin yer kabuğundaki elementlerin bulunma yoğunluğu (b).....	22
Şekil 2.12: Na-iyon pillerin çalışma prensibi ve tipik bir Na-iyon pilin ağırlıkça bileşimi.....	23
Şekil 2.13: Tipik bir Na-iyon pil üretim akış şeması .....	24
Şekil 2.14: İkincil lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması .....	26
Şekil 2.15: "Sert karbon", "sodyum iyon pil" ve "SIB' lerde sert karbon" için yayımlanan makale ve incelemelerin sayısı .....	29
Şekil 2.16: Sodyum iyon pillerin çalışma prensibi .....	30
Şekil 2.17: Karbon malzemelerin yapısal özellikleri: (a) XRD modelleri, (b) Raman spektrumları ve (c) FC1000/1300/2800'ün N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermal eğrileri; (d) FC1300'ün SEM görüntüsü ve (d)'deki ek, FC1300 fotoğrafı .....	32
Şekil 2.18: Sert karbon öncülleri olarak kullanılan doğal polifenol özlerinin FTIR spektrumları .....	34
Şekil 2.19: Sentezlenen sert karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri: (a) HC-MC; (b) HC-MG; (c) HC-C; (d) HC-CH; (e) HC-M .....	35
Şekil 2.20: CaCO <sub>3</sub> , CaO, CaS, K <sub>2</sub> Ca (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> numunelerine ait XRD spektrumu .....	36
Şekil 2.21: PFBC malzemelerinin sentez süreci .....	38
Şekil 2.22: (a) PFBC-600, (b) PFBC-700 ve (c) PFBC-800'ün SEM görüntüleri.....	39
Şekil 2.23: (a) PFBC-600, (b) PFBC-700 ve (c) PFBC-800'ün XRD spektrumu.....	39
Şekil 2.24: Suyla yıkanmış sorgum bitkisi bölümlerinin (yaprak, kılıf, üst ve alt gövde) XRD deseni; (a) 1000 °C'de karbonizasyondan önce ve (b) sonra.....	42
Şekil 2.25: Karbonizasyon öncesi ve sonrası suyla yıkanmış sorgum bitki bölümlerinin (yaprak, kılıf, üst gövde ve alt gövde) SEM görüntüleri.....	43



<b>Şekil 2.26:</b> Grafit bazlı LIC: a) Alan kapasitesi açısından C/10'da ilk şarj, b) C/10'da ön şartlandırma döngüleri, LIC' nin şarj/deşarj profilleri (düz siyah çizgi), AC (kesik kırmızı çizgi) ve grafit (nokta mavi çizgi): c) ~ 60 dakikalık tdeşarjda ve d) ~ 1 dakikalık tdeşarj grafikleri.....	46
<b>Şekil 3.1:</b> Karakterizasyon işlemi için kullanılan deney düzeneği. ....	49
<b>Şekil 3.2:</b> Deneysel çalışmalar için kullanılan deney düzeneğinin görüntüleri; (a) silindirik borusal fırına azot gazı akışını sağlayan azot gazı tüpü(yeşil) ve akış ölçer, (b) silindirik borusal fırının çıkış kısmına bağlanan geri soğutucu ve piroliz sıvısının toplandığı beher, (c) silindirik borusal fırın. ....	50
<b>Şekil 4.1:</b> a) APLDR b) APHLR c) CPLDR, d) CPHLR e) POHLR f) OPLDR Ham örneklerinin karakterizasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri.....	56
<b>Şekil 4.2:</b> Yaş ve kuru Ham yaprak örneklerinin XRD spektrumları. a) CPLDR b) OPLDR c) OPLHR d) CPHLR e) APLDR f) APLHR.....	59
<b>Şekil 4.3:</b> a) CPLDR b) CPHLR c) OPLHR d) APHLR e) OPLHR f) APLHR ham örneklerinin karakterizasyon işlemi sonrası FTIR grafikleri .....	63
<b>Şekil 4.4:</b> 900 °C'de Karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait SEM görüntüleri; a) KK9 b)KKA9 c) KM9 d) YK9 e)YKA9 f)YM9 .....	64
<b>Şekil 4.5:</b> 900 °C de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait XRD spektrumları; a) YKA9 b) YM9 c) KM9 d) YK9 e) KK9 f) KKA9 .....	68
<b>Şekil 4.6:</b> a) KM9 b) YM9 c) KKA9 d) YKA9 e) YK9 f) KK9 ham örneklerinin karakterizasyon işlemi sonrası FTIR grafikleri.....	71
<b>Şekil 4.7:</b> 1000 °C'de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait SEM görüntüleri; a) KK10 b) KKA10 c) KM10 d) YK10 e) YKA10 f) YM10 .....	73
<b>Şekil 4.8:</b> 1000 °C „de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait XRD spektrumları; a) KM10 b) KKA10 c) YKA10 d) KK10 e) YK10 .....	76
<b>Şekil 4.9:</b> 1000 °C „de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait FTIR grafikleri; a) YK10 b) KK10 c) KKA10 d) YK10 e) KM10 f) YM10 .....	79
<b>Şekil 4.10:</b> 1100 °C „de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait SEM görüntüleri; a) KK11 b) KKA11 c) KM11 d) YK11 e) YKA11 f) YM11 .....	81
<b>Şekil 4.11:</b> 1100 °C'de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait XRD spektrumları; a) KK11 b) YM11 c) YKA11 d) KKA11 e) KM11 f) YK11 .....	85
<b>Şekil 4.12:</b> 1100 °C'de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait FTIR grafikleri; a) YKA11 b) KKA11 c) KK11 d) YK11 e) YM11 f) KM11 .....	88
<b>Şekil 4.13:</b> Örnekleri sıvıyla homojen bir şekilde karıştırmak için kullanılan mekanik karıştırıcı. ....	90
<b>Şekil 4.14:</b> Kaplanan filmlerin vakumlu etüvde kurutulması işlemi.....	90
<b>Şekil 4.15:</b> Pil bileşenleri ve sırası. ....	91
<b>Şekil 4.16:</b> Örnekleri eşit bir şekilde sermek için kullanılan kaplama makinası. ....	91
<b>Şekil 4.17:</b> İmpedans Spektroskopisi Grafikleri .....	92
<b>Şekil 4.18:</b> CV Grafikleri .....	93
<b>Şekil 4.19:</b> Cycle Grafikleri .....	94

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<b>kWh</b>	: Kilowatt-saat
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>L</b>	: Litre
<b>Li</b>	: Lityum
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>İ</b>	: İyon
<b><sup>0</sup>K</b>	: Kelvin
<b><sup>0</sup>C</b>	: Santigrat derece
<b>Mw</b>	: Mega watt
<b>NiMH</b>	: Nikel metal hidrit
<b>N</b>	: Azot
<b>C</b>	: Karbon
<b>O<sub>2</sub></b>	: Oksijen gazı
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbondioksit
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	: Formaldehit
<b>kJ</b>	: Kilo Joul
<b>HC</b>	: Sert karbon
<b>LiP</b>	: Lityum-İyon Pil
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>N<sub>2</sub></b>	: Azot gazı
<b>g</b>	: Gram
<b>Nm</b>	: Nanometre
<b>SiP</b>	: Sodyum iyon pil
<b>Fe</b>	: Demir
<b><sup>0</sup>A</b>	: Angstrom
<b>V</b>	: Volt
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>DC</b>	: Doğru akım
<b>cm<sup>-1</sup></b>	: Dalga boyu

<b>XRD</b>	: X Dalga kırınım
<b>FTIR</b>	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskop görüntüsü
<b>CPLHR</b>	: Yeşil Kiraz
<b>APLHR</b>	: Yeşil Kayısı
<b>OPLHR</b>	: Yeşil Meşe
<b>CPLDR</b>	: Kuru Kiraz
<b>APLDR</b>	: Kuru Kayısı
<b>CPLDR</b>	: Kuru Meşe
<b>YK</b>	: Yaş Kiraz
<b>YKA</b>	: Yaş Kayısı
<b>YM</b>	: Yaş Meşe
<b>KK</b>	: Kuru Kiraz
<b>KKA</b>	: Kuru Kayısı
<b>KM</b>	: Kuru Meşe

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## BAZI AĞAÇ YAPRAKLARINDAN SERT KARBON ÜRETİMİ VE ENERJİ DEPOLAMADA KULLANIMI İLE KARAKTERİZASYONU

AHMET TURAL YILDIZ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

108+xi sayfa

2023

Danışman: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

Enerji yaşamın temeli olup insan ihtiyaçlarının üretilmesinde en temel unsur olmuştur. Son yıllarda özellikle küresel ısınma sonucu karbondioksit üretimine karşı fosil yakıtların kullanımına kısıtlamalar ön plana çıkmaktadır. Büyük otomotiv firmaları yakın gelecekte elektrik enerjisi kullanan modellerin geliştirilmesini yönelik malzeme üretimine büyük önem vermeye başlamışlardır. Bu konuda önemli adımlar atılmaya başlanmasına rağmen enerji depolamada ve şarj edilebilme sıklığı ve süresiyle ilgili olarak sıkıntılar henüz aşılmamış durumdadır. Lityum iyon piller dünyadaki lityumun rezervi nedeniyle yeni arayışlara neden olmuştur. Aktif karbon temelli kapasitörler ve sodyum iyon pillerin kullanımı için yoğun çalışmalar yapılmakta olup sert karbonun sodyum iyon pillerde kullanımı ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu tez kapsamında biyokütle olarak üç farklı ağaç (meşe, kayısı ve kiraz) yaprağından sert karbon üretimi, karakterizasyonu ve enerji depolama özelliğinin (sodyum iyon pil ve/veya kapasitör) incelenmiştir. Öncelikle yeşil yapraklar biyokütle kaynağı olarak kullanılmış olup ağaç üzerindeki yapraklar toplandıktan sonra temiz su ile yıkanarak laboratuvar ortamında toz haline getirilmiştir. Aynı işlem basamakları sonbahar da ağaçlardan dökülmüş yapraklar için de yapılmıştır. Öğütülmüş tüm örneklerin kül tayinleri yapılmış olup ham örnekleri FTIR, XRD ve SEM analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Öğütülmüş yaprak numunelerinin üç bölge ısıtılmalı silindirik fırında quartz cam boru içerisine alınarak, 900, 1100 ve 1100°C sıcaklıklarda inert azot atmosferinde 5°C/dakika ısıtma hızlarında sert karbon üretimleri yapılmış, karakterizasyonu ve enerji depolama özelliği detaylıca incelenerek Na-İyon batarya üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yaprak, sert karbon, enerji depolama

## ABSTRACT

Master' s Thesis

### CHARACTERIZATION AND PRODUCTION OF SERT CARBON FROM SOME TREE LEAVES AND USAGE IN ENERGY STORAGE

Ahmet Tural YILDIZ

Inonu University

Department of Energy Science and Technologies

108+xi pages

2023

Supervisor: Assoc. Yunus ONAL

Energy is the basis of life and has been the most basic element in the production of human needs. In recent years, restrictions on the use of fossil fuels have come to the fore, especially against the production of carbon dioxide as a result of global warming. Large automotive companies have started to attach great importance to the production of materials for the development of models that use electrical energy in the near future. Although important steps have been taken in this regard, the problems related to energy storage and the frequency and duration of charging have not been overcome yet. Lithium-ion batteries have led to new searches due to the reserves of lithium in the world. Intensive studies are being carried out for the use of active carbon-based capacitors and sodium ion batteries, and the use of hard carbon in sodium ion batteries has begun to come to the fore. In this thesis, sert carbon production, characterization and energy storage properties (sodium ion battery and/or capacitor) from three different tree leaves (oak, apricot and cherry) as biomass were investigated. First of all, green leaves were used as a source of biomass, and after the leaves on the tree were collected, they were washed with clean water and turned into powder in the laboratory environment. The same process steps were performed for the leaves that fell from the trees in autumn. Ash determination of all ground samples was made and raw samples were characterized by FTIR, XRD and SEM analyses. The ground leaf samples were taken into a quartz glass tube in a cylindrical furnace with three zone heating, and hard carbon was produced at temperatures of 900, 1100 and 1100°C in an inert nitrogen atmosphere at heating rates of 5°C/minute, characterization and energy storage properties were examined in detail and Na-ion batteries were produced.

**Keywords:** Leaf, sert carbon, energy storage

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusu hızla artıyor ve artan nüfusa karşılık üretilen enerji yetersiz olmaktadır. Dolayısıyla artan nüfusa karşılık yüksek enerji tüketimi, yalnızca kirlilikten arındırılmış yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak karşılanamaz. Aynı zamanda üretilen veya üretilecek olan enerjinin depolanması ve dağıtılmasını da gerekmektedir. Bu bağlamda etkili enerji depolama cihazlarının neler olabileceği hakkında son yıllarda birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalar gösteriyor ki enerji üretiminde etkili yöntemlerden biri de lityum iyon pil (LİP) 'leridir. [1]

Enerji üretimi ve depolama teknolojileri, günlük çalışmalar için büyük ilgi görmüştür. Son yıllarda, lityum iyon pil (LİP) teknolojisindeki gelişmeler dünya çapında yaşam koşullarını iyileştirmiştir. LİP' ler, çoğu mobil elektronik cihazda ve ayrıca sıfır emisyonlu elektronik araçlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynaklarının ve akıllı şebekenin yük dengelemesinin yanı sıra sınırlı mevcudiyetleri ve bunun sonucunda beklenen fiyat artışı nedeniyle lityum kaynaklarının sürdürülebilirliği ile ilgili artan endişeler bulunmaktadır. Bu nedenle, LİP' lerin tek başına küçük ve/veya orta ila büyük formatlı enerji depolama uygulamalarına yönelik artan talebi karşılayıp karşılayamayacağı belirsizliğini koruyor. Bu sorunları azaltmak için, son araştırmalar alternatif enerji depolama sistemlerine odaklanmıştır. Sodyum iyon piller (SİP' ler) en iyi aday güç kaynakları olarak kabul edilir. Çünkü sodyum yaygın olarak bulunur ve LİP' lerinkine benzer kimya sergiler; bu nedenle SİP' ler gelecek için LİP' lere alternatif olabilir. Son zamanlarda, sodiated katman geçiş metal oksitleri, fosfatlar ve organik bileşikler, SİP' ler için katot malzemeleri olarak tanıtılmıştır. Eş zamanlı olarak, SIP' ler için anot olarak seçilmiş karbonlu malzemeler, geçiş metali oksitler (veya sülfürler) ve intermetalik ve organik bileşiklerin kullanılmasıyla önemli enerji değerleri elde edilmiştir. [2]. Özellikle son zamanlarda biyokömür ve biyokütle üzerine yapılan çalışmalar biyokütle bazlı malzemelerin, kolayca ayarlanabilen yüzey kimyası ve gözenekliliği nedeniyle enerji depolama ve dönüşümünde büyük uygulama potansiyeline sahip olduğu görülmüştür [3]. Son yıllarda, biyokütleden üretilen sert karbon malzemeler, Na-iyon piller

için anot malzemeleri olarak önemli bir ilgi kazanmıştır. Ayrıca sert karbon yenilenebilir ve uygun maliyetli olmasından dolayı da sodyum iyon piller (SİP' ler) için en umut verici anot malzemelerinden biri olarak kabul edilir.[4]



## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1 Enerji Depolama Sistemleri**

Yenilenebilir enerji üretim sistemleri, enerji üretimi için giderek daha fazla tercih edilmektedir. Sınırlı fosil yakıt kaynaklarımızın sonuna yaklaştıkça, onları idareli kullanabilmenin yanı sıra onlarsız elektrik üretiminin yollarını geliştirmek giderek daha önemli hale geliyor. Aynı zamanda, fosil yakıtların yakılmasının çevre üzerindeki olumsuz etkileri kabul edilmiştir ve daha temiz enerji üretimi yöntemlerine geçiş zorunludur. Bu tür enerji üretiminin, özellikle kurulu şebekelere erişimin mesafe nedeniyle sınırlı olduğu ve şebekeyi genişletme maliyetinin çok yüksek olduğu uzak bölgelerde pek çok avantajı vardır. Ancak, hâlihazırda ele alınması gereken bağımsız yenilenebilir enerji sistemleriyle ilgili bazı zorluklar bulunmaktadır. İlk olarak, yenilenebilir enerji doğası gereği kesintili ve öngörülemezdir. İkinci olarak, ihtiyaç duyulan yük kadar enerji arzı da dalgalanır. Bu, sistem içinde dengesizlikler ve arz tarafından karşılanmayan yük potansiyeli yaratır.[5]

#### **2.1.1 Enerji depolamanın önemi**

Enerjinin depolanması, çeşitli faktörler nedeniyle son on yılda önemli ölçüde değişti. Birincisi, değişken ve öngörülemeyen yenilenebilir kaynakların sağladığı elektrik kapasitesi miktarındaki artıştır. Son yıllarda, “enerji sorunu” konusunda hem kamu hem de kurumsal düzeyde artan farkındalık, yenilenebilir enerji kaynaklarının (YEK) kullanımının teşvik edilmesi önemli bir etkidir.[6]

#### **2.1.2 Enerji depolamanın amacı ve faydaları**

Enerji depolama teknolojisi, üretim, iletim ve dağıtımdan son kullanıcıya kadar tüm zincirde önemli bir rol oynayabilir. Enerji depolamanın büyük ölçekte kullanılması, merkezi üretimden dağıtık üretime geçişte yardımcı olabilir ve bu da uzak bölgelerde artan enerji erişimi ve kullanılabilirliği, kalite, güvenilirlik, enerji güvenliği ve daha iyi performans gibi çeşitli avantajlar sunar.[7]



### **2.1.3 Enerji depolama yöntemleri**

Enerji istenildiğinde kullanılabilmesi için onu enerjinin depolanması ve saklanması gerekir işte buna enerji depolaması denir. Bu depolamanın farklı türleri mevcuttur. Örnek verecek olursak doğal ekolojide biyokütle hayvan ve parazit gibi canlılar için bir enerji kaynağıdır.[9] Başlıca enerji depolama metotları şunlardır;

- 1- Kimyasal Enerji Depolama
- 2- Mekaniksel Enerji Depolama
- 3- Isıl Enerji Depolama
- 4- Elektriksel Enerji Depolama
  - Ultrakapasitörler / Süperkapasitörler
  - Süperiletken Manyetik Enerji Depolama
  - Yakıt Hücreleri:
    - Lityum-İyon:
    - Kurşun Asit
    - Nikel-Kadmiyum
    - Kurşun Asit
    - Nikel-Kadmiyum
    - Nikel-Metal Hidrit

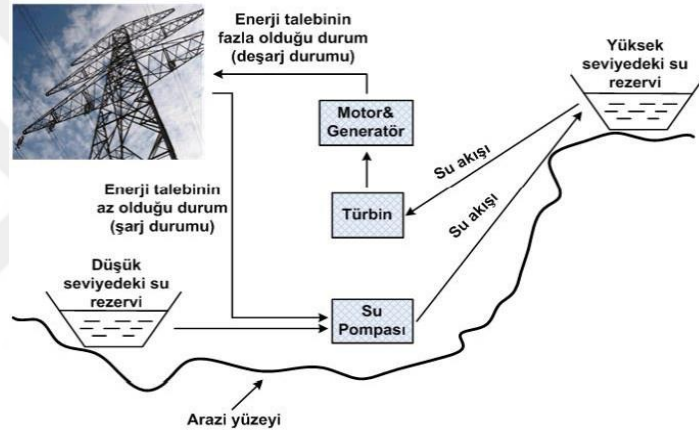
### **2.1.4 Kimyasal enerji depolama**

Sürdürülebilir enerji geçişi arayışı, fosil yakıtların yenilenebilir elektrikle (YE) değiştirilmesini gerektirir. Enerji tedarik sistemleri, enerji taşıyıcıları olarak hem elektronlardan hem de moleküllerden oluşur. Bu nedenle, her iki taşıyıcı tipini birbirine dönüştürmek önemlidir. Elektronları kullanmanın içsel verimliliğinden yararlanarak, tamamen moleküler taşıyıcılara dayanan fosil sistemine kıyasla sürdürülebilir sistemde daha fazla nihai enerji uygulamasını elektrikleştirmek arzu edilir. Bu, tüm enerji sisteminin önemli bir bölümünde molekülleri enerji taşıyıcıları olarak tutma ihtiyacını ortadan kaldırmaz. Örnek

olarak "enerji depolama" uygulaması, yenilenebilir enerjinin uçuculuğunu telafi eder ve bu nedenle herhangi bir enerji geçişi için kritik öneme sahiptir. Kimyasal enerji dönüşümü (CEC), fosil yakıtları ortadan kaldırmak için kritik bir teknolojidir.[9]

### 2.1.5 Mekaniksel enerji depolama hazneli pompalı sistemler

Enerji depolama teknolojilerinden biri olan hazneli pompalı sistemleri, mevcut kapasitesi 1000 MW veya üzerinde bulunmaktadır. Alışlagelmiş hazneli pompalı sistemlerde dikey şekilde konumlandırılmamış olan rezervuarlar bulunmaktadır. Şekil 2.1'deki gibi enerji, düşük rezervuardan yüksek rezervuara yükseltilerek saklanır. [8]



Şekil 2.1: Alışlagelmiş su tabanlı enerji depolama sistem

### 2.1.6 Sıkıştırılmış hava ile enerji depolama

Sıkıştırılmış havayı depolaması, enerjinin yoğun kullanımının yani düşük kullanımın olduğu durumlarda hava depolanma tankının bir kompresör ile enerjinin depolanmasını sağlar. [10]

### 2.1.7 Volanlar

Temel, basit volanların kullanımı ile kinetik enerji depolanması yüzyıllardır uygulanmakta olan bilinen en eski yöntemlerden biridir. Volan, mekanik sistemlerde darbeli çalışan yüklerde, tahrik gücünün fazla olduğu periyotlarda fazla enerjiyi üzerine alır, yük talebinin arttığı periyotlarda bu enerjiyi yüke aktararak yük dengelemesi yapar. [11]



**Şekil 2.2:** Modern yüksek hızlı volan sistemi

### **2.1.8 Isıl enerji depolama**

Maddeyi meydana getiren atom veya moleküllerin, kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı ısı enerjisi olarak tanımlanır. Maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin titreşimleri sonucu oluşur. [14]

### **2.1.9 Elektriksel enerji depolama**

Ultrakapasitörler/Süperkapasitörler: Elektrik enerjisi kondansatörlerde depolanabilir. Kondansatörler enerjiyi pozitif ve negatif elektrostatik yüklerin ayrışmasıyla depo eden cihazlardır. [9]

### **2.1.10 Süperiletken manyetik enerji depolama**

Bu sistemlerde depolama şekli en basit anlatımla, süperiletken bobin içerisindeki akan akım ile oluşan manyetik alan içerisinde enerjinin depolanmasıdır. [126]

### **2.1.11 Yakıt hücreleri**

Bataryalar gibi yakıt hücreleri de yakıcıları ve yakıtlarını haznelerinde bulundurmadıkları için harici bir kaynaktan sürekli olarak alırlar. Bataryalar ise yakıcılarını ve yakıtlarını kendi iç bünyelerinde barındırırlar. [127]

### **2.1.12 Lityum-iyon**

Piller elektronik cihazların neredeyse hepsinde kullanılmaktadır. Yüksek enerji depolama kapasiteleri, düşük iç direnci ve verimliliklerinin %90'ın üzerinde olmaları nedeniyle lityum iyon pillerin kullanımları yaygındır. [12]

### **2.1.13 Kurşun asit**

Kurşun asit pillerde, pozitif elektrotta kurşun dioksit ve elektrik yalıtım tabakası bulunur ve negatif elektrotta kurşun içerir. Deşarj için sulandırılmış sülfat iyonları ve sülfürik asitten oluşur. [128]

### **2.1.14 Nikel–kadmiyum**

Nikel kadmiyum pillerin verimlilikleri düşük olup kullanım alanları çok yaygın değildir. Nikel kadmiyum pilleri (NiCd) kadmiyum olarak isimlendirilen malzeme ile kaplıdır. Zehirli ağır bir metal olan Kadmiyum son yıllara bakıldığında dünya üzerindeki kadmiyumun 2/3'ü NiCd pilleri oluşturmaktadır. [129]

### **2.1.15 Nikel–metal hidrit**

Yüksek enerji yoğunluğu ve içlerinde çevreyi kirletmeyen bileşim ve metaller bulunması Nikel metal hidrit (NiMH) pillerin en önemli özelliğidir. Nikelmetal hidrit pili normal bir nikel-kadmiyum pille kıyaslandığında enerji yoğunluğunun %40 daha fazla olduğu bilinmektedir. [13]

## **2.2 Biyokütle ve Yapraklar**

Enerji tüketimi ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin bir göstergesi, bireylerin rahat yaşam sürmeleri için vazgeçilmezdir. Gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte enerji tüketimindeki artış enerjii tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de önemli bir problem olarak karsımıza çıkarmaktadır. [15]



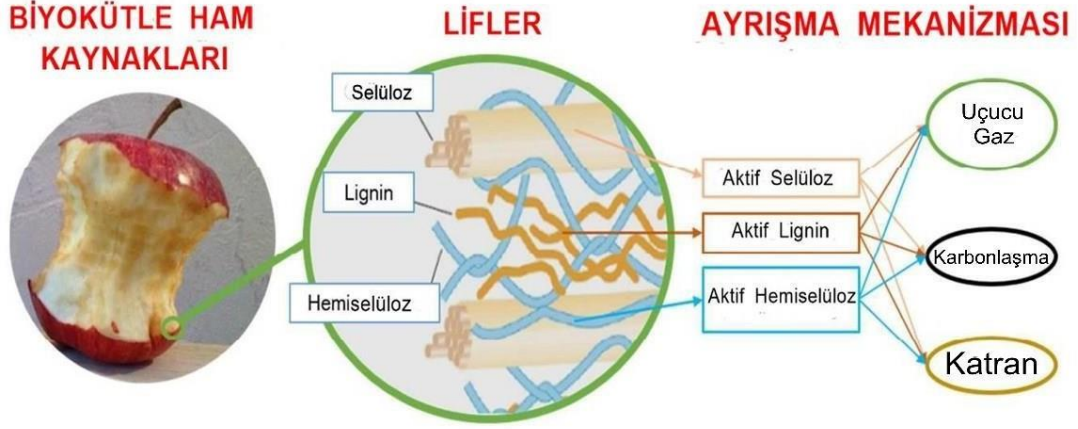
**Şekil 2.3:** Biyokütle ve yaprak fotoğraf [16]

Biyokütle kaynakları, günümüze kadar enerji üretimi yenilenebilir kaynakların temelini oluşturmaktadır. Biyolojik kaynaklardaki en önemli rolü ise orman ekosistemi içerisinde odunsu materyaller oluşturur. [17]

### **2.2.1 Biyokütle nedir?**

Biyokütle; biyokütlenin temelini sağlayan, karbonhidratları üretmek için hava, su ve güneş ışığındaki  $CO_2$ ' nin fotosentez yoluyla reaksiyonundan elde edilen bitkisel malzemedir. Fotosentez ise, güneş ışığının %1'inden daha azını depolanmış kimyasal enerjiye dönüştürür. Fotosentezi yönlendiren güneş enerjisi, biyokütlenin yapısal bileşenlerinin kimyasal bağlarında depolanır. Biyokütle, kimyasal bağlarda depolanan enerjinin ve ardından gelen 'enerji' ürününün oksijenle birleştirilmesiyle kimyasal veya biyolojik olarak verimli bir şekilde işlenirse, karbon  $CO_2$  ve su üretmek için oksitlenir.  $CO_2$  daha sonra yeni biyokütle üretmek için mevcut olduğundan süreç döngüseldir. [18]

Biyokütle malzemelerin üretimi, genel olarak muazzam bir yapısal çeşitlilik ile karakterize edilen biyo-atık malzemelerin işlenmesinden başlar [2]. Biyo-atık bileşimi dört ana bölümün de tanımlanmaktadır: Nem, katı karbonlu yapı, uçucu madde ve kül. Spesifik olarak, katı parçanın yapısal bileşenleri, belirli biyolojik atık oranlarına bağlı olan selüloz, hemiselüloz ve lignindir. (Şekil 2.4. ). [19]



Şekil 2.4: Biyoliflerin ayrışmasını gösteren kavramsal şema. [19]

### 2.2.2 Biyokütle değerleri neye bağlıdır?

Binlerce yıldır insanoğlu, biyokütleyi yakıt olarak yakarak ve besin içerikleri olan şeker ve nişasta için bitkileri yiyerek bu kimyasal bağlarda depolanan enerjiyi kullandı. Daha yakın zamanlarda, fosilleşmiş biyokütle kömür ve petrol olarak kullanıldı. Ancak biyokütlenin fosil yakıtlara dönüştürülmesi milyonlarca yıl aldığından, bunlar insanlığın kullanabileceği bir zaman ölçeğinde yenilenebilir değildir. Fosil yakıtların yakılması "eski" biyokütleyi kullanır ve onu "yeni" CO<sub>2</sub>' ye dönüştürür; "sera" etkisine katkıda bulunan ve tüketen bir yenilenemez kaynaktır. Yenilenebilir biyokütle yakmak atmosfere yeniden karbondioksit salınmaz; çünkü hasat edilen biyomaların yeniden dikilmesi CO<sub>2</sub>' nin emilmesini ve yeni bir büyüme döngüsü için geri dönmesini sağlar. Küresel olarak biyokütle kullanımını göz önünde bulundurarak ısınma, CO<sub>2</sub>' nin fosil yakıtların yanmasından anında salınması ile biyokütle olarak nihai alımı arasındaki uzun yıllar sürebilen gecikmedir. [20]

### 2.2.3 Biyokütle tipleri

Araştırmacılar çeşitli biyokütle türlerini farklı şekillerde karakterize etmektedirler ancak basit bir yöntemle dört ana başlık altında tanımlanabilir.

- 1- Odunsu bitkiler,
- 2- Otsu bitkiler/çimlen,
- 3- Su bitkileri,

#### 4- Gübreler.

Bu sınıflandırma içinde, otsu bitkiler olabilir ayrıca yüksek ve düşük nem içeriğine sahip olanlar olarak alt bölümlere ayrılmıştır. Belirli uygulamalar veya ihtiyaçlar dışında, ticari faaliyetlerin çoğu, düşük nem içerikli tipler, odunsu bitkiler ve otsu türler olup bunlar bu çalışmada incelenen biyokütle tipleri olacaktır. Su bitkileri ve gübreler doğası gereği yüksek nemli malzemelerdir ve bu nedenle "ıslak" işleme tekniklerine daha uygundur. Öncelikle biyokütle nem içeriğine bağlı olarak, daha sonra seçilen biyokütle türü en olası enerji dönüşüm sürecini belirler. Otsu bitki şeker kamışı gibi yüksek nem içeriğine sahip biyokütle, biyolojik olarak aracılık edilen reaksiyonları içeren 'ıslak/sulu' bir dönüşüm sürecine uygundur.[30]

#### **2.2.4 Biyokütlesel olarak bitkilerin özellikleri**

Bitkiler biyokütle olarak, değişen miktarlarda selüloz, miselüloz, lignin ve az miktarda diğer ekstraktifler içerir. Odunsu bitki türleri tipik olarak yavaş büyüme ile karakterize edilir ve sert bir dış yüzey veren sıkıca bağlanmış liflerden oluşurken, otsu bitkiler selülozik lifleri birbirine bağlayan ligninin daha düşük bir oranını gösteren daha gevşek bağlı liflerle genellikle çok yıllıktır: her iki malzeme de polisakkarit örnekleridir; uzun zincirli doğal polimerler. Selüloz ve ligninin nispi oranları, bitki türlerinin daha sonra enerji mahsulleri olarak işlenmesi için uygunluğunun belirlenmesinde belirleyici faktör olarak gösterilmektedir.[30]

#### **2.2.5 Biyokütle enerjisinin dünyadaki ve türkiye'deki kullanım durumu**

Biyokütle bitki ve hayvan atıklarından oluşur. İkincisi yani modern biyokütle enerjisi ise; enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanır. [20,24]

#### **2.2.6 Biyokütle ve biyokütle enerjisi**

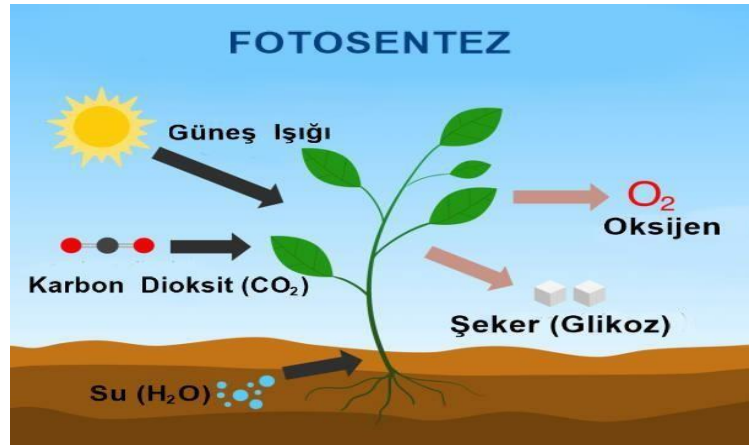
Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynaklarıdır. [25,29]

**Çizelge 2.1:** Biyokütle kaynaklarında kullanılan çevrim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları. [17]

<i>Biyokütle kaynaklarında kullanılan çevrim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları</i>			
Biyokütle	Çevrim Yöntemi	Yakıtlar	Uygulama Alanları
Orman Atıkları	Havasız Çürütme	Biyogaz	Elektrik üretimi, ısınma
Tarım Atıkları	Piroliz	Etanol	Isınma, ulaşım araçları
Hayvansal Atıklar	Fermantasyon, havasız çürütme	Metan	Ulaşım araçları, ısınma
Çöpler (Organik)	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz		Sentetik yağ, Roketler
Enerji Ormanları	Biyofotoliz	Motorin	Ürün kurutma
Bitkisel ve Hayvansal yağlar	Esterleşme reaksiyonu	Motorin	Ulaşım araçları, ısınma, seracılık

### 2.2.7 Biyokütle oluşumu-fotosentez

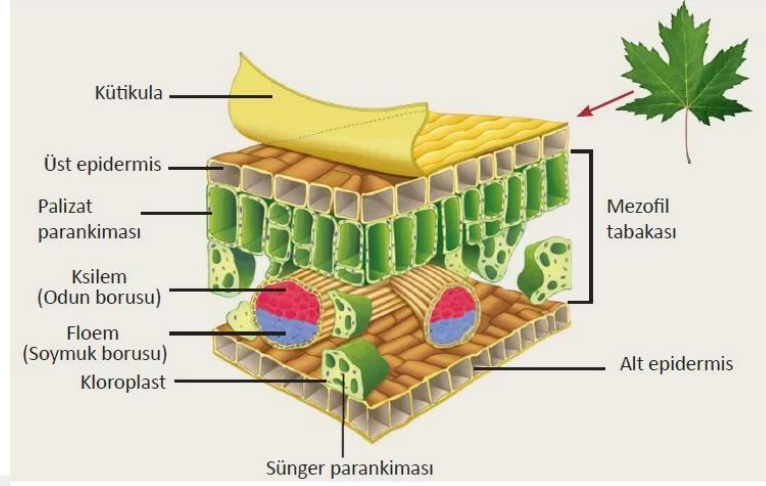
Biyokütle, dünyada yaygın olarak kullanılan ancak yakın zamana kadar Batı dünyasında daha az kullanılan yenilenebilir enerjinin en yaygın şeklidir [30]. Biyokütle biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılırlar. Fotosentez; su ve güneş ışınlarının bitki tarafından birleştirilerek madde ve oksijene dönüşmesidir [19]. Şekil 2.5'te bitkiler tarafından gerçekleştirilen fotosentez olayı şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.5:** Fotosentez kimyasal olayın şematik gösterimi [31].

Fotosentez yoluyla güneş enerjisini kimyasal enerjiye çevirerek bünyesinde depolayan biyolojik kütleler yani yeşil bitkiler biyokütle olarak adlandırılmaktadır [32].





**Şekil 2.6:** Yaprak kesiti [34]

### 2.2.8 Biyokütle kaynakları

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Yeşil ve mavi algler, kelp yosunu gibi deniz bitkilerinden havuzlarda metan gazı üretimi yapılarak okyanus tarımı olarak adlandırılmaktadır. İkiye ayrılır:

- 1- Klasik Biyokütle Kaynakları: normal ormanlardan elde edilen yakacak odun ile bitki ve hayvan atıklarından oluşur
- 2- Modern Biyokütle Kaynakları: Enerji ormancılığı ürünleri, orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji tarım ürünleri vb.

Genel olarak bir enerji bitkisinin sahip olması gereken karakteristik özellikler:

- 1- Yüksek verim
- 2- Üretim için düşük enerji girdisi
- 3- Düşük maliyet
- 4- Düşük bitki besin maddesi isteğidir olarak sıralanabilir [19].

### 2.2.9 Biyokütlenin enerji depolamadaki önemi

Enerji ve yakıt uygulamaları için biyokütle türleri ve tipleri düşünüldüğünde en önemli parametreler bunların kimyasal enerji içeriği ve ısıl değerleridir. Aşağıda çizelge 3.2’de biyokütle kaynağı olarak kullanılan ve odunsu olmayan bitkilerin enerji verimliliği verilmiştir. [19]

**Çizelge 2.2:** Bazı enerji bitkisi türlerinin birim alan bitki ve enerji verimleri [19]

BİTKİ	VERİM	ENERJİ VERİMİ
ODUNSU BİTKİLER		
Odun	1-4	30-80
Tropikal Plantasyonlar	2-1	30-180
Tropikal Plantasyonlar	2-30	340-550
Kısa Rotasyon Ormanları	10-15	180-260
ODUNSU OLMAYAN BİTKİLER		
Dalı Darı	10-15	180-260
Şeker Kamışı	15-20	400-500
Şeker Pancarı	10-21	30-200
Kolza	4-10	50-170

Enerji üretimi için klasik fosil yakıtlar yerine biyokütlenin kullanımı sera gazı emisyonlarının net olarak azaltılmasına ve yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının yer değiştirmesine yol açmaktadır. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde göz önüne alınması gereken faktörleri sıralanırsa; az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik ve yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki dengeyi bozmaması ve su, hava, çevre kirliliğine yol açmaması olarak sıralanabilir [19]. Biyokütle enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içinde büyük potansiyele sahiptir. Doğada her yıl 150 milyar ton biyokütle üretilmekte ve bunun ancak %10’ luk kısmı ticari olarak kullanılmaktadır [35].

### 2.3 Sert Karbonlar

Son yıllarda nüfusla birlikte artan endüstriyel faaliyetle dünya çapındaki büyüme, çeşitli çevresel sorunları tetiklemiştir. Ana enerji kaynakları büyük ölçüde sorumlu olduğu bilinen sera gazları üreten fosil yakıtlardır. Her ne kadar yenilenebilir enerji kaynakları (örneğin, güneş ışığı, rüzgâr, gelgitler) yeşil bir alternatif sunabilse de, mevcut kullanımları hala fosil yakıtlara kıyasla sınırlı olmakla birlikte, kullanımlarında küçük miktarlarda artan bir eğilim gözlenmiştir. Ayrıca, bu tür kesintili enerji kaynaklarını, verimli bir şekilde enerji depolaması

gerektirir. Enerji depolamak ve gerektiğinde teslim etmek için yeni sistemlerin tasarlanması gerekmektedir. Bu amaçla Li-iyon piller (LİP' ler), düşük maliyetleri, yüksek yoğunluklu enerjileri nedeniyle en çok kullanılan cihazlardır ve geniş uygulama alanı sunmaktadırlar. Bununla birlikte, pillere eşlik edecek artan taleple birlikte fosil yakıtlardan yenilenebilir kaynaklara enerjik geçiş araçlarda ve diğer küçük cihazlarda lityum kullanılması ciddi bir sınırlama haline gelmektedir. Aslında, mevcut lityum kaynaklarının en fazla 50 yıl dayanacağı tahmin edilmektedir; dahası, dünya çapında eşit olmayan bir şekilde dağılmıştır. Kobalt(Co) gibi diğer pil bileşenleri veya bakır (Cu) bazlı bileşikler de doğada daha az bulunur hale gelmiştir. Bu nedenlerden dolayı, Li-iyon pillere alternatifler bulmak için son yıllarda büyük çaba sarf edildi. Na-iyon piller, son beş yılda yük büyük ilgi görmeye başlamışlardır. Na' nın deniz suyunda ve yer kabuğunda bulunması, düşük fiyatlı olması ve LİP' lere benzer kimyası ile bakır yerine daha ucuz ve daha hafif alüminyum akım toplayıcıları için kullanma imkânı sunmuştur. Ayrıca hem anot ve katot olarak kullanılabilir, bu kullanım teknolojinin bir başka bir avantajıdır. Öte yandan, Na, Li' den daha büyük ve daha ağır, bu da LİP' lerden daha düşük bir enerji yoğunluğuna yol açar.

### **2.3.1 Sert karbon nedir?**

Sert karbonlar, mekanik özelliklerinden dolayı bu popüler isimlerini almışlardır. Yumuşak karbonlarla karşılaştırıldığında sahip olduğu sertlik, bu ifadelerin erken dönem de hem akademik ve hem de patent literatüründe yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır [36]. Karbon yapılarının anlaşılmasına yönelik en büyük bilimsel katkılardan birini Rosalind Franklin yapmıştır. Yoğunluk ve gözeneklilik çalışmalarıyla [37] kömürün yapısını anlamayı amaçlayan araştırmasına ve 3000 °C' ye kadar sıcaklıklarda [36-38] uygulandığında X-ışını kırınımı yoluyla karbonların, grafitleşme sürecine ilişkin yapısal incelemeye dayanarak, organik bileşiklerin pirolizi ile hazırlanan karbon malzemelerin genel olarak grafitleşebilen ve grafitleştirilemeyen karbonlar olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılabileceğini göstermiştir [39].

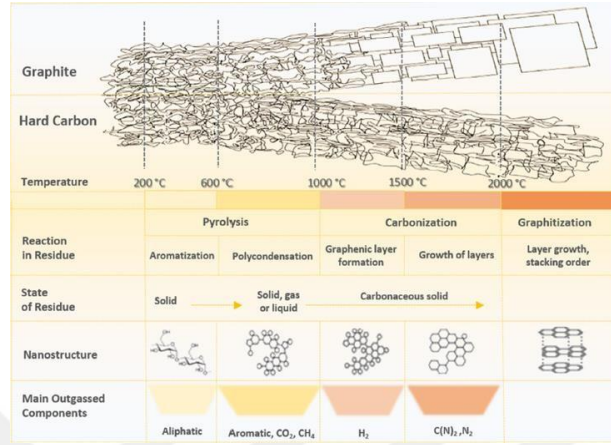
Günümüzde 3000 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda bile grafit dönüşmeyen karbonlu malzemeleri tanımlamak için "sert" karbon terminolojisi kullanılmaktadır. "Grafitleştirilemeyen karbon" tanımı genellikle eşanlamlı olarak kullanılmaktadır [40]. Yüksek bir mekanik sertliğe sahip olan karbonlar grafitleştirilebilirken, yumuşak karbonların

da grafitleştirilemeyen karbon türü olarak gözlenmiştir. Örneğin, alüminyum üretim hücrelerinde kullanılan karbon elektrot son derece sert bir malzemedir ancak yine de grafitleştirilebilir [41]. "Sert" ve "grafitleştirilemeyen" karbonların yanı sıra, birkaç alternatif amorf, düzensiz, organize olmayan veya grafitik olmayan karbon gibi terimler literatürde bu malzemeleri tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kullanıldıkları farklı araştırma alanlarına göre kullanılan zengin terminoloji, yıllar içinde ilgili karbon yapılarına göre yanlış eşleşme tanımlarına yol açmıştır. Örneğin, grafitleştirilemeyen karbonlar uzun menzilli düzenli bir yapı ortaya çıkarmasa da, "amorf" karbon terimi grafitleştirilemeyen karbonları tanımlamak için kullanılamaz, Nobel ödüllü Philip Warren Anderson'ın karbon türlerini tanımlamıştır [42,43]. Şekilsiz karbonlara bir örnek, elmas benzeri karbon filmleridir "sert amorf karbonlar". "Grafit olmayan" terimi, "grafitleştirilemez" teriminden daha geniş bir anlama sahiptir, çünkü grafitleştirilebilir karbonlar aslında grafitleşmeden önce grafit değildir. Bu nedenle, spesifik grafitleştirilemeyen karbonları/sert karbonları tarif ederken bu terimden kaçınılmalıdır.

### **2.3.2 Sert karbon oluşumu ve karbonizasyon süreci**

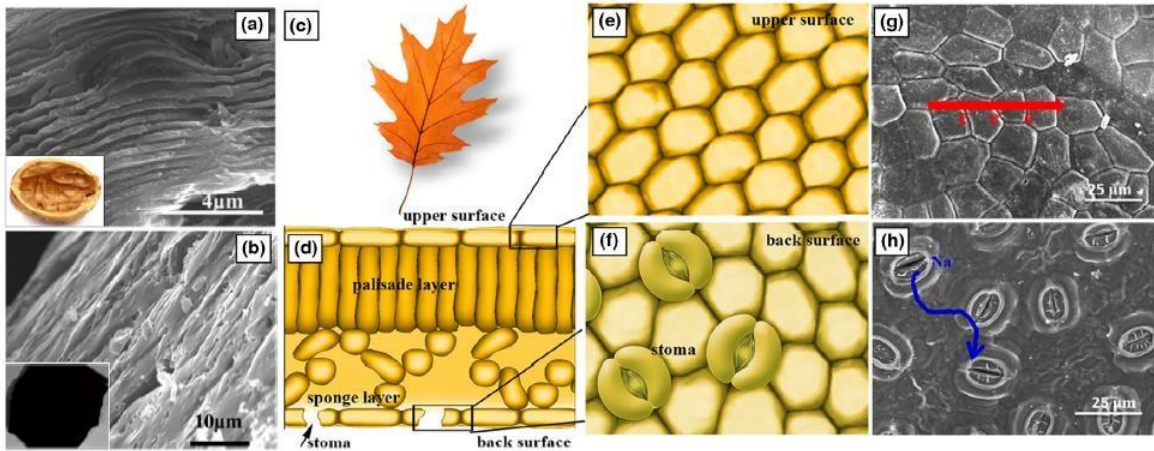
Elektrokimyasal enerji depolama alanında, sert karbonlar esas olarak saf organik bileşiklerin veya biyokütleden türetilmiş öncülerin termal [44] veya kimyasal [45] işlemiyle elde edilir. Makromoleküler polimerik yapılar (doğal veya sentetik), artan tavlama sıcaklıkları altında ayrışır. Bu süreç genel olarak "karbonizasyon" olarak tanımlanır; çünkü malzemede nispi olarak artan karbon içeriği içermektedir. Karbonizasyon işleminde, küçük moleküller, yanı sıra H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> salınır [46,47] Düşük parçacık yoğunluğu ile karakterize edilen malzemelere yol açar. 1000 °C'ye yakın bir ısı işlem sıcaklığı [48-50] ve düşük yığın toz yoğunluğu için açık gözenekler hariç ve kapalı gözenekler dahil olmak üzere yığın hacmi üzerinden yaklaşık 1,4–1,8 g cm<sup>3</sup> partikül (boşluklar ve açık ve kapalı gözenekler [51] dahil olmak üzere kütle hacmi üzerinden kütle) yaklaşık 0.35 gcm<sup>3</sup> [52], ayrıca orijinal (polimerik) mikromorfoloji korunur. Oluşturulan gözeneklerin doğasının dikkate alınması önemlidir. Özellikle yapılan işlem yüksek sıcaklıklarda (1200 °C den daha büyük) yürütülüyorsa, bu da BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanlarının azalmasına neden oluyorsa, karbonizasyonun mutlaka açık olması gerekmez. (<<50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [49,53]. Karbonizasyon karmaşık bir süreçtir. dehidrojenasyon, yoğunlaşma, hidrojen transferi ve izomerizasyon gibi birkaç eşzamanlı reaksiyonları içermektedir. Şekil 2.7"

de bu süreç özetlenmiş ve Polimerik yapı şemalarındaki daireler, fonksiyonel gruplar ve yan zincirler gibi parçaları temsil etmektedir.



Şekil 2.7: Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sert karbon oluşum şeması. [54].

Grafitleştirilemeyen karbonlar için makromoleküler yapısı devam eder ve grafitleştirilebilir karbonlarda olduğu gibi ısı ile sıvı faza dönüşmez [50]. Sonuç olarak, türetilen sert karbon, ana malzeme ile aşağı yukarı aynı mikro yapıya ve morfolojiye sahiptir, ancak daha düşük kütle yoğunluğuna sahiptir. Sert karbonların mikro yapısını ve morfoloji replikasyonunu gösteren açıklayıcı örnekler, Şekil 2'de bildirildiği gibi ceviz kabuklarının [55] ve doğal yaprakların [56] pirolizi ile elde edilmiştir.



Şekil 2.8: (a ve b) Bir ceviz kabuğunun ve 1000°C'de pirolizden sonra ortaya çıkan sert karbonun enine kesit SEM görüntüleri [96]. (c ve d), Bir yaprağın şematik gösterimi ve (e) enine kesit görünüşü üst yüzeyi ve (f) arka yüzeyi. (g) Üst yüzeyde kiremit benzeri tanelerin ve (h) arka yüzeyde muntazam dağılmış stomaların SEM görüntüleri. [56]

Şekil 2.8' de de son sert karbon için morfolojik özelliklerini göstermektedir. Sonunda sert karbonların oluşumuna yol açan katı faz karbonizasyon işlemi, ısı işlem durdurulduğunda durmaktadır.

Karbonizasyon işleminde, makromoleküler yapısının ayrışma işlemi sırasında, bazı karbon atomları belirli bir hareketlilik derecesi ( $<1$  nm) sunar; (sınırlı) bir atomik yeniden düzenlemeye (örneğin, altı üyeli halka sistemlerinin oluşumu) olanak tanırken, oluşturulan karbon ağının bir sonucu olarak daha büyük bir mekanik stabilite sağlar. Elde edilen atomik konfigürasyon, ayrıca şunları içerir: Elde edilen karbonların yapısı hidrojen veya nitrojen gibi hetero atomların varlığı ve oksijen, oluşturan yeni karbon ağını oluşturur. Yine de tartışıldığı gibi daha önce, ikincisi büyük ölçüde ilk haberciye bağlıdır. Her öncü, ulaşarak farklı bir şekilde ayrışır karbon göçü yoluyla daha istikrarlı bir enerjik konfigürasyon, yanı sıra hidrojen ile yeni bağların ve boşlukların oluşumu ve/veya heteroatom salınımı veya yeniden yönlendirme meydana gelir [57]. Bahsi geçen fenomen tarafından yaratılan yeni uzay (atomik ila moleküler boyutlarda), yeni karbon ağının gözenekliliğini oluşturur. Yaygın olarak kabul edilen terminoloji Gözeneklilik, gözeneklerin boyutu ile ilgilidir. İkincisi, boyutları sırasıyla  $<2.0$  nm ve  $<50.0$  nm olduğunda mikrosporlar ve mezogözenekler olarak tanımlanır. Ancak son zamanlarda, alkali-iyon pil araştırma alanı için, grafitleştirilemeyen karbonlarda oluşturulan gözenekliliğin türü, genellikle  $<1.0$  nm' lik bir ortalama gözenek boyutu ile karakterize edilen ultramikro gözeneklilik olarak adlandırılır. Bu küçük gözenekler, sert karbonlardan başlayarak aktif karbonların üretilmesi için KOH bazlı aktivasyon işlemi sırasında alkali iyonlarının aktif difüzyon işlemlerinden sorumludur [54].

Gözenekli grafitleştirilemeyen karbonlardan farklı, esas olarak üretilen katı fazda karbonizasyonla grafitleştirilebilir karbonlar, aromatik bileşiklerin veya polimerlerin gaz veya sıvı fazda karbonizasyonu ile üretilir ve genellikle esas olarak gözeneksiz karbonlara yol açar [54]. Sonuç olarak, grafit, yüksek sıcaklıkta ( $>2500$  °C) grafitleştirilemeyen karbonlardan (örneğin,  $1,4-1,7$  g cm<sup>3</sup>) önemli ölçüde daha yüksek parçacık yoğunluğuna (örneğin,  $2-2,25$  g cm<sup>3</sup>) sahiptir [58].

### 2.3.3 Sert karbonun (HC) yapısı

Adından da anlaşılacağı gibi sert karbonlar, yüksek bir mekanik sertliğe sahiptirler. Bunun nedeni, genellikle öncül morfolojiyi yüksek derecede koruyan bu malzemelerin yapısal

özelliklerinde bulunur [50]. Aslında, HC yaygın olarak kuvvetli bir şekilde çapraz bağlanmış öncü maddeler tarafından elde edilir.

Sıklıkla, yüksek sıcaklıktaki işlemler bile grafitli bir yapının oluşumuna izin vermez, bu nedenle öncünün ilk mikro yapısı türetilmiş sert karbona verilir. Çapraz bağlanma derecesi, ilk öncüye olduğu kadar, pirolizin erken bir aşamasında oluşan kalıntının ara fazının retikülasyon durumuna da bağlıdır paralel çoklu katmanlarla (2–3) istiflenmiş 40 °A boyutlarındadır [59].

1951'de Franklin [47], katman sayısının 2 ile 4 arasında değişebileceğini ve bu sayının her seferinde 11'e yükseldiğini bildirmiştir. Piroliz sıcaklığı 3000 °C'den yüksek olması kısa bir süre sonra grafitleştirilmenin olmaması, 1000 °C'den daha düşük sıcaklıklarda ise oluşturulan bağlantılarla kapsamlı bir katmanlar arası çapraz bağlanma ile ilişkili olduğunu göstermiştir [47]. Yine de, kesin çapraz bağlama reaksiyonunun doğası tanımlanmamıştır. [61]. Harris [62] şunu önermiştir: Grafitleşmezliği hesaba katmak için çapraz bağlama mutlak olarak gerekli değildir. Sert karbonların yapısını tanımlamaya yönelik diğer girişimler, karbon lamellerinin potansiyel olarak daha iyi olabileceğini öne sürdü.  $sp^{2t}$  den oluşan fulleren benzeri yapılar [63] olarak tanımlanmıştır. Altıgenlerden oluşan bir ağda hibritleştirilmiş karbon [50], kısmen beşgenler ve yedigenler [64] tarafından parçalanmıştır. Stratford ve arkadaşları bunların nispeten küçük bir konsantrasyonunun olduğunu bildirdi [65], yüksek konsantrasyonda  $sp^3$  varlığı katmanlar arası bağlanma bölgesindeki hibritleşmiş karbonlar hala tartışılmaktadır [63].

#### **2.3.4 Sert karbonların analizi**

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde uygulama için karbon bazlı malzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri, çeşitli analitik teknikler kullanılarak incelenmiştir [66,67]. SIB' ler de kullanılan sert karbonların spesifik durumu için en büyük zorluklardan biri, sodyum depolama mekanizmasının ve ilgili yapısal değişikliklerin temel olarak anlaşılmasıdır. Sodyasyon prosesinin karakterizasyonu için hem ex-situ hem de in-situ toplu ve yüzeye duyarlı karakterizasyon teknikleri kapsamlı bir şekilde rapor edilmiştir [49,65,68,69] Bununla birlikte, çeşitli karakterizasyon yöntemlerinin tartışmalı yorumları (veya yanlış yorumları), evrensel olarak kabul edilen bir reaksiyon mekanizmasının tanımını çok zorlaştırarak devam etmektedir. Bu nedenle, aşağıdaki bölümde, uygulamalarının sağladığı ana bilgilere odaklanılarak en güçlü tekniklere genel bir bakış ve elde edilen verilerin yorumlanması için bir kılavuz verilmektedir.

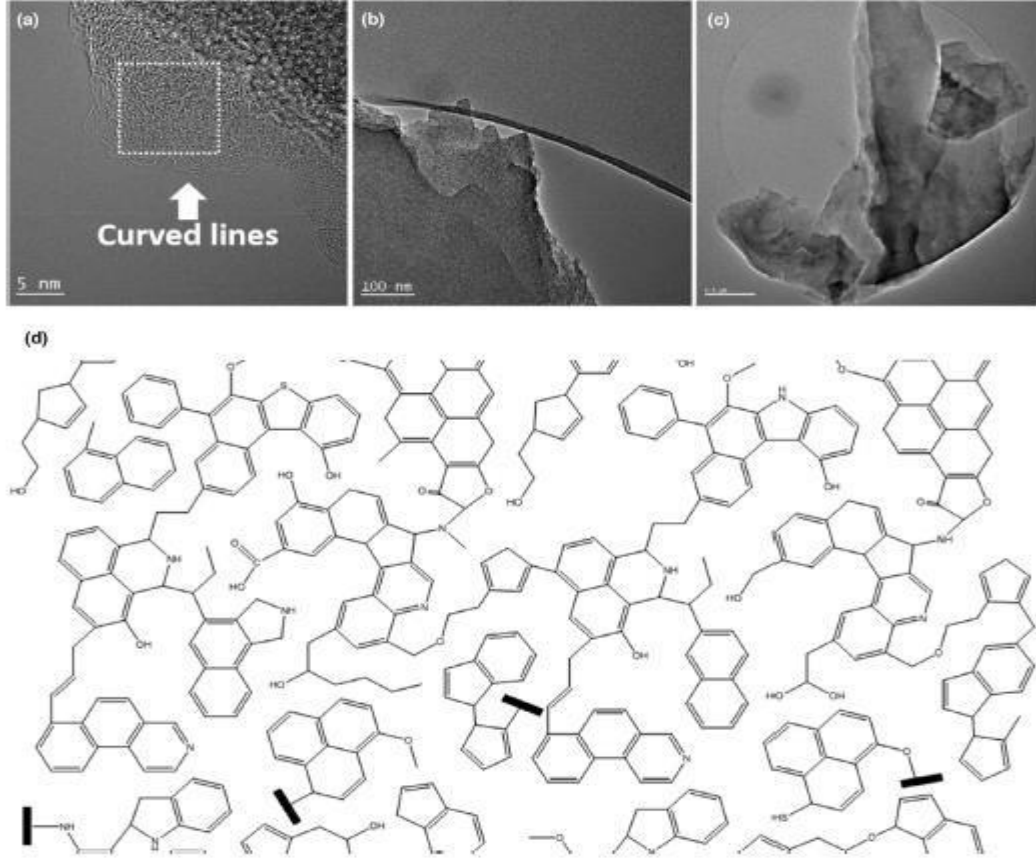
### **2.3.5 Sert karbonların gaz adsorpsiyonu ve desorpsiyonu**

Gaz adsorpsiyonu/desorpsiyonu, sert karbonların iki temel özelliği, yani gözeneklilik ve yüzey alanını araştırmak için kullanılan klasik bir yöntemdir. Bununla birlikte, sert karbonlardaki gözeneklilik için net bir model olmadığını belirtmekte fayda var. Sonuç olarak, bunların gözenekliliğini ve yüzey alanını belirlemek için doğrudan bir yöntem yoktur [54], çünkü gaz soğurma/desorpsiyon izotermine dayalı genel analiz, gözenek geometrisini varsayan simülasyonlar kullanır. Aslında her teorinin belli olması gereken sınırlamalar ve belirli sınır koşulları belirli malzemeleri araştırırken dikkate alınır [70,71]. Karbonlu malzemelerin yüzey alanını analiz etmek için yaygın olarak kullanılan BET modelidir. Aynı BET yüzey alanına sahip iki karbon malzemesi farklı adsorpsiyon izotermi gösterir. Bu nedenle karşılaştırmalı bir çalışmada adsorpsiyonun her zaman ortaya konması önemlidir.

### **2.3.6 Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM) ile sert karbon yapılarının incelenmesi**

HRTEM, nano ölçeğin araştırılması için çok güçlü bir araçtır. Sert karbonların yapısının özellikleri. Şekil 4(a) bir Yer fıstığı kabuklarının 1100 °C' de karbonlaştırılmasıyla elde edilen tipik bir sert karbonun HRTEM mikrografı [72,73]. HRTEM mikrografı, rasgele iç içe geçmiş eğri çizgilerin bir düzeneğini ortaya koyuyor. Bunlar rastgele yönlendirilmiş, ancak istiflenmiş grafen katmanlarının kenarları sıklıkla kavisli olarak yorumlanır.





**Şekil 2.9:** (a) Yer fıstığı türevi bir sert karbonun HRTEM mikrografı, sıklıkla dikey olarak yönlendirilmiş grafen katmanlarının kenarları olarak adlandırılan "eğri çizgileri" vurgulamaktadır. (b) ve (c) aynı numunenin daha düşük büyütmelerde TE mikrografları. (d) Oldukça kusurlu bir 2B grafen benzerinin şematik gösterimi [74– 75].

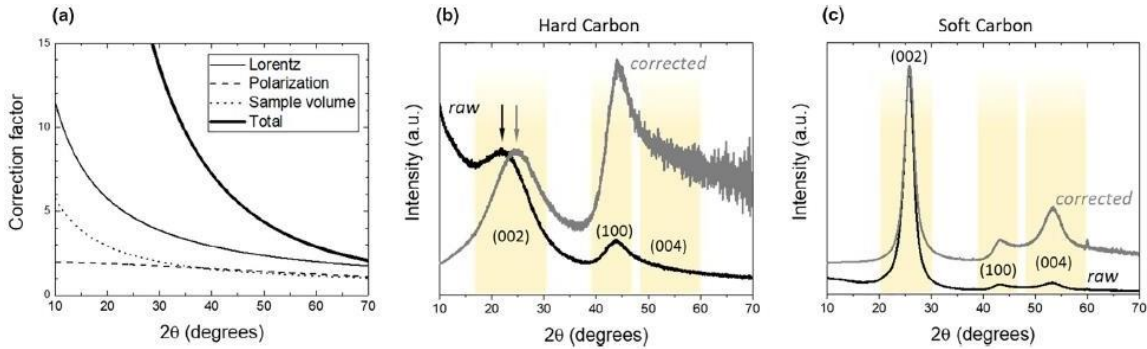
### 2.3.7 Sert karbonların x-ışını kırınımı ölçümü

Birçok çalışmada, grafen katmanları arasındaki katmanlar arası boşluk, grafen katmanlarının kenarlarını temsil eden bu eğri çizgiler arasındaki mesafeden türetilmiştir. Bununla birlikte, kaba bir zihinsel egzersiz, bu bilginin yanıltıcı olabileceğini güzel bir şekilde göstermektedir. Karbon-karbon bağının 0.142 nm olduğu, yaklaşık 100 altıgen petek halkasından oluşan bir grafen tabakasını ele alalım. Sonuç olarak, bir altıgen sert karbon tabakası. [76] halkanın alanı yaklaşık  $0,05 \text{ nm}^2$ 'dir ve tüm katmanın alanı yaklaşık  $5 \text{ nm}^2$ 'dir. Verilen ölçeğe göre, Şekil 4(a)'da gösterilen HRTEM mikrografı, gözlemlenen eğri çizgilerin altında bu tür bir katmanın varlığına dair net bir kanıt sağlamalıdır, ancak sağlamaz. Nitekim, grafen benzeri yapının, toplam alanı  $50 \text{ nm}^2$  olan yaklaşık 1000 altıgen halkaya doğrudan dönüşen yaklaşık 6000

karbon atomlu [77] düzenlemelere kadar termodinamik olarak en az kararlı faz olduğu bildirilmiştir.

Bu, yeterince büyük katmanların varlığının çok belirgin olduğu, Şekil 4(b) ve (c)'de gösterildiği gibi daha düşük çözünürlüklü TEM mikrograflarıyla daha da vurgulanır. Ek olarak, Şekil 4(c), bu katmanların kısmen üst üste bindiğini ve kavisli olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, bu daha büyük ölçekte bile dikey olarak yönlendirilmiş katmanlar gözlenmez X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin yapısını incelemek için tercih edilen bir tekniktir. Malzemelere odaklanan X-ışınları atomik kafes tarafından saçılır. Bragg yasasına göre pozitif ve negatif müdahaleler, kristalin periyodikliğe karşılık gelen tepe noktaları ile detektörün düzleminde veya ekseninde karşılıklı uzayın bir izdüşümü olarak kullanılabilen bir kırınım modeline yol açar. Yarı kristal ve amorf malzemeler XRD ile incelenebilir ve yerel ölçekte bilgi verir, ancak kristallik azaldıkça erişilebilir bilgi miktarı azalır. Bu teknik, elmas, grafit, sert karbon, yumuşak karbon veya grafen gibi çeşitli  $sp^2$  ve  $sp^3$  karbon türlerinin kolayca ayırt edilmesini sağlar. Aynı zamanda araştırmacıların grafitleşebilirliği, yani turbostratik karbon malzemelerinin yüksek sıcaklıkta bir grafit yapıya dönüşme kabiliyetini incelemelerini sağlar [78].

Daha önce de belirtildiği gibi, yumuşak karbonları sert karbonlardan ayıran belirleyici özellik olduğu için bu temel bir bilgidir. Sert karbonların yerel yapısı oldukça yüksek olarak tanımlanabilir. [79,80]. Sonuç olarak, bir sert karbonun tipik XRD modeli (bkz. Şekil 5(b)) yalnızca (0 0 l)'ye atıfta bulunan geniş özellikleri sunar.



**Şekil 2.10:** (a) Tipik bir toz X-ışını kırınım deneyinde yoğunluğu etkileyen açığa bağlı faktörler. Sert karbon (b) ve yumuşak karbonun (c) tipik toz X-ışını kırınım modelleri

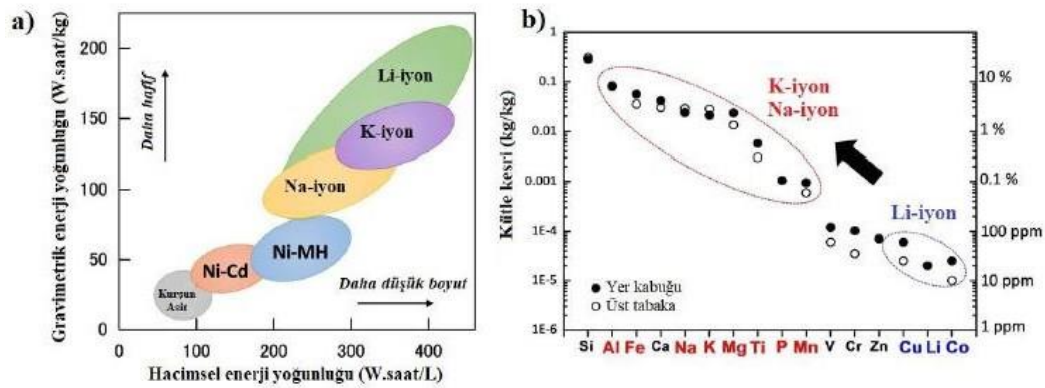
Şekil 2.10 (c)'deki grafit olmayan yumuşak karbonla karşılaştırıldığında, kırınım tepe noktalarının daha dar olduğu, tepe noktasının daha büyük açıda gözlemlendiği, daha küçük ara katman mesafesini ve arka planın SAXS sinyaliyle ilişkili olduğu görülebilir. Bu da ince yapı gözenekliliğinin olmadığını gösterir. Laboratuvar ölçeğinde XRD için kullanılan geleneksel geometri, üç faktörün ürünü olarak algılanan yoğunluğun açısasal bir bağımlılığına neden olduğu görülmektedir [81].

### 2.3.8 Sodyum-iyon ve lityum-iyon piller

Günümüzde mobil cihazlar ve elektrikli araçların gitgide yaygınlaşmasıyla tekrar şarj edilebilen ikincil pillerin kullanımı artmaktadır. İkincil pillerden en yoğun olarak kullanılan lityum-iyon (Li-iyon) pillerin sürdürülebilirliği hakkındaki endişeler ve dünyadaki sınırlı lityum rezervleri, yeni-nesil enerji depolama sistemleri hakkında yapılan bilimsel çalışmaları hızlandırmıştır [82].

### 2.3.9 Sodyum-iyon pil teknolojisi

1991 yılında Sony tarafından ilk defa ticari olarak üretilen Li-iyon piller günümüzde taşınabilir elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda enerji depolamada en yaygın olarak kullanılan pillerdir[83]. Çalışma mekanizması benzer olan Li-iyon ve Na-iyon piller hakkındaki araştırmalar hemen hemen aynı zamanlarda başlamasına rağmen Li-iyon pillerin ticari ürünlere dönüşümü Na-iyon pillerden çok daha hızlı olmuş ve kullanım alanları gün geçtikçe yaygınlaşmıştır[84]. Şekil 2.11' de Şarj edilebilir pillerin enerji yoğunluğu (a) ve ilgili elementlerin yer kabuğundaki elementlerin bulunma yoğunluğu (b) gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Şarj edilebilir pillerin enerji yoğunluğu (a) ve ilgili elementlerin yer kabuğundaki elementlerin bulunma yoğunluğu (b) [85].

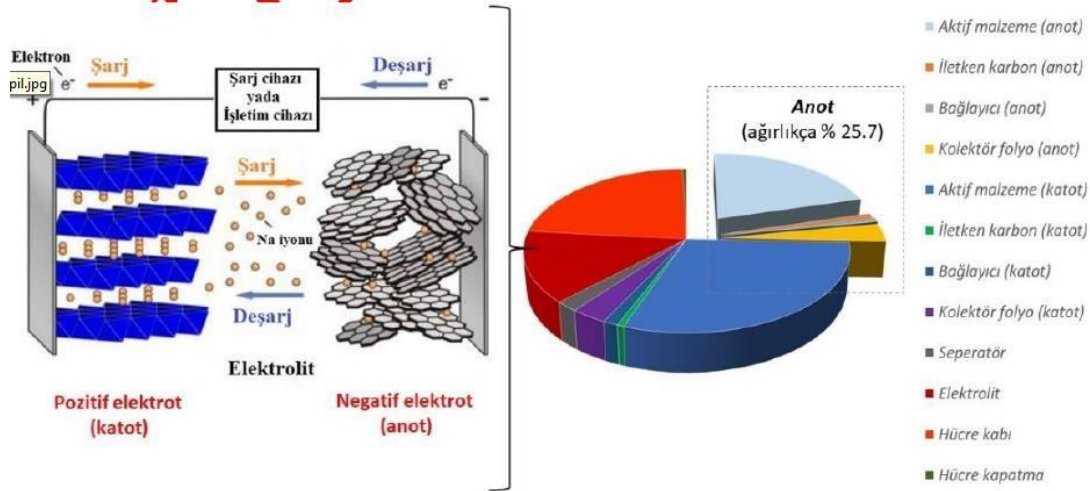
### 2.3.10 Na-iyon pillerin bileşenleri ve çalışma mekanizması

Tipik olarak bir pil katot, anot ve elektrolit olarak üç bileşenden oluşur. Katot, pozitif yüklü elektrottur; harici devreden elektronları kabul eder ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında azalır[86,87].

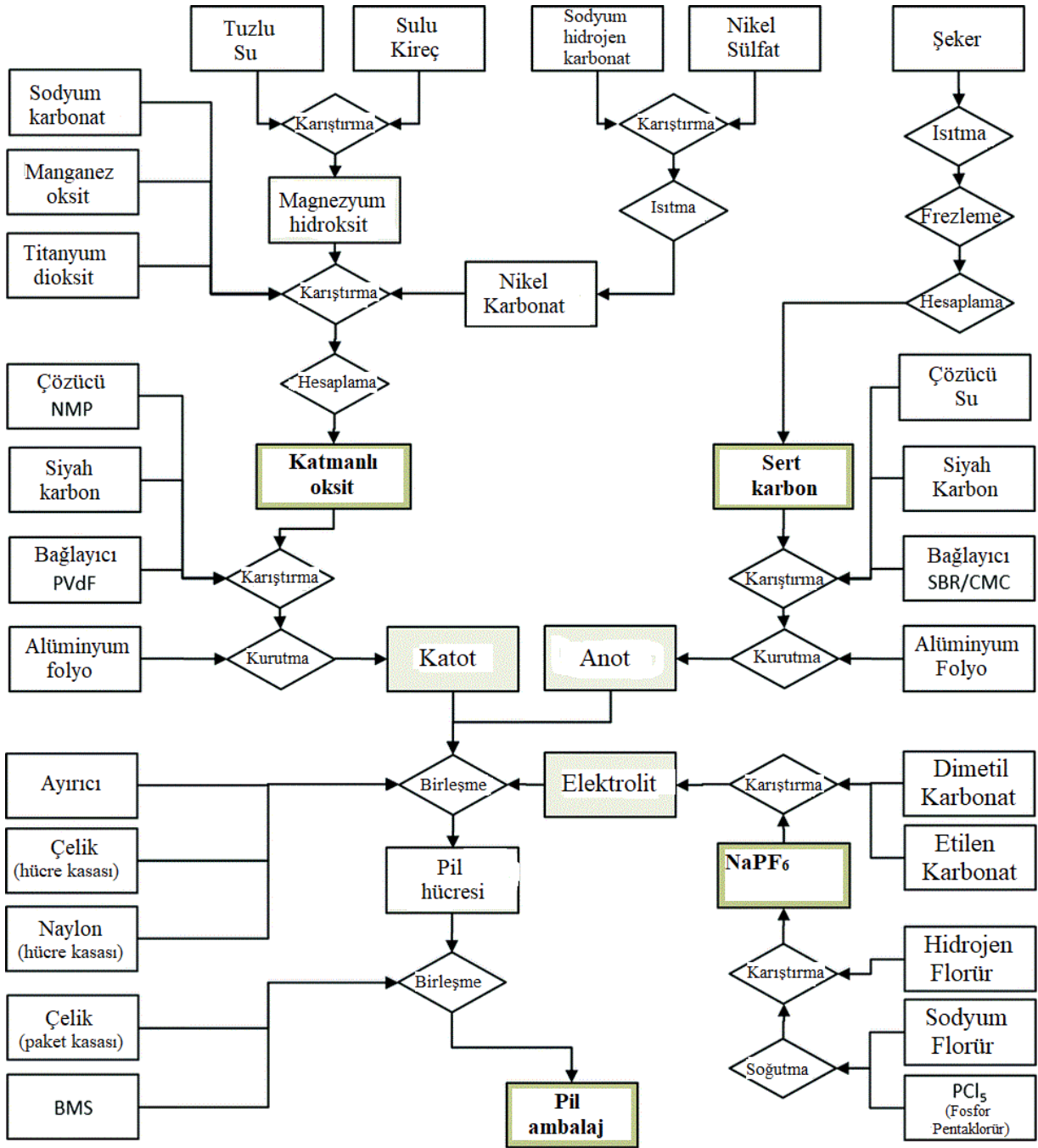
Na-iyon pillerde tabakalı oksitlerin ( $\text{NaTMO}_2$ ,  $\text{TM} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) kullanımı ile yüksek teorik kapasite elde edildiği bilinmesine rağmen, Prusya mavisi, polianiyonik bileşikler, fosfat bileşikleri ve organik temelli katotların da kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  veya Na-bis(triflorometan) sülfonimid ( $\text{NaTFSI}$ ) gibi sodyum tuzlarından oluşur [88].

### 2.3.11 Na-iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri

Na-iyon pillerin ticarileşebilmesi için,  $\text{Li}^+$  iyonlarından ( $0.76 \text{ \AA}^0$ ) neredeyse % 34 daha büyük iyon yarıçapına sahip  $\text{Na}^+$  iyonlarını ( $1.02 \text{ \AA}^0$ ) kolayca depolayabilen ve geniş geçiş boşluklarına sahip uygun anot malzemelerinin bulunmasını gerektirmektedir[89,90].



Şekil 2.12: Na-iyon pillerin çalışma prensibi ve tipik bir Na-iyon pilin ağırlıkça bileşimi [91,92]



Şekil 2.13: Tipik bir Na-iyon pil üretim akış şeması [93]

### 2.3.12 Lityum-iyon piller

Lityum iyon şarj edilebilir piller şu anda cep telefonlarının ve diğer birçok taşınabilir elektrikli cihazın güç kaynağı olarak kullanılıyor ve talebin katlanarak arttığı görülüyor. Yakın

gelecekte elektrikli araçlar (EV) veya elektrik enerjisi depolamak için büyük ölçekli piller için enerji kaynaklarına ilişkin endişe, lityum iyon şarj edilebilir pil gelişimini, araştırma faaliyetleri için yüksek ivme kazanan bir büyüme alanı haline getirdi.

### 2.3.13 Lityum iyon pil nedir?

Lityum iyon pil teknolojisinin son durumu sunulurken, anot, elektrolit ve katodu oluşturan malzemelerle ilgili mevcut araştırmalar açıklanmakta ve bunların gelişimi, avantajları ve dezavantajları ile ilgili altta yatan sorunlar analiz edilmektedir.

**Çizelge 2.3:** Tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları [95]

Avantajlar
<ul style="list-style-type: none"><li>• Kapalı hücre, bakım gerektirmemesi</li><li>• Uzun ömürlü</li><li>• Geniş çalışma sıcaklık aralığı</li><li>• Uzun raf ömrü</li><li>• Çabuk şarj olabilme kabiliyeti</li><li>• Yüksek güçlü deşarj kapasitesi</li><li>• Yüksek enerji verimi</li><li>• Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu</li><li>• Hafıza etkisinin olmayışı</li></ul>
Dezavantajlar
<ul style="list-style-type: none"><li>• Fiyatı</li><li>• Yüksek sıcaklıklarda bozunması</li><li>• Koruyucu devre ihtiyacının oluşu</li><li>• Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma</li></ul>

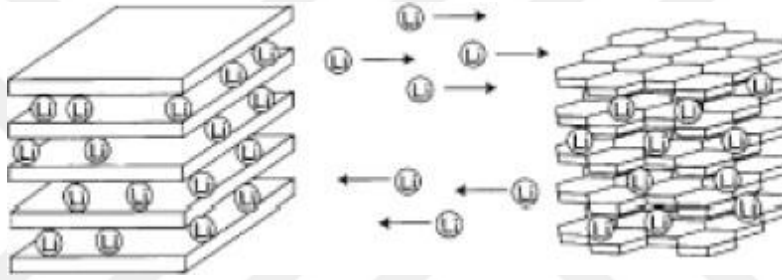
1970 yılında lityum metalinin enerji uygulamalarından kullanımına ait avantajlar fark edildikten sonra 1972’ de Exxon ilk defa  $TiS_2$  yapısında katot üreterek (lityum metali anot olarak kullanıldı) lityum pilini üretmiştir. 1980’ de katmanlı yapıdaki sülfür içeren katot malzemelerinin uzun çevrimler boyunca kararlı kalmadığı keşfedilmiş, Goodenough ve arkadaşları alternatif malzeme olarak metal oksitlerin katot olarak kullanılmasını önermişlerdir [96-98].

### 2.3.14 Lityum iyon pil çalışma prensibi

Lityum iyon şarj edilebilir pil, aynı zamanda sallanan pil veya sallanan sandalye pili olarak da bilinir, çünkü lityum iyonlarının anot ve katot arasındaki iki yönlü hareketi, şarj ve deşarj



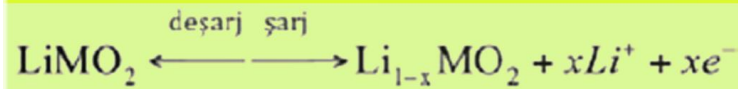
işlemleri sırasında elektrolit yoluyla gerçekleşir. Artan yüksek voltajlar, şarj veya deşarj sırasında belirli bir bölgeden bir lityum iyonunun çıkarılmasındaki artan zorlukla ilişkilidir; en düşük potansiyel enerjiye sahip bölge ilk önce lityum iyonları tarafından işgal edilecektir. Lityum interkalasyonlu grafit anotun redoks potansiyeli, lityum anot potansiyelinden çok farklı değildir ve yalnızca  $\sim 0,2$  oranında düşer. V, lityum metalin altındadır (yani bir lityum iyonu ile ana karbon yapısı arasındaki etkileşim küçüktür). Lityum, grafit anotun yüzeyine eklendiğinden ve yüzeyinde birikmediğinden, bir lityum iyon pildeki anot, saf bir lityum metal anottan farklıdır. Grafit anot, lityum metal anottan farklı olarak şarj sırasında dendrit oluşumuna izin vermez ve bu da kısa devreleri ortadan kaldırarak hücrelerin güvenliğini sağlar



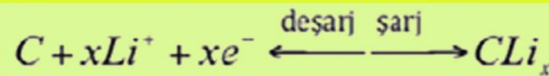
**Şekil 2.14:** İkincil lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması [100]

**Çizelge 2.4:** Pil şarj-deşarj durumunda katot ve anot reaksiyonun kimyasal bileşimi

Katot reaksiyonu (M:Ni,Co,Mn);



Anot reaksiyonu;



Hücrede bu reaksiyonların oluşması için elektrot malzemelerinin elektrik iletkenliği sağlanmalıdır. Bu amaçla, elektrot malzemeleri yüksek iletken metal folyolar üzerine lamine edilir veya folyo üzerine biriktirilir [96-99].

## 2.4 Literatür Taraması

### 2.4.1 Sodyum iyon piller için anot olarak bitki kaynaklı sert karbon disiplinlerarası araştırmaya rehberlik edecek kapsamlı inceleme

Sodyum iyon piller (SIB' ler), şebeke ölçekli enerji depolama uygulamalarında lityum iyon pillerin (LİP' ler) yerini alacak en umut verici adaylardan biridir. SIB teknolojisi hala erken bir geliştirme aşamasındadır ve yeni uygulanabilir ve düşük maliyetli aktif malzemeler gereklidir. Yüksek performanslı anotların tasarımı ve sodyum depolama mekanizmalarının tam olarak anlaşılması, üstesinden gelinmesi gereken ana darboğazdır. Sert karbonlar (HC' ler), anot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde incelenir, çünkü sodyum iyonları psödografitik alanlarda birleştirilebilir ve yüzey kenarlarında, kusurlarda ve nanoporlarda geri dönüşümlü olarak absorbe edilebilir. Bu inceleme, sahada çalışan farklı geçmişlere sahip araştırmacılar için yararlı olabilecek, SIB' lerdeki bitki kaynaklı HC anotlarının mevcut bilgi durumuna kapsamlı bir genel bakış sağlamayı amaçlamaktadır. SIB' lerin çalışma ilkeleri, bugüne kadar önerilen sert karbon anotlardaki Na-iyon depolama mekanizmalarının ayrıntılı bir açıklaması ile birlikte özetlenmiştir. Son olarak, sentez yollarına (aktivasyon ve/veya doping tedavileri dahil) özel olarak odaklanarak, SIB' lerde bitki kaynaklı HC' lerin performansına ilişkin kapsamlı bir literatür taraması sunulmaktadır [101].

Küresel ısınma ve doğal kaynakların kıtlığı ile enerji talebindeki kademeli artış, enerji üretimi için bir zorluk teşkil ediyor, depolama ve dağıtım. Küresel CO<sub>2</sub>'deki azalmaya rağmen COVID-19 pandemisinden kaynaklanan emisyonlar, atmosferik karbondioksit konsantrasyonu Mayıs 2021'de [1] milyonda 419 parça ile rekor bir zirveye ulaştı ve bu, endüstri öncesi seviyelerin [102] üzerinde %50 artış sağladı. Fosil yakıtlar mevcut enerji senaryosunda hala önemli bir rol oynadığından, yenilenebilir, verimli ve kârlı enerji sistemlerinin geliştirilmesi bugün için çok önemli bir zorluktur. Yine de kesintili yenilenebilir kaynaklardan (örneğin, rüzgar ve güneş enerjisi) üretilen elektriğin kullanılması, uygulamayı ima eder [103].

Lityum-iyon piller (LİP' ler), 90'lı yıllarda ticarileşmelerinden bu yana başlıca şarj edilebilir pillerdir. Bununla birlikte, taşınabilir elektroniklerin yaygın kullanımı ve küresel nüfus artışı nedeniyle lityum talebi ve çıkarılması son yıllarda önemli bir artış yaşadı. Ayrıca, elektrikli araç pazarının genişlemesi ve sabit şebeke enerji depolama sistemlerinin artan uygulaması nedeniyle lityum talebinde daha büyük bir artış beklenmektedir [104]. Bu senaryo göz önüne



alındığında, lityum yer kabuğunda yaygın olarak dağılmadığı ve kaynaklar yoğunlaştığı için küresel bir arz kıtlığı ve bir fiyat artışı beklenebilir. Sodyum ve lityum benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğundan, sodyum iyon piller (SIB' ler) en umut verici adaylardan biridir (bkz. Tablo 1). Her iki element de alkali metaller grubunda komşudur ve her ikisinin de dış kabuğunda bir gevşek bağlı elektron vardır, bu da  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Na}^+$  kanyonlarının oluşumunu kolaylaştırır [105]. Ayrıca, benzer standart elektrot potansiyellerine sahiptirler:  $\text{Na}^+/\text{Na}$  için -2,71 V ve  $\text{Li}^+/\text{Li}$  için -3,04 V. Öte yandan, sodyum daha ucuzdur, yer kabuğunda lityumdan çok daha fazladır ve gezegenin her yerine geniş bir şekilde dağılmıştır [106]. Ne yazık ki, SİP' lerin düşük enerji yoğunluğu, alanın sınırlayıcı bir faktör olduğu bazı sektörlerde (örneğin, mobil cihazlar ve araç taşımacılığı sektörü) uygulanmasını engellemektedir; ancak SIB' lerin büyük depolama uygulamalarında (örn. enerji yoğunluğunun çok önemli bir faktör olmadığı yerlerde şebeke enerji depolaması) [107].

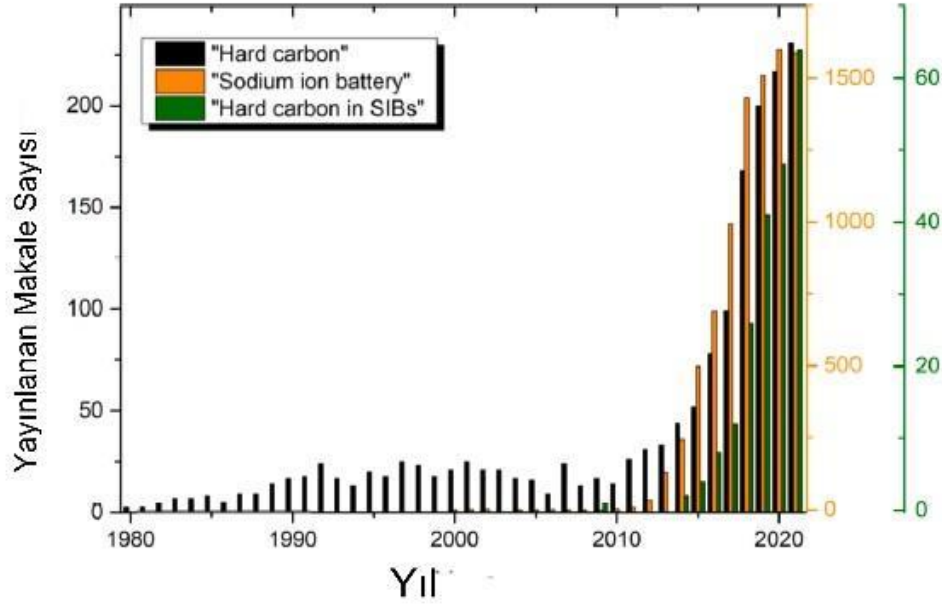
**Çizelge 2.5:** Li ve Na' nın seçilmiş bazı özelliklerinin karşılaştırılması [105,106,108].

Özellikler	Li	Na
Yerkabuğundaki bolluk (% ağırlık)	0.0017	2,36
Atom Numarası	3	11
Atom Ağırlığı ( $\text{g mol}^{-1}$ )	6,941	22,99
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	180,54	97,72
İyon yarıçapı (6-koordinat) (nm)	0,076	0,102
Redoks potansiyeline karşı SHE (V)	-3,04	-2,71
Elektronik konfigürasyon	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$
İyonlaşma enerjisi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	520,2	495,8

SİP araştırmaları 1980'lerin başında başladı [109], ancak önemli ölçüde azaldı 1991'de LİP' lerin başarılı bir şekilde ticarileştirilmesinden sonra [110]. SİP' lerin daha kötü özgül kapasiteye, küçük enerji yoğunluğuna ve daha düşük hız ve çevrim performansı. Lityum ile karşılaştırıldığında, sodyum daha büyük, daha ağırdır ve daha yüksek bir standart potansiyele sahiptir

Son yıllarda, piyasada bu yeni teknolojinin yükseliş eğilimini ortaya koyan az sayıda SIB start-up' ı ve spin-off' 'u ortaya çıktı. Bununla birlikte, SİB teknolojisi hala erken bir geliştirme aşamasındadır ve maliyet ve performans açısından bu teknolojinin çekiciliğini daha da artırmak için yeni aktif malzemeler ve elektrolitlerin araştırılması gerekmektedir. Yüksek performanslı elektrotların seçimi ve tasarımı, SIB' ler için temel zorluktur. Gelişim daha

ayrıntılı olarak, anotun performansı, deşarj oranını belirlediği ve genel kulombik verimlilikte kritik bir rol oynadığı için darboğazdır. Grafit, tersine çevrilebilir lityum de/interkalasyonu sayesinde LİP' lerde anot malzemesi olarak yaygın olarak kullanılır. Lithiated grafit ( $\text{LiC}_6$ ) düşük çalışma gerilimi, düşük maliyet ve non-toksisite sergiler [111].

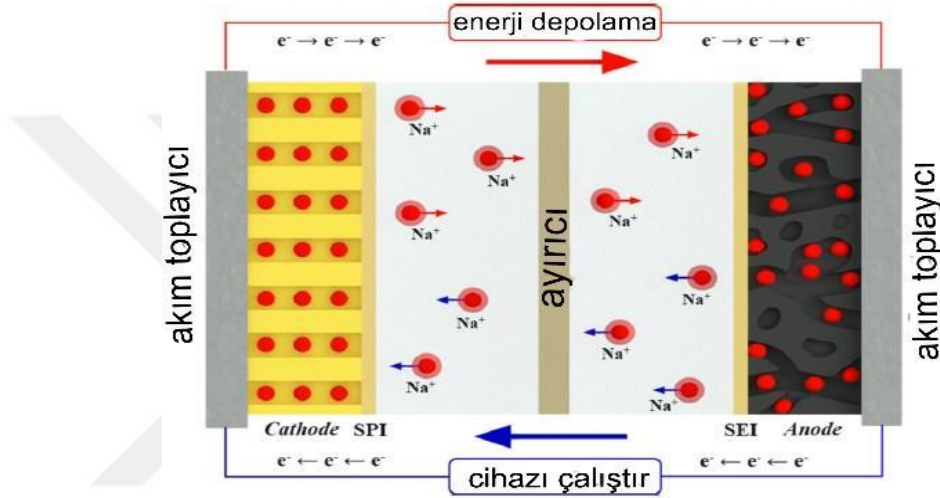


**Şekil 2.15:** "Sert karbon", "sodyum iyon pil" ve "SIB' lerde sert karbon" için yayınlanan makale ve incelemelerin sayısı. [113]

#### 2.4.1.1 SIB'lerin çalışma prensibi ve temel hususlar

Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek doğru akım (DC) üreten güç kaynağı olarak tanımlanabilir [112]. İstenilen voltaj ve akım seviyelerini sağlayan paralel veya seri bağlı bir veya daha fazla elektrokimyasal hücreden oluşur. Her hücre, elektrokimyasal rolü akım yönüne bağlı olarak anot (oksidasyon) ve katot (indirgenme) arasında değişen bir pozitif ve bir negatif elektrot içerir. Bununla birlikte, pozitif elektrot genellikle katot olarak ve negatif elektrot anot olarak tasarlanır. Bir SIB hücresinde her iki elektrot da bir elektrolit ve pilin içindeki elektron akışını engelleyen gözenekli bir ayırıcı aracılığıyla bağlanır. SIB' lerin çalışma prensibi Şekil 2.16'da gösterilmiştir ve LİP' lerdeki "sallanan sandalye" konseptine eşdeğerdir. Reaksiyonlar kapalı bir sistemde meydana gelir ve bir elektrot oksidasyonunda üretilen her elektron için, karşı elektrotta meydana gelen indirgeme reaksiyonunda diğer

elektron tüketilir. Batarya şarjı sırasında (Şekil 2'deki kırmızı oklar), pozitif elektrotun oksidasyonu tarafından sağlanan elektronlar, dış devre boyunca anoda doğru hareket eder. Yük nötrlüğünü korumak için Na iyonları elektrolitten geçer ve anotta depolanır. Pilin boşalması sırasında (Şekil 2'deki mavi oklar), anodun oksidasyonu Na iyonlarını katoda doğru iletir ve elektronlar harici cihazlara akım sağlayan harici devre boyunca ilerlediğinde ters işlem gerçekleşir.



Şekil 2.16: Sodyum iyon pillerin çalışma prensibi [113]

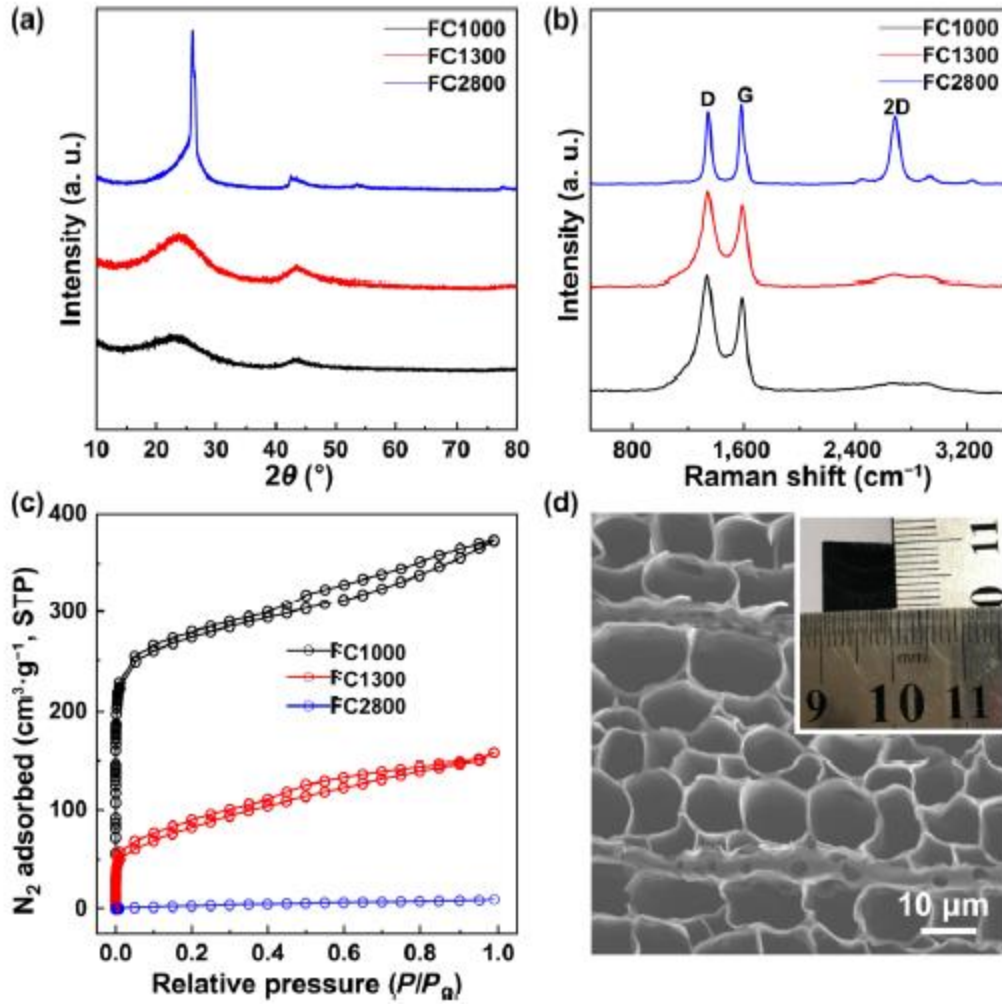
#### 2.4.2 Mantarla işlenmiş ıhlamur ağacından kendinden destekli sert karbon anot sodyum iyon pillere doğru

Biyokütleden elde edilen sert karbon, düşük çalışma potansiyeli, yüksek kapasitesi, kaynak bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle sodyum-iyon piller (SIB' ler) için umut verici bir anot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, yüksek bir başlangıç Coulombic verimliliğine (ICE), mükemmel bir hız kapasitesine ve iyi bir döngü kararlılığına sahip sert karbon hazırlamak için bilimsel ve teknolojik zorluklar hala mevcuttur. Bu çalışmada, mantarla ön işlemden geçirilmiş ıhlamur ağacından elde edilen, gelişmiş grafitleşme derecesine ve düşük kıvrımlılığa sahip kendinden destekli bir sert karbon elektrot rapor ediyoruz. Ihlamur ağacından elde edilen sert karbon ile karşılaştırıldığında, mantarla işlenmiş ıhlamur ağacından elde edilen sert karbon elektrot,  $200 \text{ mA}g^{-1}$  de  $242,3 \text{ mA}h g^{-1}$  lik gelişmiş bir hız kapasitesine ve  $40 \text{ mA}g^{-1}$  de 200 döngüden sonra kapasitesinin %93,9'unu koruyan

döngü stabilitesine ve %84,3'ten %88,2' ye yükseltilmiş ICE' ye sahiptir. Ek olarak, ex-situ X-ışını kırınımı, absorpsiyonunun eğimli kapasiteye neden olduğunu gösterirken, ara katman aralıkları arasındaki Na<sup>+</sup> interkalasyonunun düşük potansiyel plato kapasitesine karşılık geldiğini göstermektedir. Bu çalışma, yüksek performanslı sert karbonun hazırlanması için yeni bir perspektif sunmakta ve Na depolama mekanizmasının derinlemesine anlaşılmasını sağlamaktadır.

Sodyum-iyon piller (SIB' ler), bol miktarda doğal kaynağa sahip olmaları ve düşük maliyetleri nedeniyle büyük ölçekli sabit uygulamalara sahip enerji depolama sistemleri için umut verici aday cihazlardır [114–117]. SIB' ler lityum iyon pillerle benzer bir çalışma prensibine sahiptir: bir elektrolit aracılığıyla anot ve katot arasında tersinir bir Na<sup>+</sup> mekiği mevcuttur [118-120].

Mantarla ön işlem görmüş ıhlamur ağacı, 10 mm x 10 mm boyutunda, 0,8 mm kalınlığında ve 5,0-6,0 mgcm<sup>-2</sup> alansal yüklemeye sahip kare dilim elde etmek için odun büyüme yönüne dik olarak dilimlenmiştir. Bu dilimler temizlenmiş ve 75 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra, dilimler 3 saat boyunca 300 °C'de ön karbonize edilmiş ve akan Ar atmosferinde 6 saat boyunca sırasıyla 1,000, 1,300 ve 2,800 °C'de pirolize edilmiştir. Dilimlerden elde edilen karbon plakalar 12 saat boyunca tamamen seyreltik HCl (kütle oranı: ağırlıkça % 10) içine daldırılmıştır. Daha sonra, karbon elektrot HCl tamamen uzaklaştırılana kadar tekrar tekrar ultra saf su ile yıkanmış ve ardından 1.000, 1.300 ve 2.800 °C' lik farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (Fcl000/1300/2800) 3D dikey yönlendirilmiş kanallı mimariye sahip kendinden destekli karbon elektrot elde edilmiştir [121].



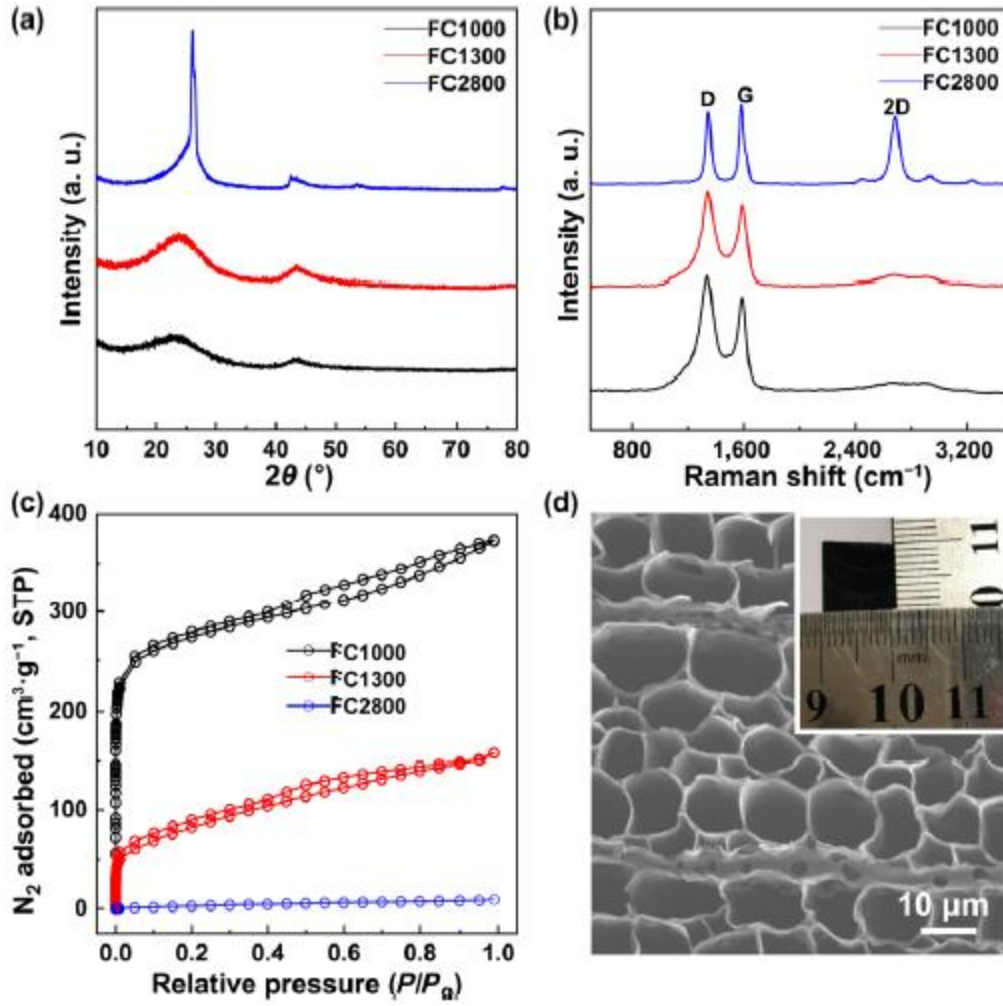
Şekil 2.17: Karbon malzemelerin yapısal özellikleri: (a) XRD modelleri, (b) Raman spektrumları ve (c) FC1000/1300/2800'ün  $\text{N}_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermal eğrileri; (d) FC1300'ün SEM görüntüsü ve (d)'deki ek, FC1300 fotoğrafı [121].

### 2.4.3 Doğal sert karbon anot olarak bitkisel çıkartılmış polifenoller na-iyon piller için kaynak

Sert karbonlar, Na-iyon piller için çok çeşitli sentetik veya doğal öncüler kullanılarak üretilen umut verici anot malzemeleridir. Bu çalışma, farklı bitki özlerinden elde edilen doğal polifenollerden sert karbonların geliştirilmesine odaklanmaktadır. Burada, beş doğal tanen bazlı polifenol (kateşu, kestane, myrobalan ve iki mimoza özütü),  $1500^{\circ}\text{C}$ ' de tek bir piroliz işlemi yoluyla sert karbonları sentezlemek için kullanılmıştır. Öncüller yüksek karbon verimine (%35-44) yol açmaktadır ve elde edilen sert karbonlar geniş katmanlar arası boşluğa

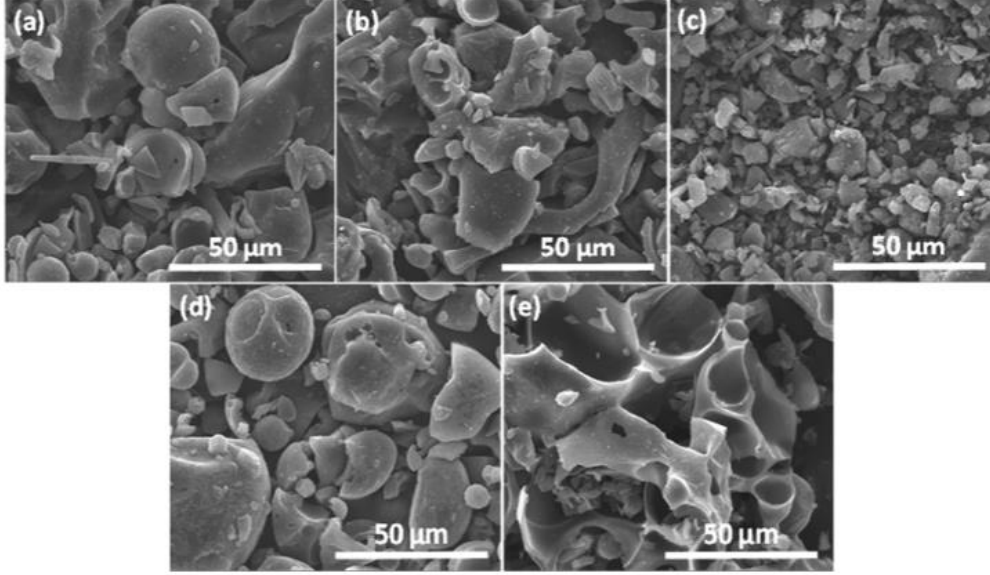
( $d_{002}$  3.55 ile 3.67  $\text{\AA}$  arasında) ve belirli miktarda inorganik bileşiğe (< ağırlıkça %6) sahip düzensiz yapılara sahiptir.  $\text{N}_2$  ve  $\text{CO}_2$  fizisorpsiyon deneyleri, düşük hacimde mezo-, mikro- ve ultramikroporların ve çok düşük spesifik yüzey alanlarının (SSA) ( $\text{N}_2$ -SSA <  $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ve  $\text{CO}_2$ -SSA <  $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) varlığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal performans, birkaç döngüden sonra %100'e ulaşan yüksek bir başlangıç Coulombic efficiency (iCE > %84) ve iyi bir döngü kararlılığı göstermiştir. Myrobalan ve mimoza bazlı sert karbonlar, C/10'da ( $C = 372 \text{ mAhg}^{-1}$ ) çevrildiğinde yaklaşık  $304 \text{ mAhg}^{-1}$  lik tersinir kapasiteler sergilerken, kateşu ve kestane türevi sert karbonlar, safsızlıkların varlığı, lokalize grafitik alanlar ve biraz daha düşük  $d_{002}$  değerleri nedeniyle  $280 \text{ mAhg}^{-1}$  lik tersinir kapasiteler sergilemiştir. Buna ek olarak, myrobalan ve mimoza bazlı sert karbonların elektrokimyasal davranışı daha yüksek akım yoğunluklarında (C) kararlıyken, diğer malzemeler için kapasite azalmaktadır. En iyi performans, düşük safsızlık seviyelerine, daha düzensiz yapılara ve düşük spesifik yüzey alanlarına sahip malzemeler (yani, myrobalan türevi sert karbon) için elde edilmiştir [122].

Sert karbon sentezi için doğal kaynaklardan elde edilen beş polifenol seçilmiştir: kateşu ekstresi (C), kestane ekstresi (CH), myrobalan ekstresi (M) ve biri Green'ing, Fransa'dan (MG) satın alınan ve diğeri Mimosa Extract Company (Pty) Ltd, Güney Afrika (MC) tarafından nezaketle sağlanan iki mimoza ekstresi. Öncüller daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Hammaddeler,  $15 \text{ Lh}^{-1}$  Ar akısı altında  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $5 \text{ }^\circ\text{Cdk}^{-1}$  ısı hızında ısıl işleme tabi tutulmuş ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir; ardından numuneler doğal olarak soğutulmuştur. Piroliz sıcaklığının seçimi,  $1400$  ila  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında piroliz edilen malzemeler için en iyi elektrokimyasal performansı gösteren önceki çalışmalarımıza dayanmaktadır. Elde edilen sert karbonlar daha iyi homojenlik için manuel olarak öğütülmüş ve bundan sonra "HC-X" olarak etiketlenmiştir; burada X, ısıl işlem için kullanılan özütün doğasını belirtir; örneğin, HC-MG, Green'ing' den mimoza özütü ile ilişkili sert karbondur. [122].



Şekil 2.18: Sert karbon öncüleri olarak kullanılan doğal polifenol özlerinin FTIR spektrumları [122].

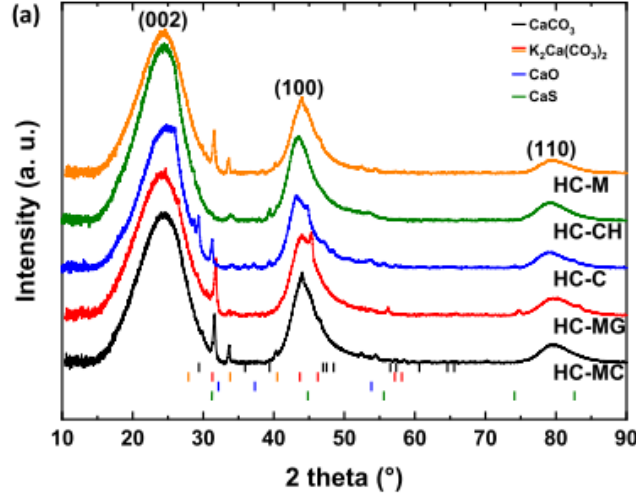
Sert karbon sentezi için kullanılan doğal polifenol özütleri temel olarak ya yoğunlaştırılmış ya da hidrolize edilebilir tanenlerden oluşmaktadır. Hammaddelerin FTIR spektrumları, öncüllerde bulunan kimyasal bağlar hakkında bilgi sağlar ve aralarındaki kimyasal farklılıkları ortaya çıkarır. Tüm malzemeler için birkaç ortak bant gözlenmektedir. 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen geniş absorpsiyon bandı, tanenlerin aromatik halkaları üzerindeki -OH bağlarına atfedilmektedir. [122].



**Şekil 2.19:** Sentezlenen sert karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri: (a) HC-MC; (b) HC-MG; (c) HC-C; (d) HC-CH; (e) HC-M [122].

Yaklaşık  $2930 \text{ cm}^{-1}$  de merkezlenen bantlar, polifenol köprüleriyle ilişkili alifatik -C-H- bağlarının titreşimine atanmıştır. Yaklaşık  $1600 \text{ cm}^{-1}$  deki bant aromatik halkalardaki -C=C- germe titreşimlerine karşılık gelmektedir. Buna ek olarak, fenolik C-C titreşimleri  $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken, aromatik -C-H' nin düzlem dışı titreşimleri  $600\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  aralığında tespit edilir. Sert karbonlar, argon atmosferi altında doğal özütlerin pirolizi ile elde edilmiştir. Karbon öncülleri alındığı gibi kullanıldığından, sert karbonların morfolojisi ve parçacık boyutu yalnızca öncülün doğasından (başlangıç şekli/büyüklüğü ve bileşimi) etkilenmiştir. Farklı sert karbonların SEM görüntüleri Şekil 2.19'da sunulmuştur. Tüm malzemeler, yaklaşık 10 ila 20  $\mu\text{m}$  ile yüzlerce mikron arasında değişen geniş bir partikül boyutu dağılımına sahip rastgele bir morfoloji sergilemektedir. Ayrıca, HC-C hariç tüm sert karbonlar, bazı durumlarda içi boş (kırık küreler) olan bazı küresel partiküller içerir. Aslında, rastgele parçacıklar daha büyük parçacıkların parçalanmış parçaları gibi görünmektedir. Bu malzemelerin morfolojisi piroliz aşamasından sonra ana öncülün morfolojisini korumaktadır. Ayrıca HC-C, yaklaşık 10-20  $\mu\text{m}$ ' lik parçacıklara sahip diğer sert karbonlara kıyasla en küçük parçacıklara ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) sahiptir. Şekil 2.20' de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  numunelerine ait XRD spektrumu gösterilmiştir [122].





**Şekil 2.20:** CaCO<sub>3</sub>, CaO, CaS, K<sub>2</sub>Ca (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> numunelerine ait XRD spektrumu [122].

Malzeme yapısı Şekil 2.20' de gösterildiği gibi X-ışını kırınımı ile de incelenmiştir. Tüm sert karbon difraktogramları, (002), (100) ve (110) grafit difraksiyon düzlemlerine karşılık gelen yaklaşık 24, 43,5 ve 79° (2θ) merkezli üç geniş pik ile karakterize edilmiştir. Bu piklerin geniş şekli, bu malzemelerin zayıf grafitleşme derecesini gösterir. (002) düzlemi, sırasıyla Bragg ve Scherrer denklemleri ile hesaplanan katmanlar arası boşluğu ( $d_{002}$ ) ve kristalit yüksekliğini ( $L_c$ ) belirleyerek psödografitik alanları oluşturan katmanların sayısı hakkında bilgi sağlar. Sert karbonlar, grafitten daha büyük olan ve Na<sup>+</sup> yerleştirilmesini sağlayan 3,6 °Å a yakın bir katmanlar arası boşluk sergilemektedir. HC-C numunesi bu sert karbon serisinin en küçük katmanlar arası aralığına sahiptir (3,55 °Å) ve onu HC-CH (3,57 °Å) takip etmektedir. Buna ek olarak, HC-C en büyük kristalit genişliği  $L_a'$  yı sergiler (diğer numuneler için 44'e karşı 41 °Å), bu da yapısının bu malzemeler arasında en organize olanı olduğunu gösterir. Malzemelerin kristalit yüksekliği,  $L_c$ , 10 ila 12 °Å arasında değişmektedir ve herhangi bir eğilim gözlenmemesine rağmen, tüm sert karbonlar psödografitik alanlarında ortalama üç grafen katmanı üzerine istiflenebilir [122].

#### **2.4.4 Sodyum iyon piller için bir anot malzemesi olarak geniş katman aralığına sahip iki boyutlu gözenekli pul biyokütle karbonu**

Tarımsal saman, yeryüzündeki en değerli ve bol biyokütle kaynağıdır. Bu nedenle, tarımsal saman kullanımı, üretim açısından zengin birçok ülkede önemli bir konu haline gelmiştir.

Doğal bir kaynak olarak buğday samanı, besin maddeleri ve kimyasal bileşenler açısından zengindir.

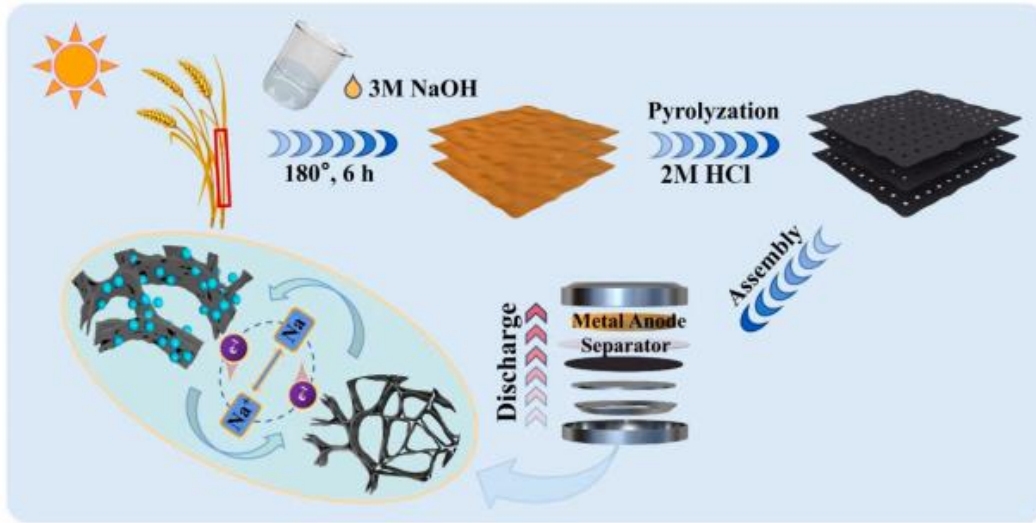
Bu çalışmada, yeryüzünde en yaygın olarak yetiştirilen ürün olan buğdayın samanını deneysel materyal olarak seçtik. Buğday samanının ön muamelesi için NaOH' ı seçtik çünkü yüksek konsantrasyondaki NaOH çözeltisi saman yüzeyindeki pektini sabunlaştırabilir ve hemiselüloz ve lignini çözebilirken, kristal selüloz çözünmez. Selüloz çoğunlukla birbirinden bağımsızdır, zayıf hidrojen ve van der Waals bağları ile bir arada tutulur. Hemiselüloz ve lignin uzaklaştırıldığında, selüloz arasındaki bağlantılar gevşer. Sonunda gözenekli pul biyokütle karbon malzemeleri (PFBC) elde etmek için saman farklı sıcaklıklarda karbonize edildi. Elde edilen malzemeler üzerinde detaylı karakterizasyon testleri ve elektrokimyasal testler gerçekleştirdik. 700 °C' de elde edilen karbon malzeme (PFBC-700) SIB' lerde mükemmel uzun çevrim kararlılığı sergilemiştir (5C/183 mAhg<sup>-1</sup>/600 çevrim). Bu arada, 0,2 C' de 300 şarj/deşarj işleminden sonra kapasite 322 mAhg<sup>-1</sup> olarak korunmuştur. Malzemelerimizin bir dizi yapısal karakterizasyonu ve elektrokimyasal performans analizinden sonra, PFBC' nin SIB' ler için anot malzemeleri olarak mükemmel adaylardan biri olabileceği gösterilmiştir [123].

Hazırlama prosedürü Şekil 2.21'de gösterilmektedir. Biyokütle samanı, kontaminasyonu gidermek için birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış, ardından bir fırında kurutulmuş ve ardından saman uygun şekilde ezilmiştir. Kurutulmuş biyokütle samanı ve 3 M NaOH çözeltisi (30 ml) paslanmaz çelik bir reaktöre eklenmiş ve 180 °C' de 6 saat ısıtılmıştır. Çökelti süzölmüş, bol miktarda deiyonize su ile tekrar tekrar yıkanmış ve gece boyunca kurutulmuştur. Daha sonra 2 M HCl kullanılarak 2 saat boyunca 80 °C' de su banyosunda ısıtıldı ve yıkanıp kurutuldu. Son olarak, buğday samanı, gözenekli pul biyokütle karbonu (PFBC) elde etmek için akan Ar atmosferinde 5 °Cdk<sup>-1</sup> ısıtma hızında 2 saat boyunca ısıtılmıştır. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarının gözenekli pul biyokütle karbonu üzerindeki etkisini araştırdık ve numuneler normal deneysel tasarım prosedürüne göre hazırlanırken, karbonizasyon sıcaklıkları sırasıyla 800 °C, 700 °C ve 600 °C idi. Elde edilen numuneler sırasıyla PFBC-800, PFBC-700 ve PFBC-600 olarak adlandırılmıştır.

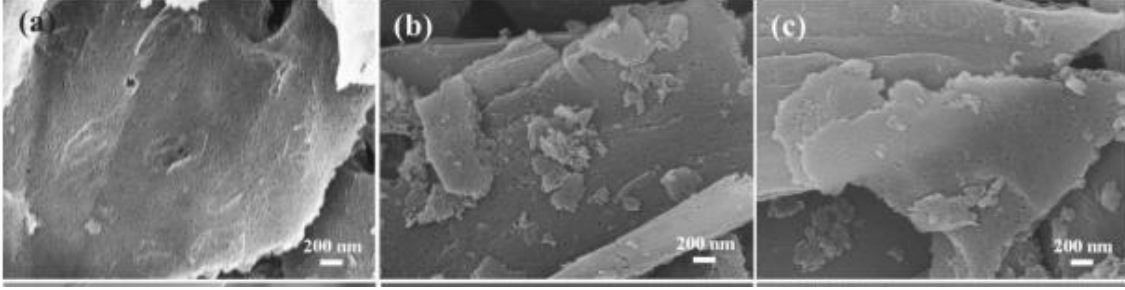
Malzeme yüzeyi FESEM (JSM-7900F) ve TEM (JEM-2100F) kullanılarak karakterize edilmiştir. Mikroyapıyı analiz etmek için X-ışını kırınımı (Rigaku D/Max2500,  $\lambda = 0.154$  nm,

Cu K $\alpha$  radyasyonu, 10° ila 80° açılar) kullanılmıştır. Raman spektroskopisi testleri de (Renishaw, Via-Reflex, 532 nm' de) gerçekleştirilmiştir. Azotun adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi ASAP2020 ile karakterize edilmiştir.

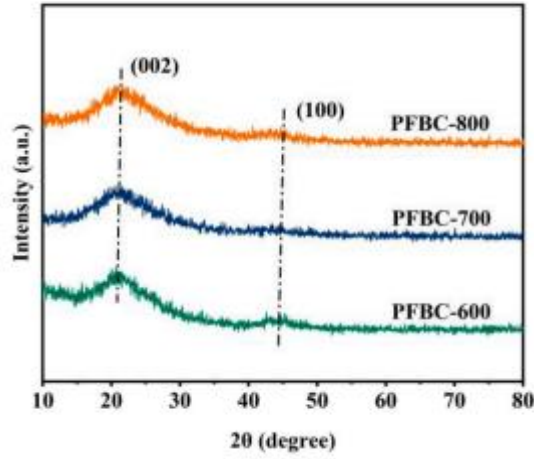
Hazırlanan aktif malzeme asetilen siyahı ve poliviniliden florür (PVDF) ile 8:1:1 kütle oranında homojen bir şekilde karıştırılmış, ardından çözücü olarak N-metil-2-pirolidon (NMP) kullanılmış ve son olarak karışım uygun konsantrasyonda bir macun haline getirilmiştir. Metalik Na folyo ve kaplanmış malzeme sırasıyla CR2032 tipi düğme hücresi için katot ve anot olarak kullanılmıştır. Montaj işlemi argon gazı (<0.01 ppm oksijen ve su) ile doldurulmuş bir eldiven kutusunda yapıldı. Elektrolit, %2,0 floroetilen karbonat (FEC) ve dimetil karbonat (DMC) içeren etilen karbonat (EC), metil karbonat (EMC) (hacimce 1:1) içinde 1,0 molL<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> idi. Hücrenin diyaframı bir cam elyaf membrandır. Elektrokimyasal özellikler LAND-CT2001A sistemi kullanılarak test edilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) ölçümü için voltaj penceresi 0,01-3 V' tur. [123].



**Şekil 2.21:** PFBC malzemelerinin sentez süreci[123].



**Şekil 2.22:** (a) PFBC-600, (b) PFBC-700 ve (c) PFBC-800'ün SEM görüntüleri [123].



**Şekil 2.23:** (a) PFBC-600, (b) PFBC-700 ve (c) PFBC-800'ün XRD spektrumu [123].

Şekil 2.22 a-c sırasıyla PFBC-800, PFBC-700 ve PFBC-600'ün Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerini sunmaktadır. SEM görüntülerinden, PFBC' nin lamelli bir yapı gösterdiği ve lamelli yapının kalınlığının piroliz sıcaklığına göre değiştiği görülebilir. Katmanlı yapı, PFBC malzemelerinin elektronik iletkenliğini artırabilen elektronların transferini teşvik edebilir. Buna ek olarak, PFBC, bitkinin stomalarından veya ısıl işlem sırasında pirolitik gazların salınmasının bir sonucu olarak ortaya çıkan gözenekler bakımından zengindir. Bununla birlikte, sıcaklık arttıkça, malzemenin yüzeyindeki gözenekler yavaş yavaş kaybolur, bu da kısmi gözenek kapanmasına neden olan yüksek sıcaklıktan kaynaklanıyor olabilir.

Şekil 3.23'te gösterildiği gibi, PFBC' nin mikroyapısı XRD ve Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. PFBC' lerin XRD deseni, sırasıyla (002) ve (101) kafes düzlemlerine karşılık gelen

yaklaşık 21° ve 45°'de iki ana geniş pik gösterir ve bu da PFBC' lerin amorf durumunu gösterir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, (002) piki kademeli olarak daha yüksek bir  $\theta$ ' ya kayar, bu da yerel yapının katmanlar arası aralığının da bir dereceye kadar değiştiğini gösterir

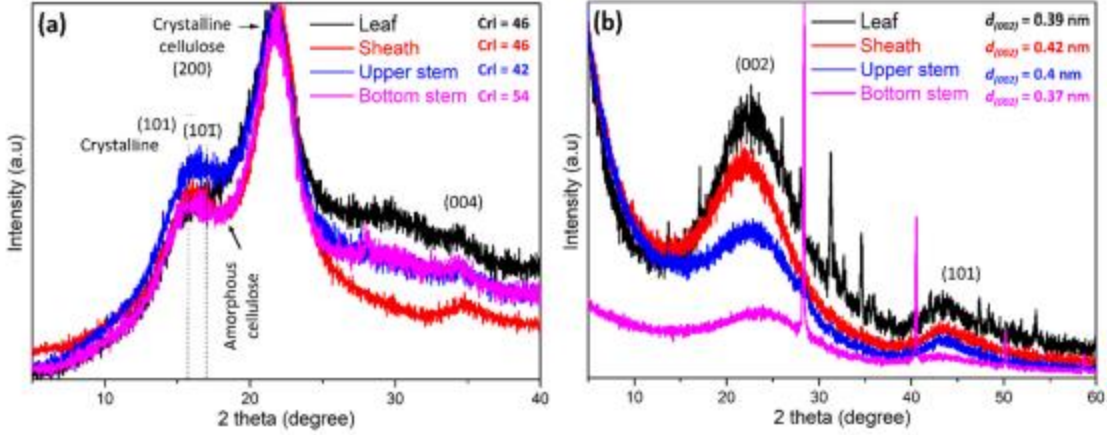
Özet olarak, biyokütle samanını basit bir yolla sert karbona dönüştürdük. Aynı konsantrasyonda alkali çözeltisi ile muamele edildikten ve 600-800 °C' de pirolizden sonra. Karbonizasyon sıcaklığının sodyum-iyon piller için malzemelerin spesifik yüzey alanı, gözenek alanı, kafes yapısı ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkileri araştırıldı. PFBC-700 elektrot malzemesi, zengin gözenek alanı, iyi elektrik iletkenliği ve uygun ara katman aralığına atfedilebilecek SIB' lerde mükemmel elektrokimyasal performans sergilemektedir. Sonuçlar, PFBC-700'ün SIB' ler için bir anot malzemesi olarak 300 döngüden sonra 322 mAhg<sup>-1</sup> lik tersinir bir kapasiteyi koruduğunu göstermiştir. 5C gibi yüksek bir akım yoğunluğunda bile, 600 şarj/deşarj işleminden sonra 183 mAhg<sup>-1</sup> gibi yüksek bir tersinir spesifik kapasite korunmuştur. Yukarıdaki sonuçlar, PFBC malzemelerinin SIB' ler için elektrot malzemesi olarak pratik uygulanabilirliğini göstermektedir. [123].

#### **2.4.5 Lignoselülozik bitki hücre duvarı varyasyonu yapısı etkiler sorgum biyokütleden elde edilen sert karbonun özellikleri**

Tarımsal yan ürünler, enerji depolama uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere karbon üretimi için cazip yenilenebilir hammadde seçenekleri sunmaktadır. Bu alternatif hammaddelerin karbonizasyon davranışına ilişkin öngörü geliştirmek, malzemeleri ve işleme koşullarını etkili bir şekilde ayarlamamızı sağlayacaktır. Bu çalışmada ilk kez, lignoselülozik biyokütle çeşitliliğinin sorgum türevi sert karbon malzemelerin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisi rapor edilmektedir. Farklı lignoselülozik bileşime ve hiyerarşik doğal bitki hücre duvarı morfolojisine sahip sorgum biyokütlesinin dört ana bitki bölümü (yaprak, kılıf, üst gövde ve alt gövde) hasat edilen biyokütleden ayrılmış ve daha sonra karbonize edilmiştir. Karbonizasyondan önce ve sonra bu bölümlerin termal ve yapısal analizi, hem morfolojinin hem de ilgili lignoselülozik bileşimin, elde edilen karbonun yapısı ve özellikleri üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek lignin ve kül içeriğine sahip yaprak kesiti, yüksek kristallik ve daha yüksek grafit benzeri alan varlığı ile %23 karbon vermiştir. Ayrıca oldukça gözenekli bir yapı ve geniş bir spesifik yüzey alanı sergilemiştir. En yüksek selüloz içeriğine sahip kılıf bölümü, diğer bölümlere kıyasla daha ince grafitik katmanlar ve daha geniş bir d

aralığı ile %26 karbon vermiştir. Yüksek ekstraktif içeren gövde bölümleri erken aşamada stabilizasyonu kolaylaştırmıştır. En düşük lignin ve kül içeriğine sahip olan üst gövde, en düşük BET yüzey alanı ve gözenek hacmi ile %25 karbon vermiştir. Buna karşılık, alt gövde daha düzensiz turbostratik sert karbon ve diğer bölümlere kıyasla daha düşük bir aralık ile %30 karbon vermiştir. Daha yüksek grafitik karbon oranının, daha yüksek lignin içeriğine ve daha düşük kristallik indeksine sahip bir biyokütle öncüsü seçilerek elde edilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca, BET yüzey alanı ve gözenek hacminin değeri başlangıç lignin içeriği ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Bu araştırma, sorgum biyokütlesinin farklı bitki bölümlerinde bulunan ince yapısal ve bileşimsel varyasyonların karbonize malzemelerin özelliklerini nasıl etkileyebileceğine dair daha sofistike ve kapsamlı bir anlayış geliştirilmesine katkıda bulunarak, sürdürülebilir biyokütle türevli karbon ürünlerinin daha iyi ayarlanabilirliği için gelecekteki potansiyele yardımcı olmayı ummaktadır. [124].

Farklı tesis bölümlerini ayrı ayrı araştırmak için, manuel yaprak, kılıf ve gövde ayrımı laboratuvarında gerçekleştirildi. Sapın daha fazla ayrılması gerçekleştirildi ve bileşenler iki kısma ayrıldı: 1 metreden az yukarıda yerden (alt gövde) ve yerden 1 metreden fazla yükseklikte ayrılan sorgum bölümleri ayrıca küçük parçalar (~5 cm uzunluğunda) ve çürümüş bitki materyali kaldırıldı ve atıldı. Bitki bölümlerinin yaş ağırlıklarına göre yüzdeleri hesaplandı. Her bir sorgum kesiti ayrı ayrı üç kez yaklaşık 30 dakika bol sıcak distile su (80 °C) ile yıkandı ve üç gün boyunca -55 °C'de konveksiyonel fırında kurutuldu. Kurutulan sorgum kesit malzemeleri SM 300 Retsch kesme değirmeni (3000 rpm - 1 mm mesh) ile öğütülmüştür. Numuneler, daha fazla kullanım ve karakterizasyon için kalan nemi çıkarmak üzere 24 saat boyunca 50 °C'de vakumda kurutuldu [124].

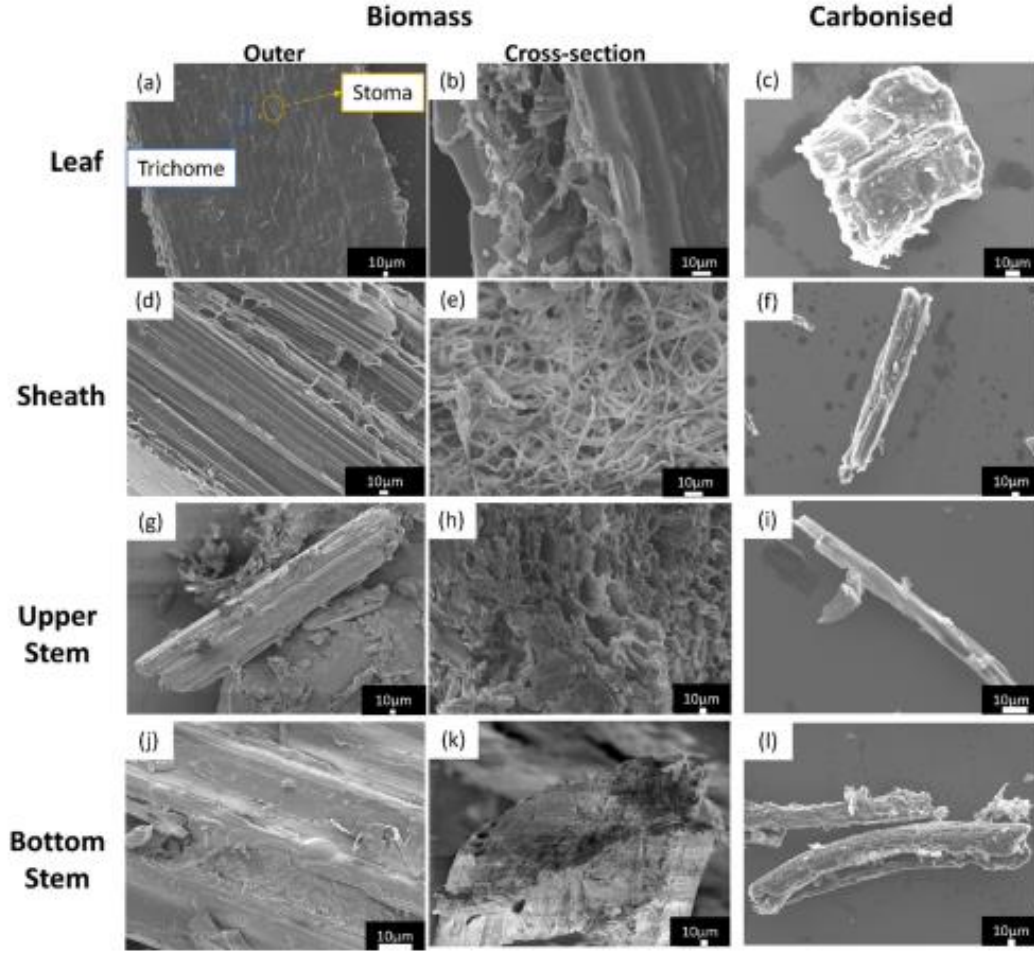


**Şekil 2.24:** Suyla yıkanmış sorgum bitkisi bölümlerinin (yaprak, kılıf, üst ve alt gövde) XRD deseni; (a) 1000 °C'de karbonizasyondan önce ve (b) sonra [124].

Kristallik derecesinin bir fonksiyonu olarak lignoselülozik bileşimin sert karbon oluşumu üzerindeki etkisini anlamak için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Su ile yıkanmış sorgum yaprağı, kılıfı, üst sapı ve alt sapının X-ışını difraktogramları Şekil 2.24 a'da sunulmuştur. XRD desenleri, yaklaşık 18,5 2θ'da merkezlenen geniş, amorf bir kambur ile kristal piklerin bir kombinasyonunu sergilemiştir. İyi tanımlanmış kristal selüloz I pikleri, sırasıyla (101), (10 $\bar{1}$ ), (200) ve (004) düzlemlerine karşılık gelen 15°, 16°, 22° ve 34° civarında 2θ'da görülebilir. 18,5° civarındaki tümsek, amorf faz veya düzensiz bölgelerle ilişkilidir. Kristalite İndeksi (CrI), biyokütle içindeki selüloz düzeninin derecesinin bir ölçüsüdür. Amorf fazın yoğunluğu alt gövde bölümünde daha düşüktür, bu da daha az amorf bileşen olduğunu gösterir ve daha yüksek CrI ile doğrulanır. Sorgum yaprağı, kılıfı, üst ve alt sapının hesaplanan CrI değerleri sırasıyla %46, 46, 41 ve 54'tür. Amorf, hemiselüloz bakımından zengin bölgeler, sorgum bitkisi hücre duvarı için su kanalizasyonunu ve diğer kimyasal absorpsiyonları kolaylaştırır.

Sorgumun 1000 °C'de karbonlaştırılmasından sonra (101), (10 $\bar{1}$ ), (200) ve (004)'teki kırınım pikleri kaybolur. Turbostratik karbonun (002) ve (101) yansımalarına atanan 2θ = 21° ve 43.8° civarındaki iki geniş pik artık gözlenmektedir. Dört karbonize sorgum bitkisi kesiti için XRD desenleri Şekil 2.24 b' de gösterilmektedir. Çeşitli yaygın inorganik birikintilere karşılık gelen yaprak ve alt gövde bölümleri için belirgin keskin pikler görülebilir.





**Şekil 2.25:** Karbonizasyon öncesi ve sonrası suyla yıkanmış sorgum bitki bölümlerinin (yaprak, kılıf, üst gövde ve alt gövde) SEM görüntüleri [124].

Dört bitki kesiti arasındaki doğal morfolojik farklılıkları karşılaştırmak için SEM görüntüleri alınmıştır. Su ile yıkanmış sorgum kesitlerinin yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri Şekil 4'te gösterilmektedir. Sorgumun suyla yıkanmış yaprak yüzeyinde fotosentezi kolaylaştıran çok sayıda açık gözenek veya stoma (Şekil 2.25 a) bulunmaktadır. Ayrıca, yaprak yüzeyindeki diğer uzun yapılar trikomla ilişkilendirilebilir. Yaprak enine kesit görünümü birçok tabaka benzeri yapıyı ve boşluğu (özellikle boşlukları) ortaya çıkarır. Bu boşluklar daha açık ve uzundur (Şekil 2.25 b). Kılıf yüzeyi (Şekil 2.25 d) temizdir ve liflerin düzgün doğrusal düzenlemelerini içerirken, enine kesit (Şekil 2.25 e) küçük boşluklu uzun yığılmış iplik benzeri yapılar gösterir. Gövde, küçük gözeneklere sahip yoğun yapılar gösterir. Üst gövdenin yüzey morfolojisi pürüzsüz bir yüzey gösterir, ancak mikro lifleri bir demet halinde birbirine



bağlayan gövde yönünde belirgin bir altta yatan anizotropi ve yönelim vardır (Şekil 2.25 g). Üst gövde enine kesit SEM görüntüsü tabaka benzeri yapıların varlığını ortaya koymaktadır. Ek olarak, kanal benzeri yapılar gözlenmektedir ve bunlar bitki büyümesi için su ve diğer gerekli besin maddelerini aktaran kanallardır (Şekil 2.25 h). Şekil 2.25 j, tümsekler ve boşluklar içeren pürüzlü yüzeyi gösteren alt gövdenin dış yüzeyini göstermektedir. Alt gövdenin SEM kesit görüntüsü (Şekil 2.25 k) uzun ve kalın liflerin sıkıca bir araya geldiğini göstermektedir.

Sorgum bitkisinin yaprak, kılıf, üst gövde ve alt gövde kesitlerinden elde edilen karbon materyalinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 2.25 c, f, I ve l'de sunulmuştur. Sorgum kılıfı, üst gövde ve alt gövdeden türetilen karbonlarda daha fazla çubuk benzeri yapı gözlenirken, sorgum yaprağından türetilen karbonda daha yüksek oranda tabaka benzeri yapılar gözlenmiştir. Doğal bitki hücre duvarı mimarilerine ek olarak, bu durum kısmen yapraklardaki daha yüksek lignin miktarından kaynaklanıyor olabilir. Pirolizin ardından lignin, düzlemsel moleküler mimari ve bu aromatik birimlerin daha sağlam termal kararlılığı nedeniyle nano tabakalara dönüşme eğilimindedir. Bu 2d tabaka benzeri yapıya genellikle yüksek bir yüzey alanı eşlik eder. Ayrıca, SEM görüntüsünde karbonize alt gövde malzemesi üzerinde ilginç noktalar gözlenmektedir (Şekil 2.25 l). Bunlar silika varlığından kaynaklanıyor olabilir. XRD bölümünde daha önce de belirtildiği gibi, alt gövdenin XRD desenindeki yüksek yoğunluklu imzalar bu inorganik bileşenlerden kaynaklanmaktadır.

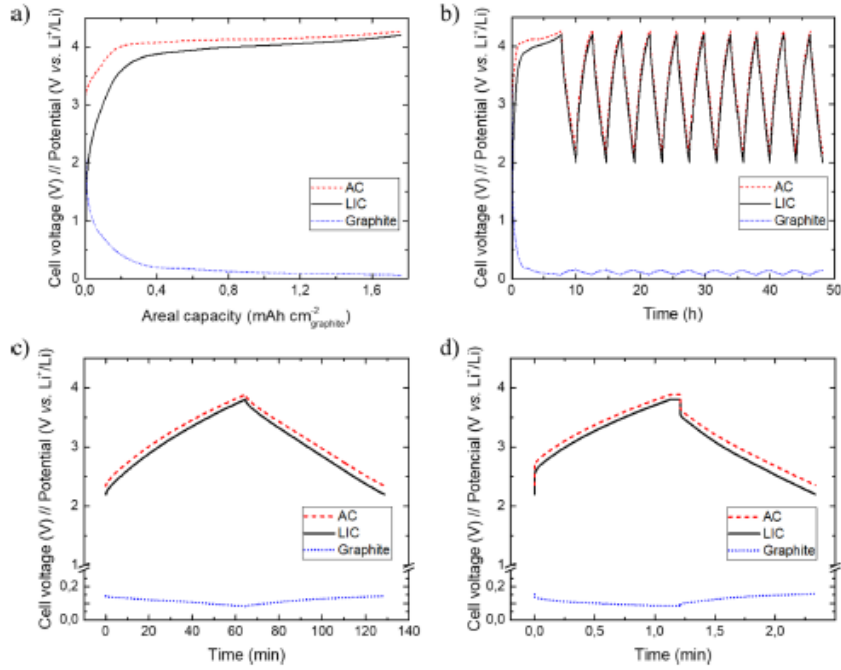
Bu çalışma, farklı bitki bölümlerinin bir fonksiyonu olarak sorgum biyokütlesinin karbonizasyon davranışındaki değişkenliği ilk kez araştırmaktadır. Bunu, lignoselülozik bileşim ile türetilmiş karbon malzemelerinin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkinin daha sofistike bir şekilde anlaşılması için yapıyoruz. Sorgum (Sugargraze™) biyokütlesi dört farklı bitki bölümüne ayrılmıştır: lignoselülozik bileşim, doğal bitki hücre duvarı hiyerarşik morfolojisi ve kristallik açısından farklılıklar sergileyen yaprak, kılıf, üst gövde ve alt gövde. Farklı bitki bölümleri, aynı piroliz koşulları altında benzersiz karbon özellikleri (yapı, morfoloji, gözeneklilik ve verim) üretmiştir. En yüksek lignin içeriğine sahip yaprak, yüksek kristallik ve en yüksek sayıda grafitik katman ile %23 karbon üretir. Bu yaprak bölümü aynı zamanda yüksek BET yüzey alanı ve tabaka benzeri morfolojiye sahip mikro gözeneklilik sergilemektedir. Yüksek selüloz içeriğine sahip kılıf bölümü, diğer bölümlere kıyasla daha ince grafitik katmanlar ve daha geniş bir d aralığı ile %26 karbon verir. Yüksek ekstraktifli

gövdeler erken aşamada stabilizasyonu kolaylaştırır. Üst gövde %25 karbon verir ve buna düşük BET yüzey alanı ve gözenek hacmi eşlik ederken, alt gövde daha yüksek oranda düzensiz karbon ve daha düşük d aralığı ile %30 karbon verir. Birçok uygulama için önemli bir karbon kalitesi ölçütü olan AD/AG oranının, Crl' deki artış ve biyokütle öncüsünün lignin içeriğindeki azalma ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. Öncüldeki lignin ve kül içeriğinin SBET ve elde edilen karbonun gözenek hacmi ile pozitif bir ilişkisi vardır. Dolayısıyla, karbon yapısı ve özellikleri, farklı bitki bölümlerinin seçilmesi veya karıştırılmasıyla makul bir şekilde kontrol edilebilir. Gelecek için, karbonizasyon davranışının bu araştırması, biyokütle türevli karbon malzemeler için daha sofistike bir yapı-özellik ilişkisinin geliştirilmesini de kolaylaştırmaktadır [124].

#### **2.4.6 Çok yönlü, özel yapım lityum iyon kapasitör prototiplerini mümkün kılma: grafit yerine sert karbon kullanmanın avantajları ve dezavantajları**

Bu çalışmada, bir lityum-iyon kapasitörde negatif elektrot olarak grafitin sert karbon ile değiştirilmesinin avantaj ve dezavantajları incelenmiştir. Malzeme seçimi ve elektrot optimizasyonunun ötesinde, hücre tasarımının nihai performans üzerindeki etkisi de değerlendirilmiştir. Sert karbon seçilirken, en çok tercih edilen endüstriyel metalik lityum bazlı çözelti yerine bir ön lityasyon stratejisi olarak bir kurban tuzu (dilithium squarate) da kullanıldığından, nihai prototip herhangi bir kritik hammadde kullanmaktan kaçınır. Bu iki stratejinin kombinasyonu, daha gerçekçi bir yaklaşıma yönelik olarak son derece sürdürülebilir, geri dönüşümü kolay, çevre dostu bir enerji depolama çözümünün geliştirilmesini sağlayan benzersiz özellikler göstermektedir. Aynı şekilde bu çözüm, kütle yüklemesini, kütle dengesini ve çalışma voltajını ayarlamak için yüksek çok yönlülük ve serbestlik derecesi sunarak, sert karbonun elektrokimyasal özellikleri sayesinde geniş bir ürün portföyü sunan özel yapım prototiplere olanak tanır. Prototipin iç bileşenlerinin tasarımı, enerji, güç ve çevrilebilirlik gibi en ilgili ölçütler arasındaki dengeyle doğrudan ilişkili olan nihai hücre performansını belirler. Böylece, geniş bir uygulama yelpazesini ve farklı pazar nişlerinin özel ihtiyaçlarını karşılamak için akıllı geçici tasarımlar geliştirilebilir. Bu çalışmada, 4,0 V' un ötesinde çalışabilen farklı tasarımlı tek katmanlı kese hücreleri için tam performans analizi rapor edilmiştir [125].

Elektrot üretimi, kurutma ve hücre montajı, ortalama çiğlenme noktası  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  oda sıcaklığı ve  $30\text{ Pa}$  aşırı basınca sahip ISO sınıf 7 kuru odada gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrot bulamaçları bir dağıtıcı-homojenleştirici (Dissolver DISPERMAT, VMA Getzman) kullanılarak hazırlanmıştır. Negatif elektrot, N-Metil-2-pirolidon (NMP) içinde ağırlıkça %90 HC, ağırlıkça %5 C65 ve ağırlıkça %5 PVdF kullanılarak hazırlanmış ve dağlanmış bakır folyo üzerine dökülmüştür. Pozitif elektrotun hazırlanmasında nihai cihaz için istenen kütle oranına bağlı olarak iki farklı formülasyon izlenmiştir. 1:1 kütle oranına sahip LIC' lerde NMP içinde ağırlıkça %50 AC, ağırlıkça %40  $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ , ağırlıkça %5 C65 ve ağırlıkça %5 PVdF ile formüle edilmiş pozitif elektrotlar kullanılırken, 1:1.7 ve 1:2 LIC' ler için formülasyon ağırlıkça %60 AC, ağırlıkça %30  $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ , ağırlıkça %5 C65 ve ağırlıkça %5 PVdF olarak ayarlanmış ve tamamı dağlanmış alüminyum akım toplayıcı üzerine dökülmüştür. İstene kütle yüklemelerini elde etmek için farklı ıslak kalınlıklar uygulanmıştır. HC elektrotlarının tümü  $4,8\text{ mgcm}^{-2}$  civarında iken, pozitif elektrotlar nihai cihaz konfigürasyonuna bağlı olarak  $4,8\text{ mgcm}^{-2}$ ,  $8,2\text{ mgcm}^{-2}$  ve  $9,6\text{ mgcm}^{-2}$  arasında ayarlanmıştır.



**Şekil 2.26:** Grafit bazlı LIC: a) Alan kapasitesi açısından C/10'da ilk şarj, b) C/10'da ön şartlandırma döngüleri, LIC' nin şarj/deşarj profilleri (düz siyah çizgi), AC (kesik kırmızı çizgi) ve grafit (nokta mavi çizgi): c) ~ 60 dakikalık tdeşarjda ve d) ~ 1 dakikalık tdeşarj grafikleri [125].

### **3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Kullanılan hammadde**

Bu tez çalışmasında hammadde olarak Meşe, Kiraz ve Kayısı ağaçlarının yaprakları iki farklı örnek olarak kullanılmıştır. Bunlar;

- 1- Yaş iken toplandı ve gölgede kurutuldu.
- 2- Kurumuş halde iken ağaçtan toplandı.

Kurutulan ve toplanan bitki yapraklarından sert (sert) karbon üretilmeye çalışılarak üretilen sert karbondan, sodyum-iyon batarya yapılmıştır.

##### **3.1.2 Cihazlar**

Hammadde olarak Meşe, Kiraz ve Kayısı ağaç yaprakları kullanarak karbonizasyon işlemleri öncesinde öğütülmüş ham ve karbonize numunelerinin karakterizasyonu için analizleri yapılmıştır. Numunelerin laboratuvar analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezin de (İBTAM) gerçekleştirilmiştir. Numunelerinin enstrümantal analiz süreçlerinde kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de yer almaktadır.

**Çizelge 3.1:** Cihazlar ve kullanım amaçları.

<b>Cihazlar</b>	<b>Kullanım Amaçları</b>
Protherm PZF 12/50/700 Model Borusal Döner Fırın	Karbonizasyon Deneyleleri
Denver Instrument Uhosos Precisa 3100C Model Dijital Terazı	Numune Tartımları
Rigaku RadB-DMAX II	XRD Analızı
Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrofotometre	FTIR Analızlerı
Leo EV040 Marka Taramalı Elektron Mikroskobu	SEM Analızı
LECO CHNS 932	Elementel Analız
Micromeritics TriStar II Plus	Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

## 3.2 Yöntem

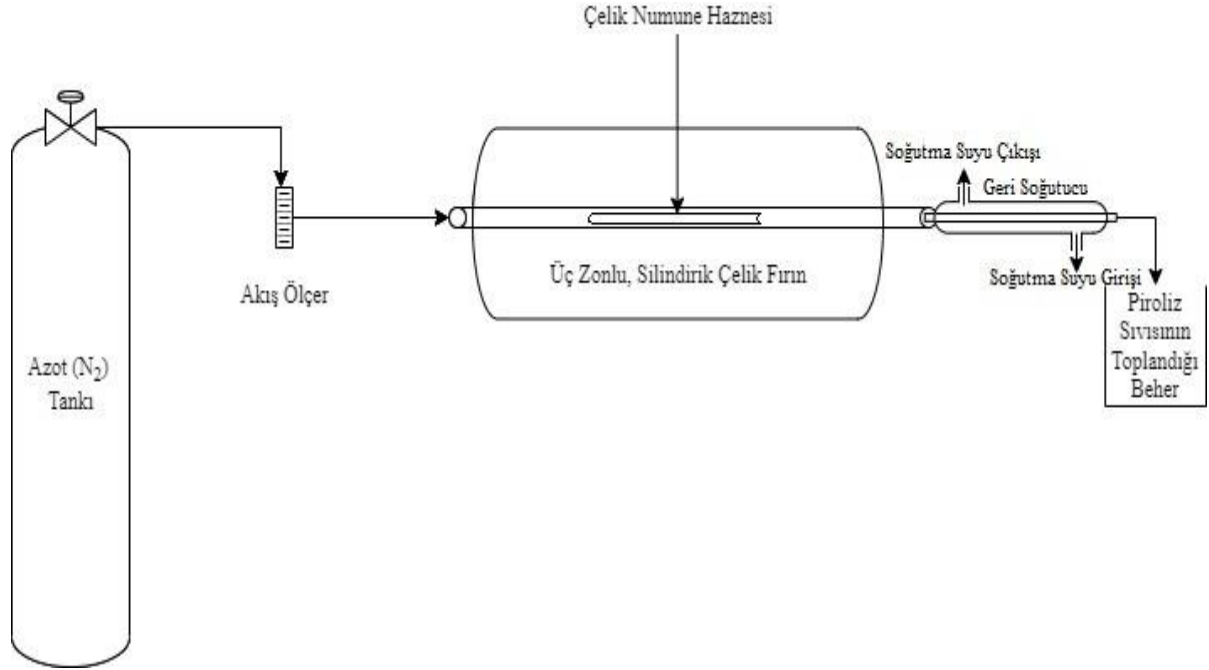
### 3.2.1 Sert karbonun hazırlanması

Biyokütle olarak üç farklı ağaç (meşe, kayısı ve kiraz) yaprağından sert karbon üretimi, karakterizasyonu işlemleri için öncelikle yeşil yapraklar biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Sert karbon sentezi için İnönü Üniversitesi yerleşkesinde bulunan meşe, kayısı ve kiraz ağaçlarının üzerindeki yapraklar toplandıktan sonra temiz su ile yıkanarak laboratuvar ortamında toz haline getirilmiştir. Aynı işlem basamakları sonbaharda ağaçlardan dökülmüş yapraklar için de yapılmıştır. Öğütülmüş tüm örneklerin kül tayinleri yapılmış olup ham örnekleri FTIR, XRD, SEM ve CHNS analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Öğütülmüş yaprak numunelerinin üç bölge ısıtmalı silindirik fırında quartz cam boru içerisine alınarak 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda inert azot atmosferinde 5 °C /dakika ısıtma hızlarında sert karbon üretimleri yapılmış ve karakterizasyonu ve enerji depolama özelliği incelenmiştir.

Sert karbon sentezleyebilmek için gerekli olan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri Şekil 3.2' de gösterilen silindirik fırında yapılmaktadır. Çizelge 3.2' de karbonizasyon işleminde kullanılan numunelerinin uluslararası kimyasal kodları gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2:** Karakterizasyon işleminde kullanılan numunelerin ulusular arası kimyasal kodları

HAM NUMUNELER	KİMYASAL KODLAR
Yeşil Kiraz	CPLHR
Yeşil Kayısı	APLHR
Yeşil Meşe	OPLHR
Kuru Kiraz	CPLDR
Kuru Kayısı	APLDR
Kuru Meşe	CPLDR



**Şekil 3.1:** Karakterizasyon işlemi için kullanılan deney düzeneği.



**Şekil 3.2:** Deneysel çalışmalar için kullanılan deney düzeneğinin görüntüleri; (a) silindirik borsal fırına azot gazı akışını sağlayan azot gazı tüpü(yeşil) ve akış ölçer, (b) silindirik borsal fırının çıkış kısmına bağlanan geri soğutucu ve piroliz sıvısının toplandığı beher, (c) silindirik borsal fırın.

Şekil 3.2' de kurutulmuş ve öğütülmüş bitki yapraklar ısıtma işlemi silindirik borusal fırında 900-1000-1100 °C sıcaklık aralıklarında, 5 °C /dak ısıtma hızında ve 100 mldk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızı değerlerinde karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

### **3.2.2 Laboratuvar analiz sonuçları**

Aktif karbondaki azot, karbon ve oksijen miktarını belirlemek amacıyla yapılan analiz yöntemidir.

Bütün örneklerin elementel analizleri ve yüzde değerleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı ile ölçülmüştür.

#### **3.2.2.1 FTIR analizi**

Aktif karbonların makromoleküler yapısında bulunan bağların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) yöntemi kullanılmaktadır. FTIR spektroskopisinde belirli oluşan pikler yardımıyla dalga boyu aralıkları göz önünde bulundurulup fonksiyonel grup tayini yapılmaktadır.

Sentezlediğimiz aktif karbonların FTIR analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi FTIR Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 100 FTIR markalı spektrometrede 400- 4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında ölçülmüştür.

#### **3.2.2.2 SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi**

Aktif karbon numunelerinin yüzey yapıları, gözenek boyutları, mikro gözeneklerin yapısı, yüzeydeki dağılımlarının ne şekilde olduğu Taramalı Elektron Mikroskobu adı verilen SEM ile resimleri çekilerek görüntülenmektedir.

Çalışma sonucu elde edilen aktif karbonunun görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi araştırma laboratuvarında bulunan LECO EVO-40 marka cihaz ile görüntüler çekilmiştir.

#### **3.2.2.3 XRD analizi**

X-Ray Difraksiyon (XRD) spektroskopisi kristal fazın atomik dizilimlerine göre X ışınlarının belirli bir düzen içerisinde kristal faz içerisinde kırılması temeline dayanır. Çalışma prensibi



genel olarak örnek numune üzerine X ışınının gönderilmesi ile kırılma (yansıma) yapar ve detektör aracılığıyla kırılan ışın yansıma şiddetine bağlı olarak  $2\theta^\circ$  cinsinden grafikte belirtilir.

XRD analiz tekniğiyle aktif karbonların amorf veya kristal yapıda oldukları ve numunenin bileşim verileri belirlenebilmektedir. Bu analiz yöntemiyle atık PMMA talaşından elde edilen aktif karbonların amorf yapıda olup olmadıkları kontrol edilmiştir.

XRD analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Rigaku Rad B-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

##### 4.1 Ham ve Kuru Yaprak Örneklerinden Elde Edilen Sert Karbon Örneklerinin Karakterizasyon Sonuçları

Çizelge 4.1: Meşe, kayısı, kiraz yaprakların ait sert karbon verimleri (m/m%).

NUMUNELER	900°C	1000°C	1100°C	Kül (m/m%)
YAŞ KİRAZ	15,77	17,4	17,18	9,8
YAŞ KAYISI	16,22	21,89	15,93	11,39
YAŞ MEŞE	22,42	25,83	19,06	6,89
KURU KİRAZ	20,62	25,59	21,86	4,97
KURU KAYISI	16,44	14,63	19,26	9,56
KURU MEŞE	27,39	26,74	20,22	7,35

Çizelge 4.1 incelendiğinde genel olarak sıcaklık arttıkça sert karbon verimlerinin farklılık gösterdiği görülmektedir. Yaş toplanıp kurutulduktan sonra yapılan ısıl işlemlerde yaş kiraz yaprağı için sıcaklık arttıkça verim artarken yaş kayısı yaprağında 1000 °C sıcaklıkta artma ve 1100 °C sıcaklıkta tekrar düşme mevcuttur. Yaş meşe yaprağında durum yaş kayısı yaprağı ile benzerdir. Kuru kiraz ve kayısı yapraklarının ısıl işleminde 1000 °C sıcaklıkta en yüksek sert karbon verimi söz konusu iken kuru meşe yaprağında sıcaklık arttıkça azalma söz konusudur.

Bu durum yaprakların kimyasal bileşimi ile ilişkili olup kiraz ve kayısı yapraklarının benzer kimyasal bileşimde olduğu ancak meşe yaprağının gallik asit içermesi ve yüksek sıcaklıkta gallik asidin daha fazla fonksiyonel grup içermesi sonucu sert karbon verimi sıcaklık artışın ile düşük çıkmış olabilir. Ayrıca yaş ve kendi doğasında kuruyan yaprakların kimyasal yapılarının farklı bileşenlere dönüşmüş olması da etkili olmaktadır.

Kül değerleri her örneğin farklı olup hem yaş hem de kuru yapraklar içerisinde en fazla kayısı yaprağında elde edilmiştir. En düşük kül içeriği % 4,97 ile kuru kiraz yaprağında elde edilmiştir. Meşe için değerler birbirine yakın değerlerdedir. Kayısının yoğun potasyum ihtiyacı ve yapraktaki magnezyum külün yüksek çıkmasına neden olurken meşe yaprağı diğer

iki yaprağa nazaran daha yoğun ve sert bir yapıya sahiptir. Doğal ortamda yetiştiği için bu değer beklenen bir sonuçtur.

Meşe, kayısı, kiraz yaprakların ham numunelerinin 900,1000 ve 1100 °C deki yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla, karakterizasyon işlemi sonrasında elde edilen numunelerin SEM analizi yapılmış olup, analiz sonuçları Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2:** Meşe, kayısı, kiraz yaprakların ait sert karbon element analizleri.

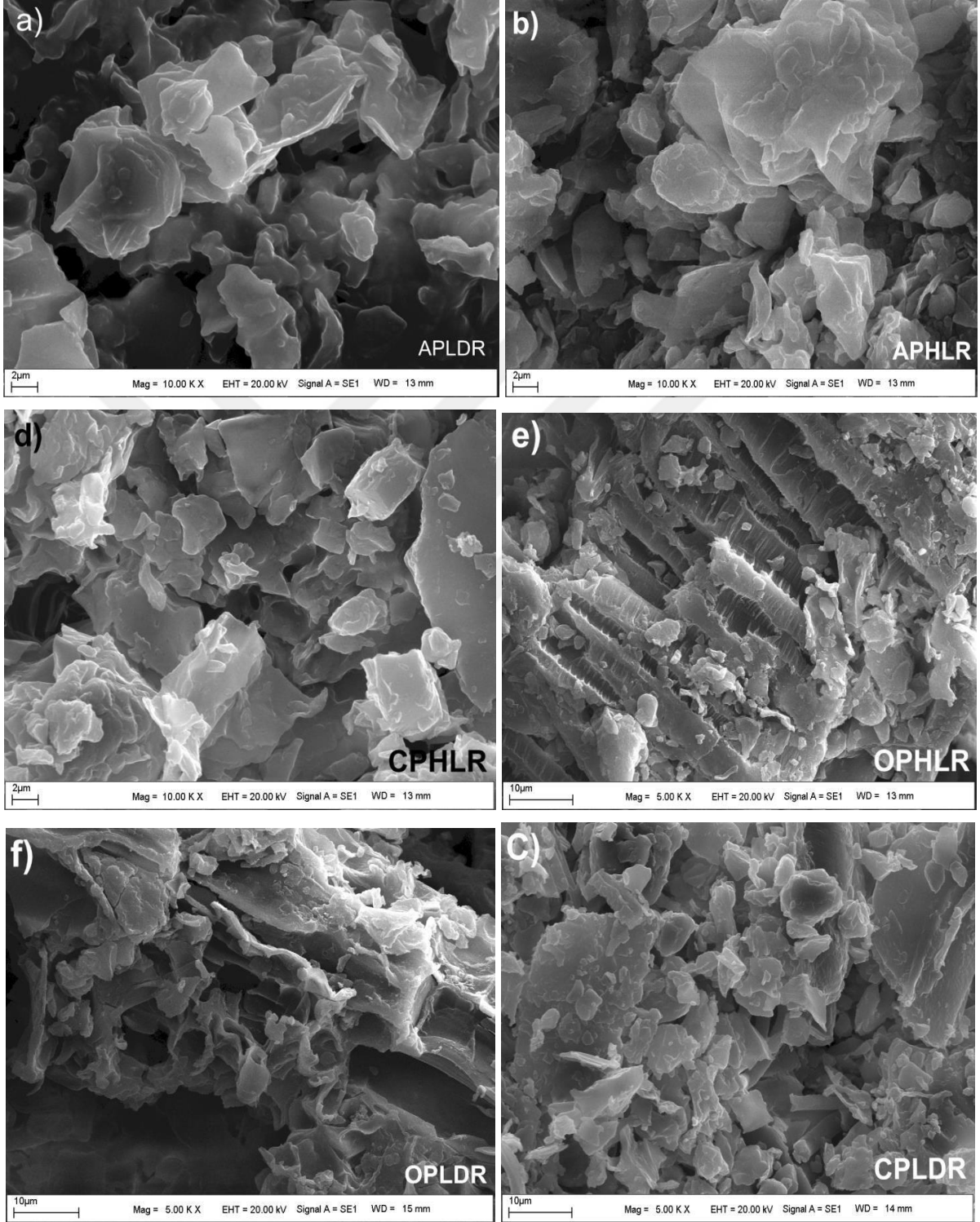
Numune Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*
Kuru kiraz	44.60	6.670	0.947	0.081	47,702
Yaş kiraz	42.24	6.581	1.832	0.107	49,240
Kuru meşe	45.36	6.334	1.171	0.099	47,036
Yaş meşe	45.66	6.262	1.812	0.109	46,157
Kuru kayısı	44.61	6.103	0.949	0.104	48,234
Yaş kayısı	43.18	6.346	1.477	0.092	48,905
Kuru meşe 1100	49.32	0.575	0.312	0.287	49,506
Yaş meşe 1100	61.22	0.607	0.709	0.216	37,284
Kuru kayısı 1100	54.82	0.409	0.155	0.761	43,855
Yaş kayısı 1100	51.90	0.402	0.073	1.787	45,838
Kuru kiraz 1100	51.79	0.872	0.355	0.222	46,761
Yaş kiraz 1100	46.95	0.788	0.233	0.456	51,573
Kuru meşe 900	56.91	1.015	0.757	0.494	40,824
Yaş meşe 900	56.50	0.788	0.736	-	41,976
Kuru kayısı 900	45.85	0.976	0.190	1.702	51,282
Yaş kayısı 900	45.59	1.072	0.388	-	53,000
Kuru kiraz 900	51.51	0.857	0.298	0.281	47,054
Yaş kiraz 900	42.83	0.812	0.584	-	55,774
Kuru meşe 1000	56.17	0.668	0.526	0.230	42,406
Yaş meşe 1000	56.05	0.607	0.614	0.441	42,288
Kuru kayısı 1000	47.32	0.489	0.158	0.292	51,741
Yaş kayısı 1000	50.92	0.973	0.601	0.444	47,062
Kuru kiraz 1000	49.48	1.241	0.928	-	48,351
Yaş kiraz 1000	39.06	0.787	0.174	0.252	59,727

\* : Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 incelendiğinde ham kuru yaprakların yaş yapraklara göre daha az karbon içerdiği görülmektedir. Hidrojen değerleri birbirlerine yakın değerlerde olup azot değerleri kuru yaprak örneklerinde yaş olanlara nazaran daha düşük değerlerdedir. Kükürt değerleri de birbirlerine yakın değerlerdedir. CHNS ve Oksijen değerlerinde ki bu değişimler yaş ve kuru formda yapraktaki kimyasal bileşimlerin büyük oranda farklı olduğu ve ağaç üzerinde kuruma

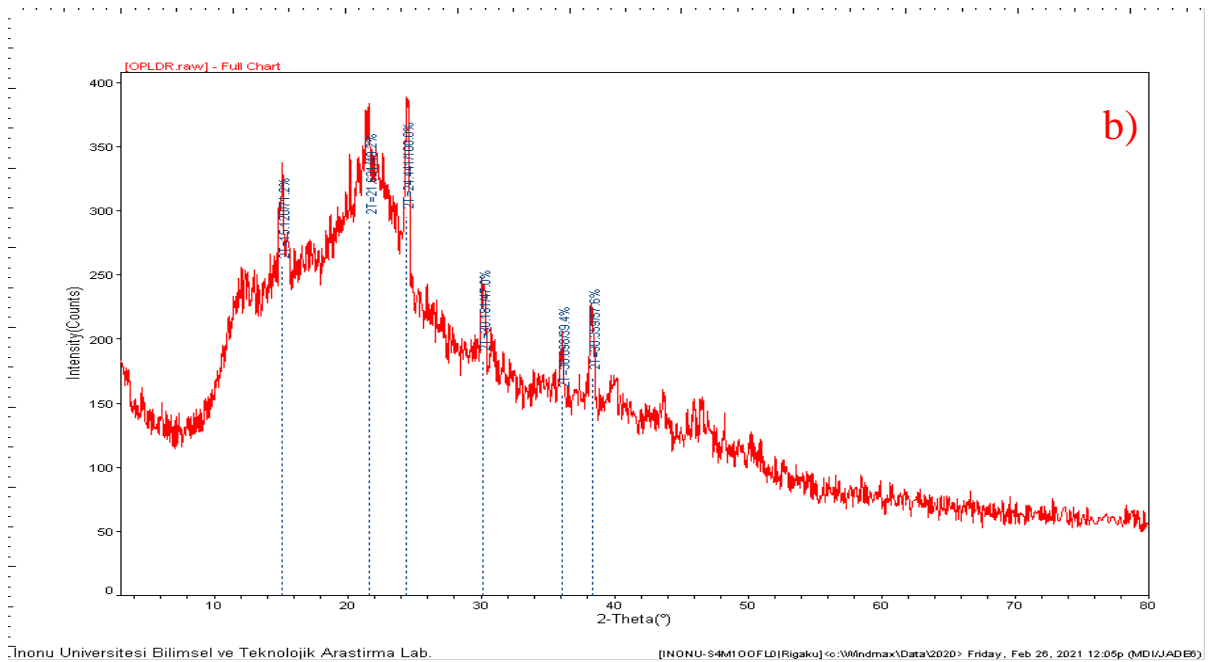
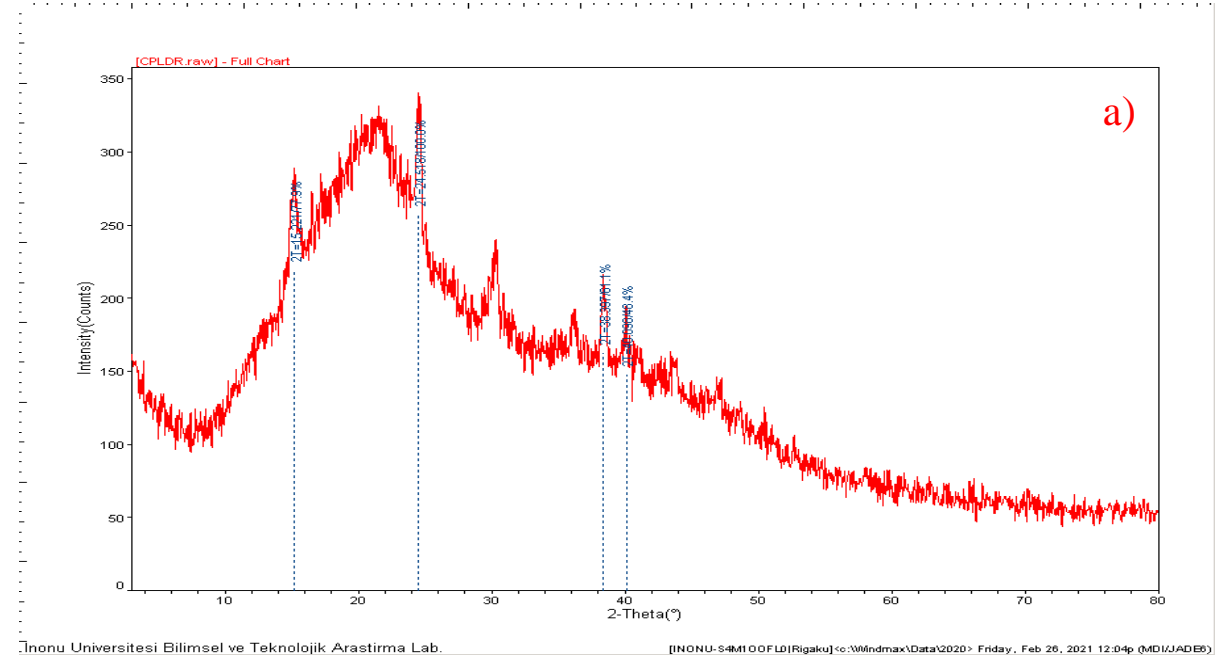
esnasında kimyasal yapının değişmesi ile açıklanabilir. Yani yapraklar sonbahar mevsiminde canlı yaşamını durdurduklarında büyük oranda renk değiştirmektedirler. Bu değişimim temel sebebinin yaprağın kimyasal yapısının değişmesi olduğu bilinmektedir. Bu değişimde yapraktaki kimyasal bileşiklerin büyük oranda şeker bileşiklerine dönüştüğü bilimsel bir gerçektir. Hard karbon eldesin de sıcaklık arttıkça genel olarak karbon oranı artmakta olup hidrojen azot ve kükürt değerlerinde düşme görölmektedir. En büyük düşüş hidrojen değerlerinde olup bu durum beklenen bir sonuçtur. Nitekim ısıtılma sıcaklık arttıkça karbon zinciri üzerinde öncelikler süstitüye grupların yapıdan uzaklaştığı bilinmektedir. Azot ve özellikle kükürt değerleri artış göstermekte olup bu elementlerin ana zincirde olması ile açıklanabilir.

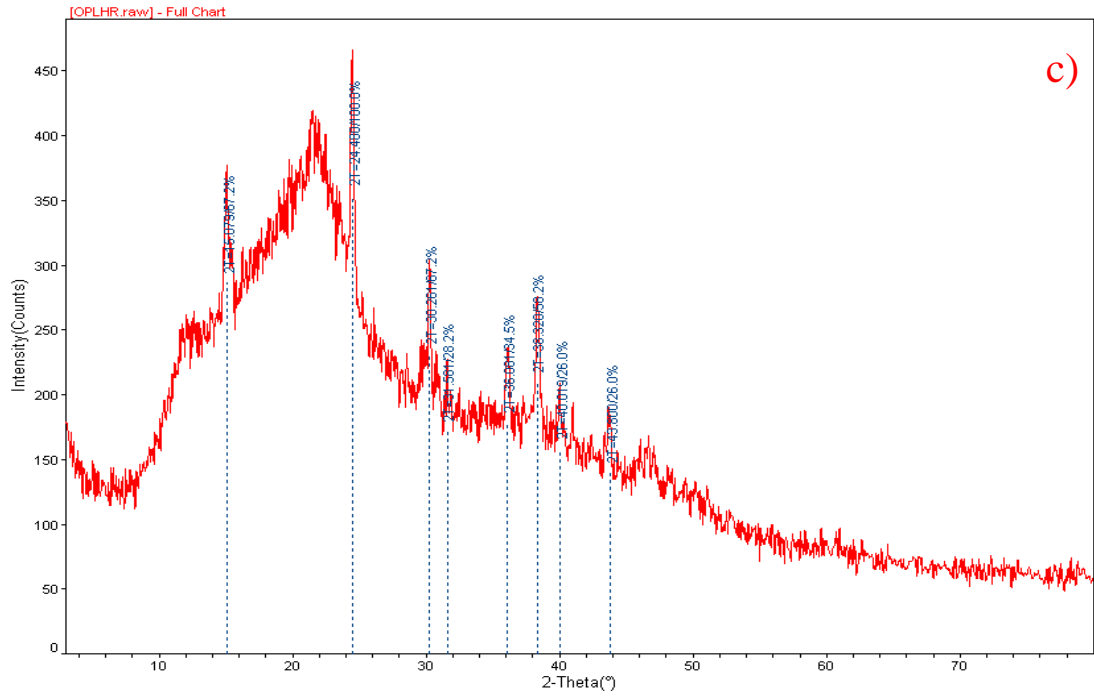
#### 4.1.1 Yaş ve kuru ham yaprak örneklerinin karakterizasyon sonuçları



**Şekil 4.1:** a) APLDR b) APHLR c) CPLDR, d) CPHLR e) POHLR f) OPLDR Ham örneklerinin karakterizasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri

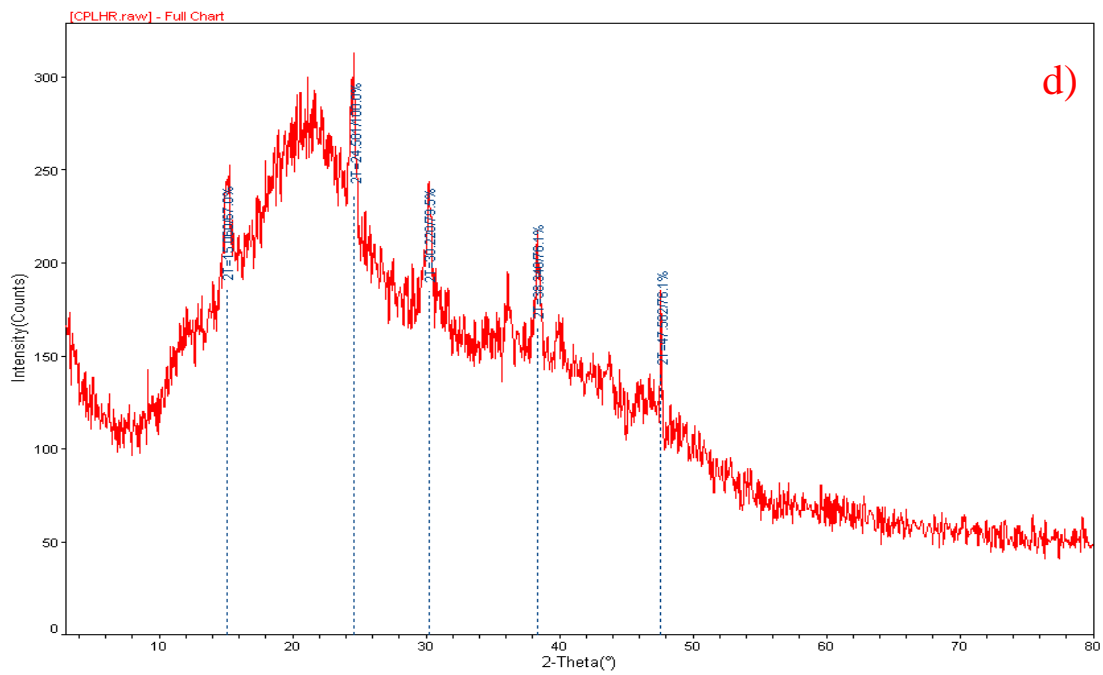
Şekil 4.1 incelendiğinde hem yaş hem de kuru yaprakların benzer yüzey morfolojisi gösterdiği görülmektedir. Kayısı yapraklarının grafen benzeri birimler içerdiği açıkça görülmekte olup benzer durum kiraz yaprakları için de söz konusudur. Meşe yaprağı diğerlerinden farklı olup tylakoid membran yapısal birimler açıkça görülmektedir.





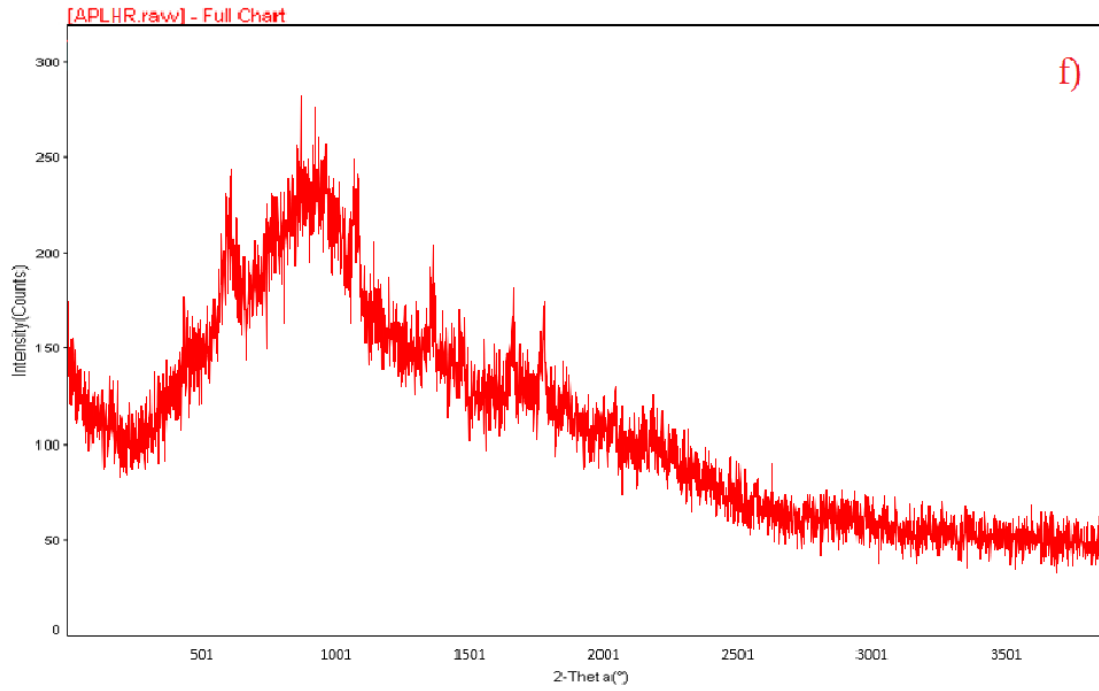
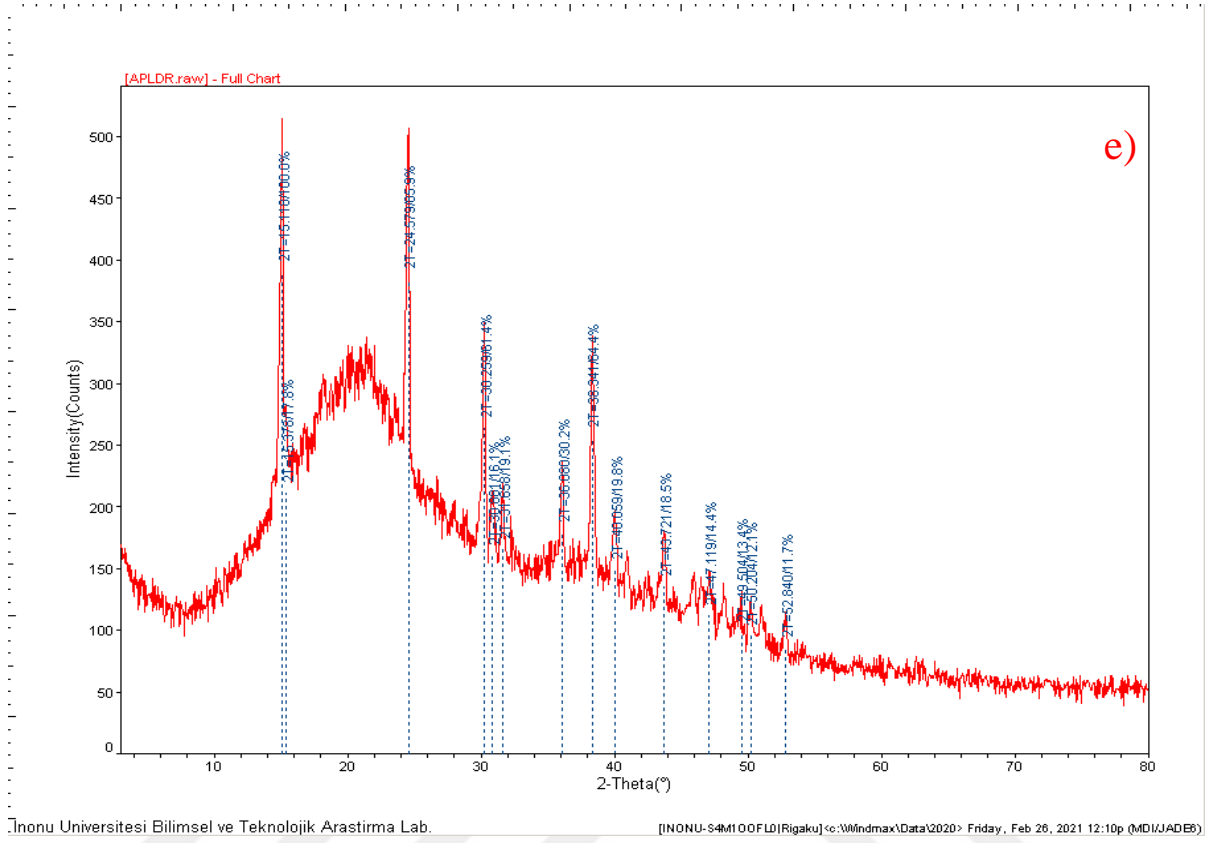
Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

[INONU-S4M100FLD]Rigaku <c:\Windmax\Data\2020> Friday, Feb 26, 2021 12:05p (MDI\JADE6)



Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

[INONU-S4M100FLD]Rigaku <c:\Windmax\Data\2020> Friday, Feb 26, 2021 12:07p (MDI\JADE6)



Şekil 4.2: Yaş ve kuru Ham yaprak örneklerinin XRD spektrumları. a) CPLDR b) OPLDR c) OPLHR d) CPHLR e) APLDR f) APLHR

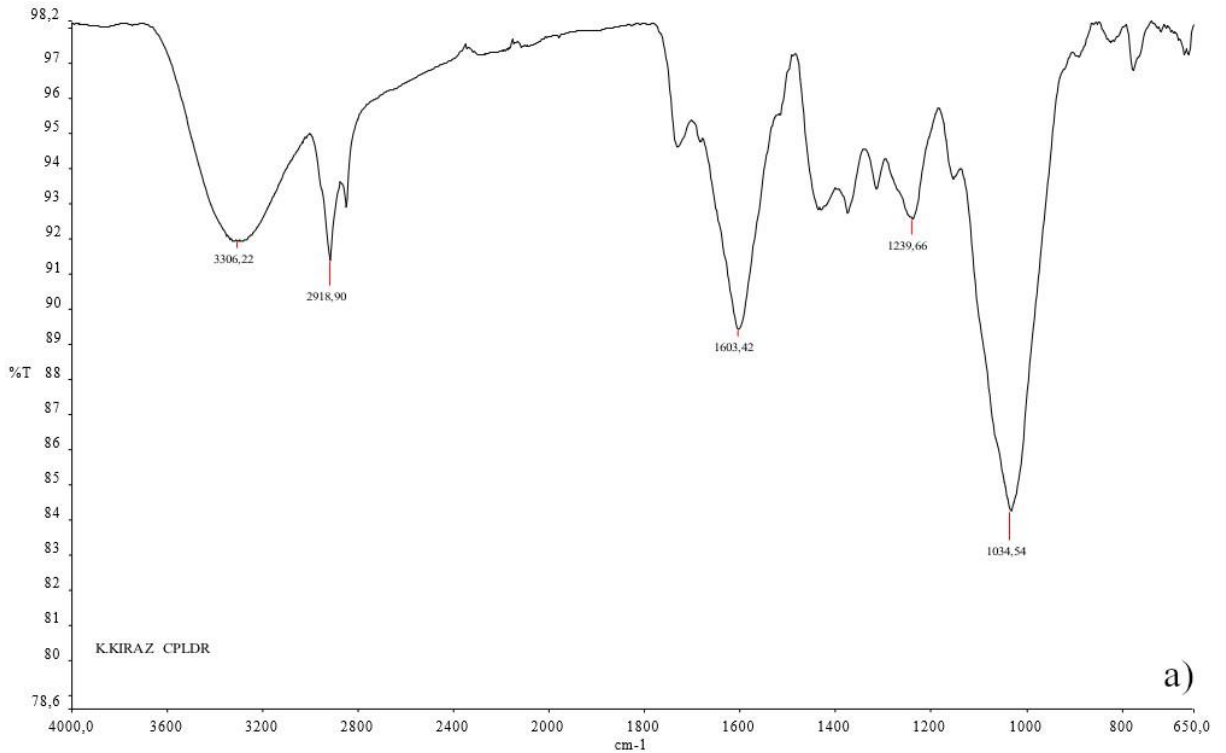


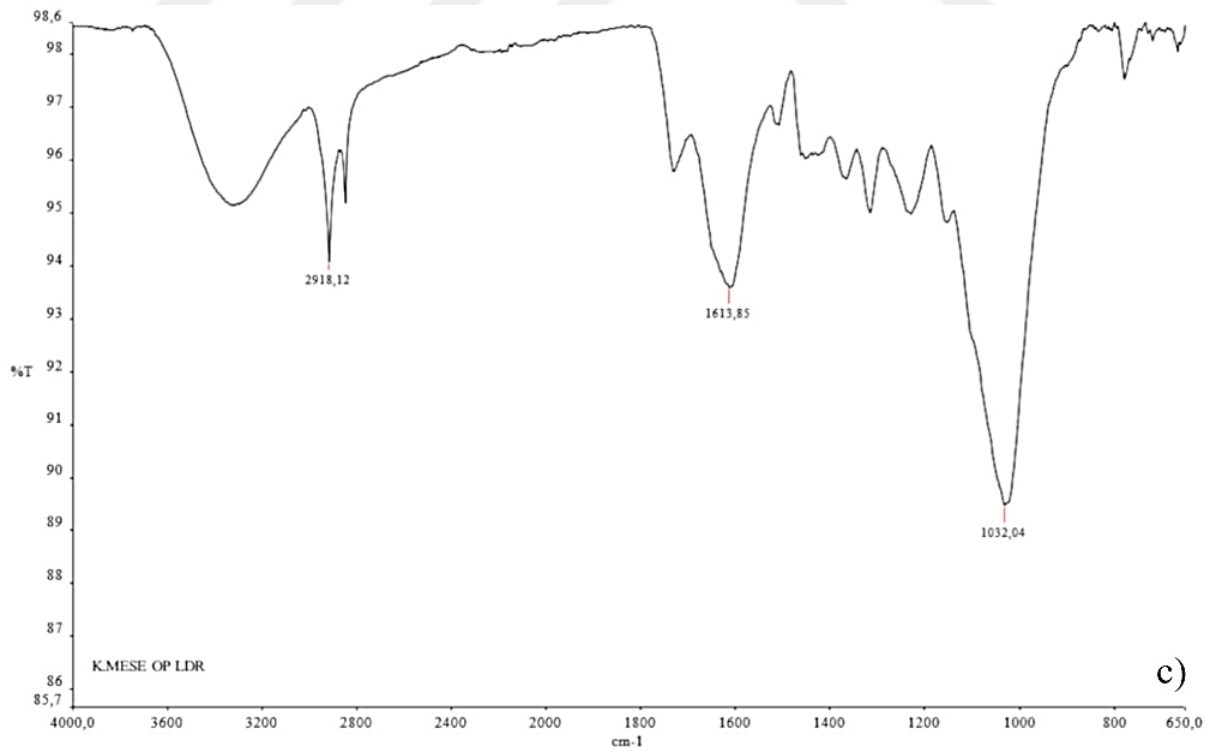
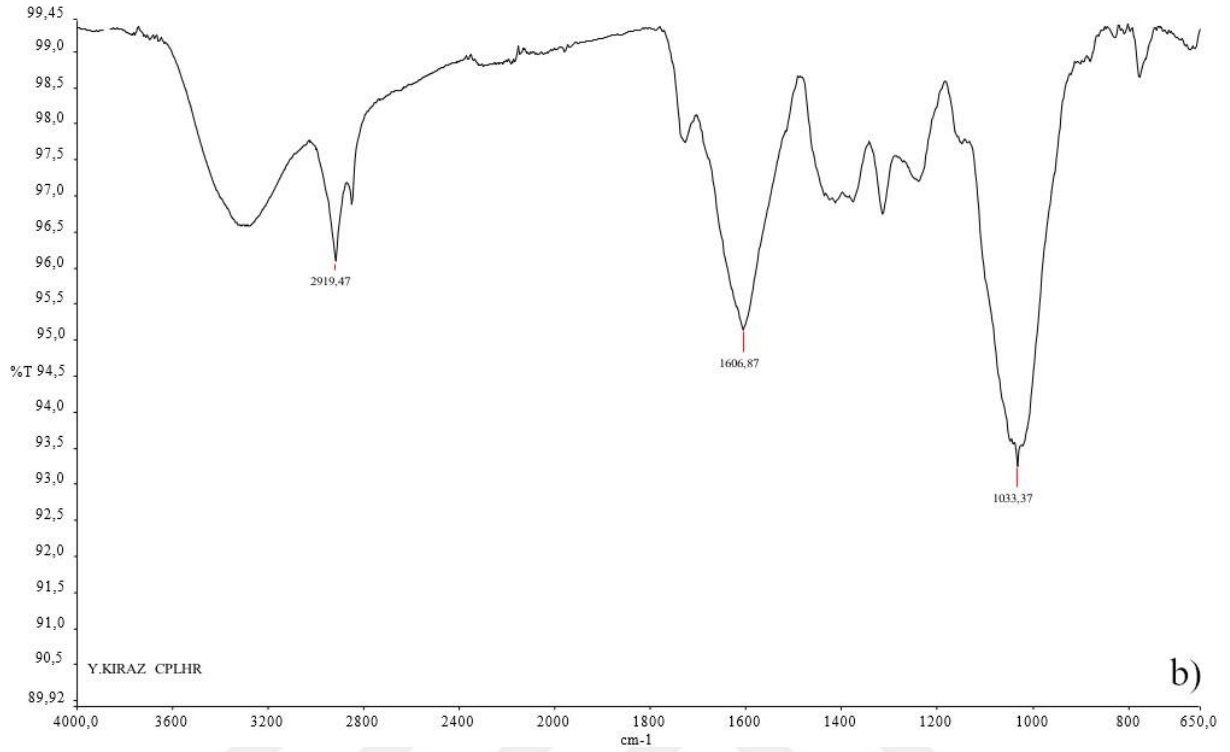
Şekil 4.2 incelendiğinde kayısı, kiraz ve meşe yapraklarının hem yaş hem de kuru örneklerinin benzer XRD spektrumu verdiği görülmektedir. Meşe yapraklarının 12, 23 ve 30-50 2 theta bölgelerinde amorf birimlere sahip olduğu görülmektedir. Diğer kristalin birimler kül bileşenlerine ait inorganik birimler yanında organik birimlere de aittir. Özellikle meşe yaprağından kalsiyum, magnezyum, potasyum, fosfor ve mangan gibi inorganik bileşenlerin olması XRD spektrumundaki kristalin birimlerin varlığını açıklamaktadır.

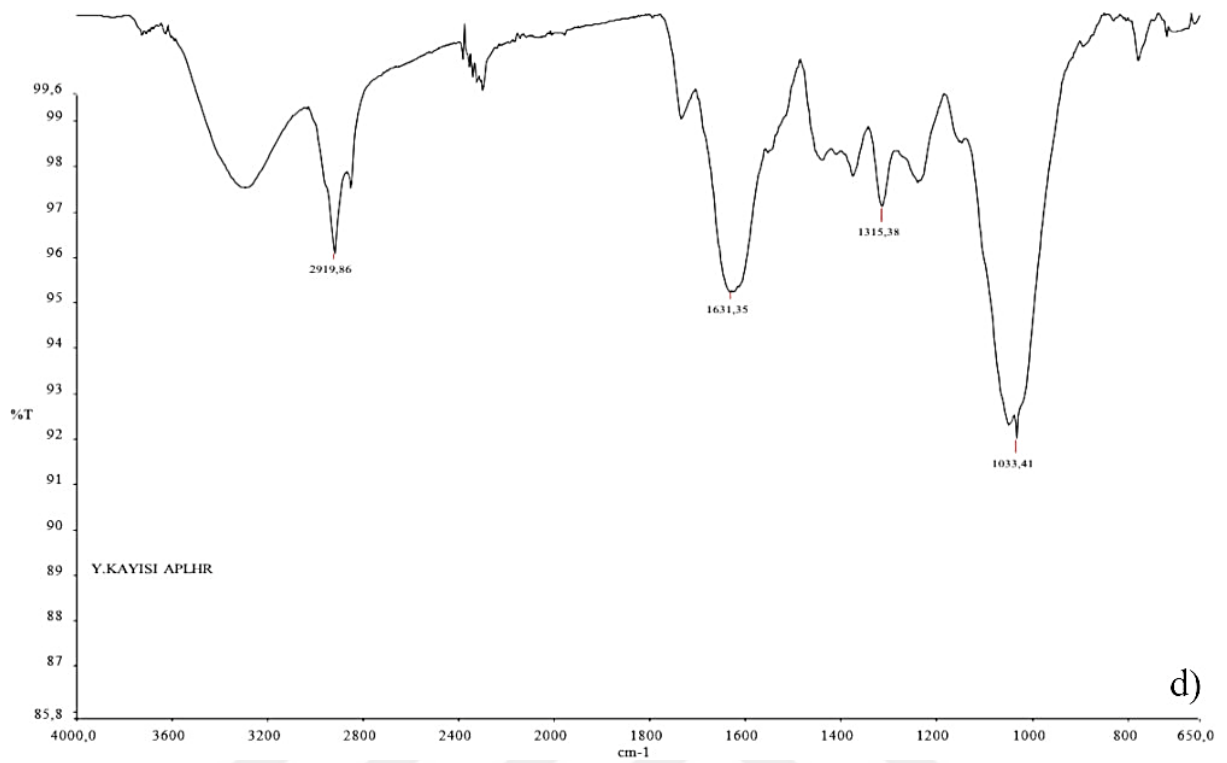
Kiraz yaprakları da meşe yaprağı ile benzer XRD spektrumuna sahip olup pik şiddetleri kiraz yapraklarında daha düşüktür. Bu durum meşe yaprağının kiraz ve kayısıya göre daha yoğun bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir.

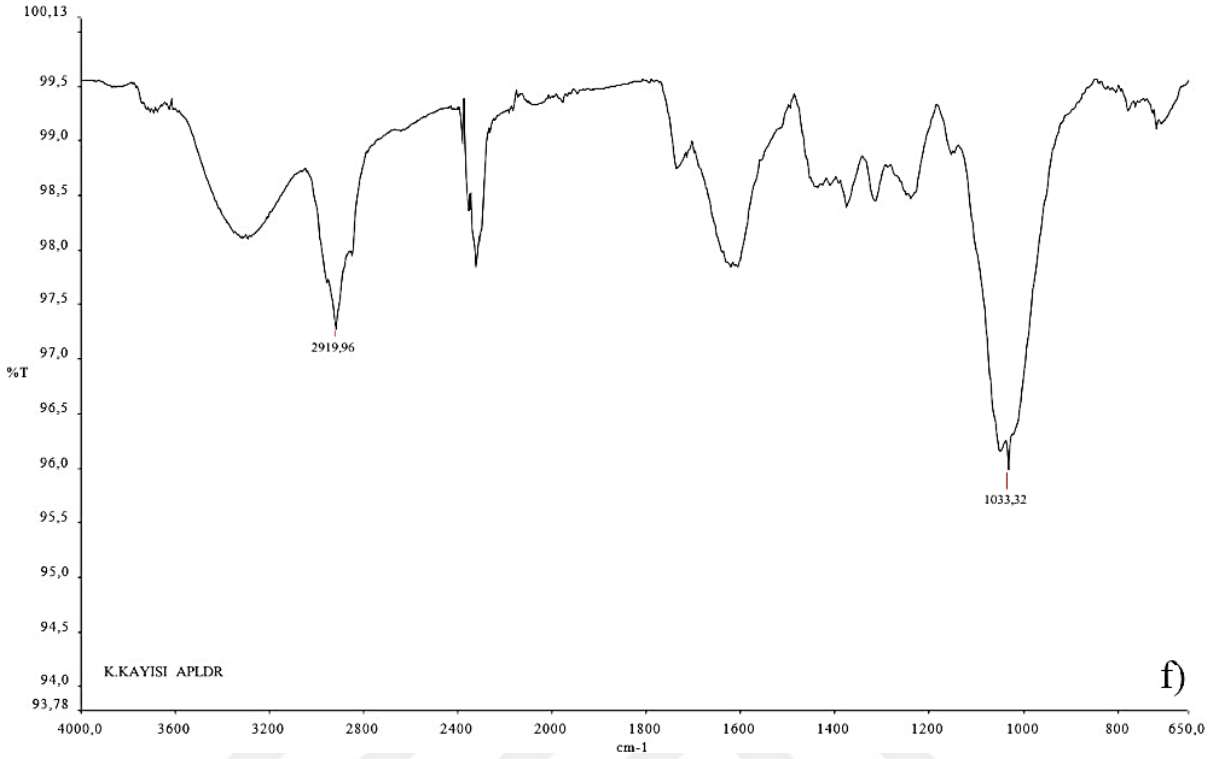
Kayısı yaprakları için XRD spektrumu diğer iki yaprağa benzer olmakla beraber pik şiddetleri diğer ikisine göre daha fazladır. Bu durum yapısal birimlerin daha büyük ve inorganik bileşenlerin daha fazla olması ile açıklanabilir. Nitekim kül içeriği kayısı yapraklarında diğerlerine göre daha fazla elde edilmiştir.

Meşe, kayısı, kiraz yaprakların ham örneklerin yapısında var olan fonksiyonel grupları tespit etmek amacıyla Şekil 4.3' te gösterildiği gibi FTIR analizleri yapılmış olup grafikte oluşan pikler yorumlanmıştır.





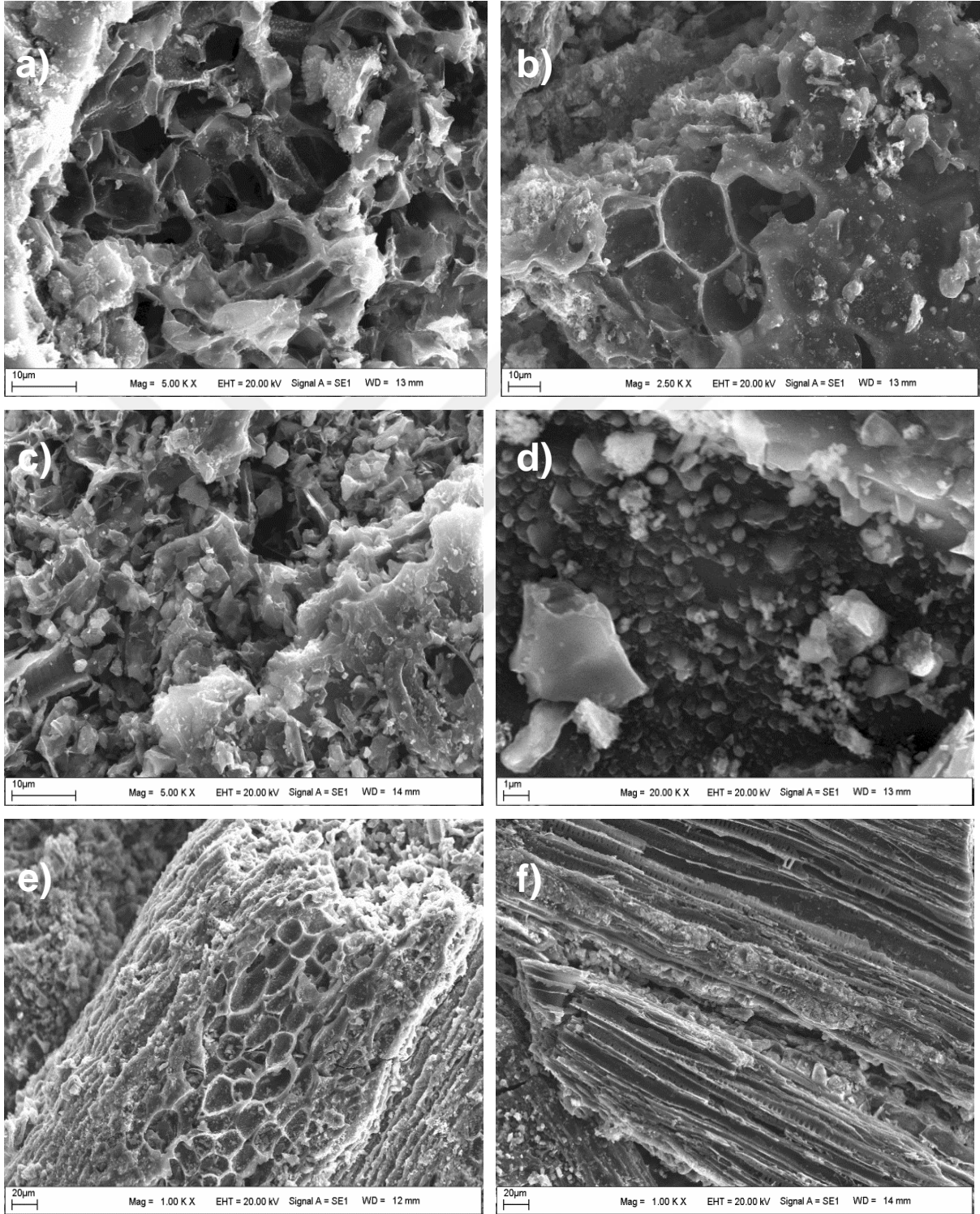




**Şekil 4.3:** a) CPLDR b) CPHLR c) OPLHR d) APHLR e) OPLHR f) APLHR ham örneklerinin karakterizasyon işlemi sonrası FTIR grafikleri

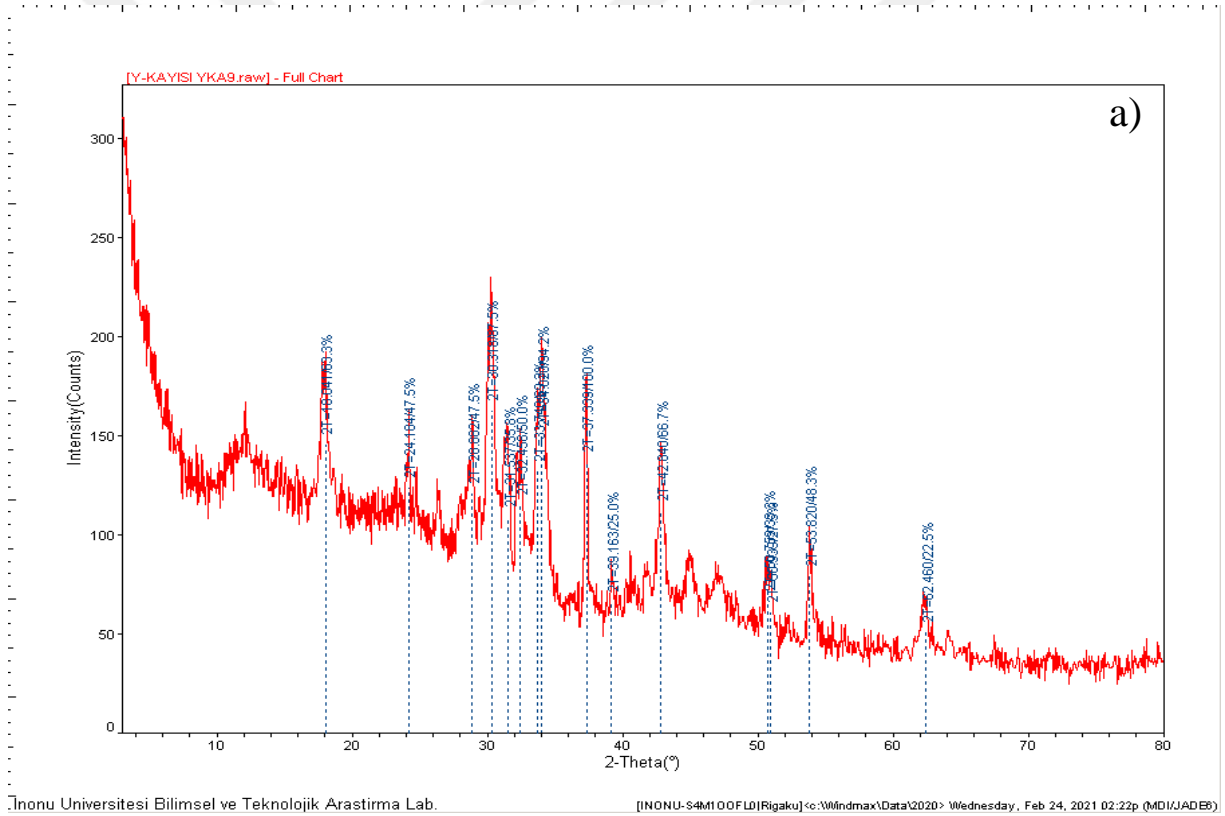
Şekil 4.3 incelendiğinde tüm yaprak örneklerinin FTIR spektrumları benzerlik göstermektedir. Tüm örneklerde gözlenen  $3296\text{ cm}^{-1}$  pik minimumuna sahip geniş bant  $\text{-OH}$  titreşimine aittir. Tüm örneklerde hemen hemen aynı şiddette gözlenen  $2918$  ve  $2854\text{ cm}^{-1}$  piki asimetrik ve simetrik alifatik C-H gerilimine aittir.  $1033\text{ cm}^{-1}$  pik minimumuna ait geniş ve keskin pik organik yapılardaki C-O, C-O-C ve inorganik yapılarda M-O ve M-O-M yapılarına ait gerilme pikidir.  $1640\text{ cm}^{-1}$  piki C=C gerilme pikidir.  $1430\text{ cm}^{-1}$  piki M-O-C şelat bağlı yapılara ait gerilme pikidir.

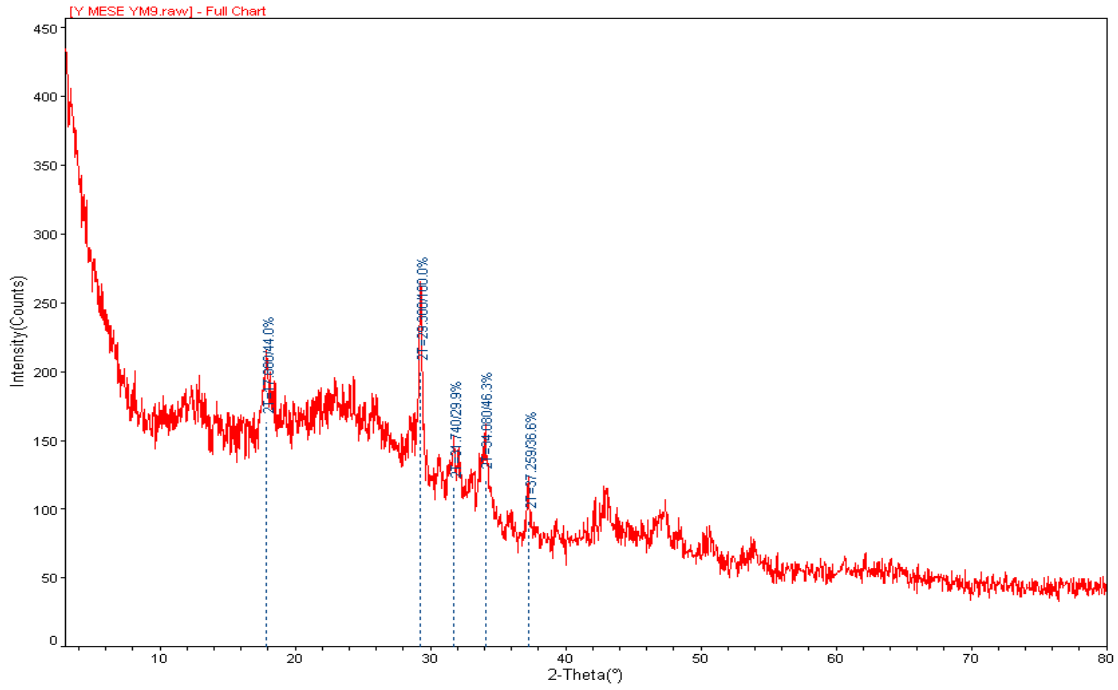
#### 4.1.2 900 °C'de elde edilen sert karbon örneklerinin karakterizasyon sonuçları



Şekil 4.4: 900 °C'de Karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait SEM görüntüleri; a) KK9 b)KKA9 c) KM9 d) YK9 e)YKA9 f)YM9

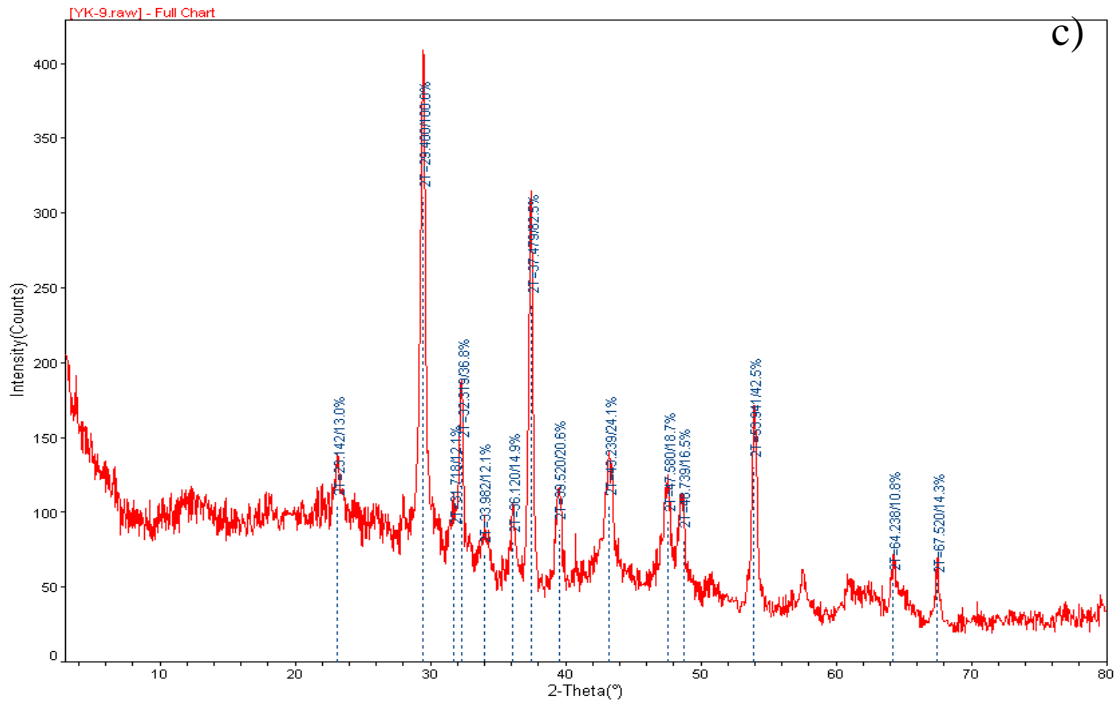
Şekil 4.4 incelendiğinde 900 °C sıcaklıkta tüm yaprak örneklerinin farklı yapısal birimlere dönüştüğü görülmektedir. Kuru kiraz yaprağının ısıtılma sonucu bal peteği benzeri gözenekli bir yapıya sahip olduğu, kuru kayısı yaprağının da benzer bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Kuru meşe yaprağının düzenli olmayan gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Yaş yapraklar içerisinde sadece kayısı pal peteği bir yapıya dönüşürken kiraz yaprağı ve meşe yaprağının farklı yapısal birimlere dönüştüğü görülmektedir. Yaş alınıp kurutulma ile ağacı üzerinde kuruduktan sonra alınan örneklerin yapısal birimlerin farklı olması ağacın mevsimsel olarak canlılığını durdurduğunda yani kış uykusuna yattığında yapraktaki kimyasal bileşenlerin farklı kimyasal bileşenlere dönüşmesi ile açıklanabilir.





Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

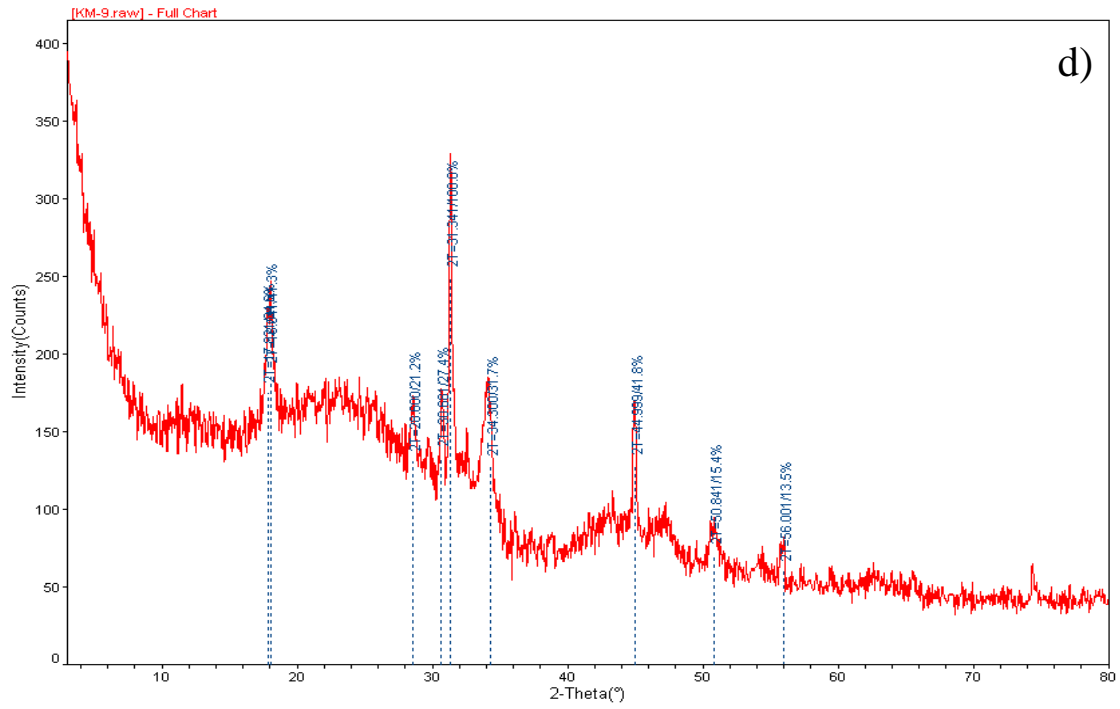
[INONU-S4M100FLD]Rigaku\c:\Windmax\Data\2020> Wednesday, Feb 24, 2021 02:22p (MDI\JADE6)



Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

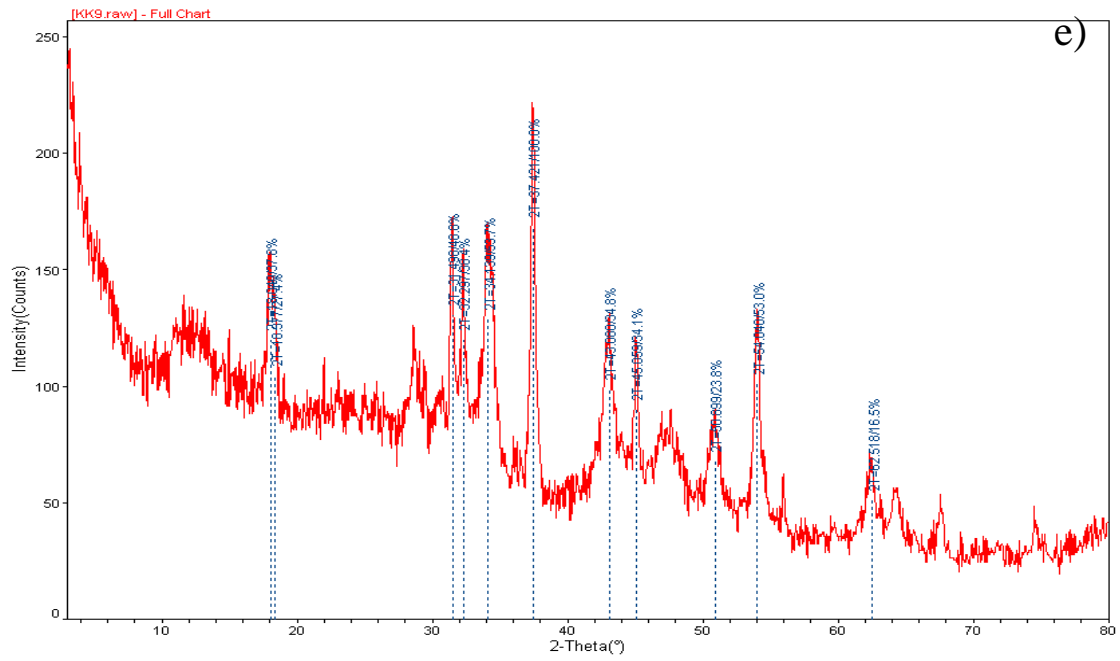
[INONU-S4M100FLD]Rigaku\c:\Windmax\Data\2020> Wednesday, Feb 24, 2021 02:24p (MDI\JADE6)

c)



Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

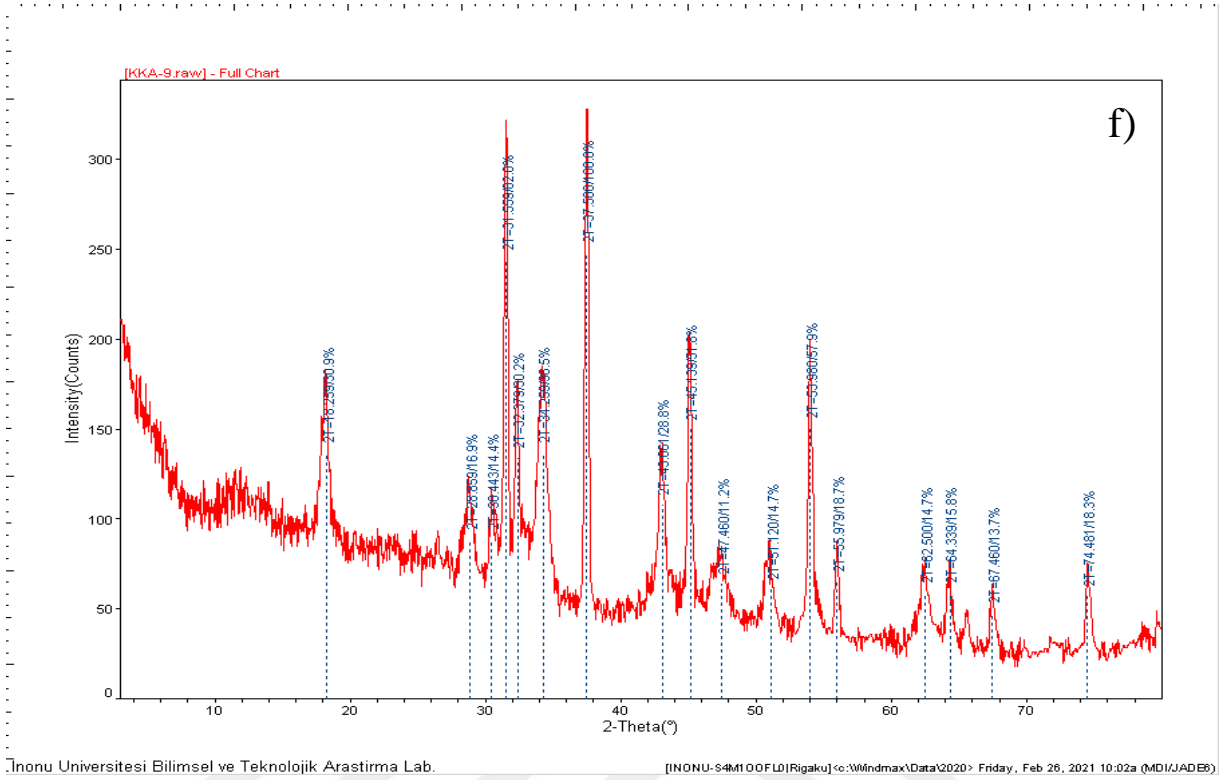
[INONU-S4M100FL01Rigaku] c:\Windmax\Data\2020> Wednesday, Feb 24, 2021 02:23p (MDI\JAD\B)



Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

[INONU-S4M100FL01Rigaku] c:\Windmax\Data\2020> Wednesday, Feb 24, 2021 02:25p (MDI\JAD\B)

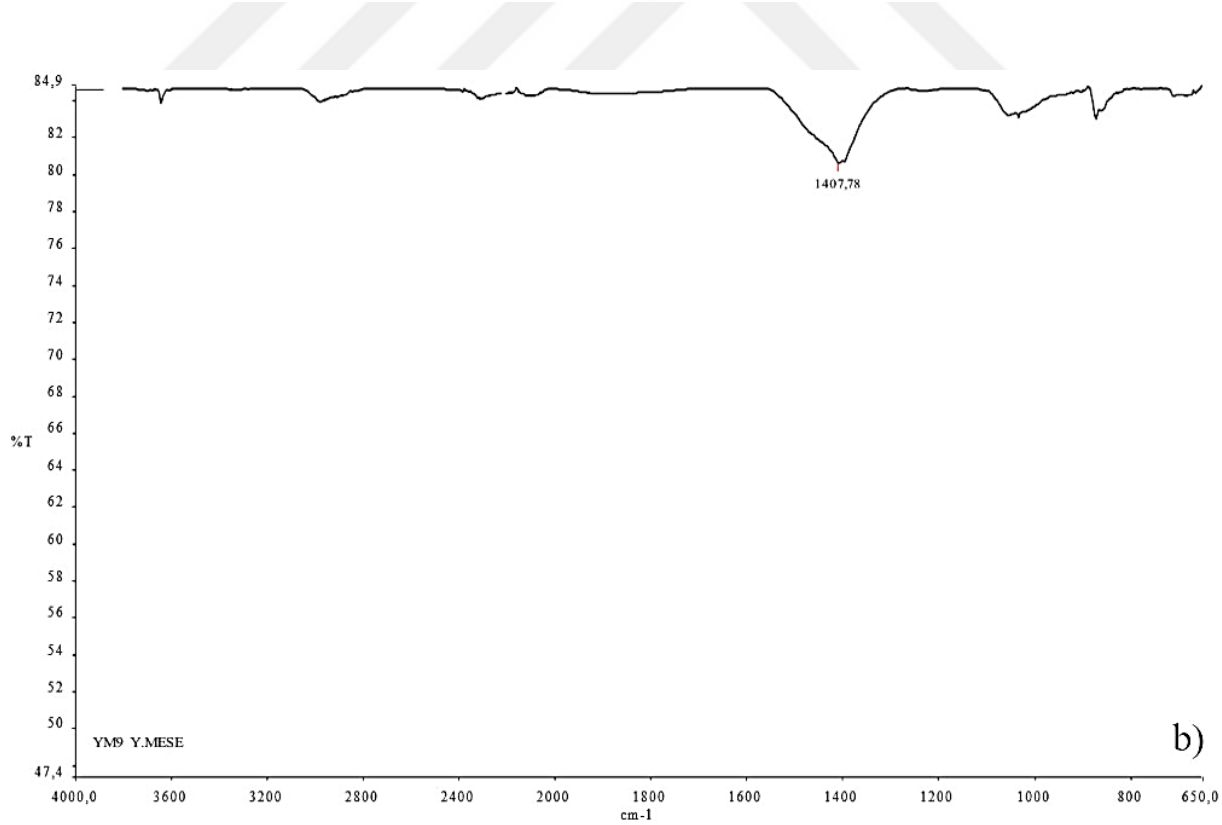


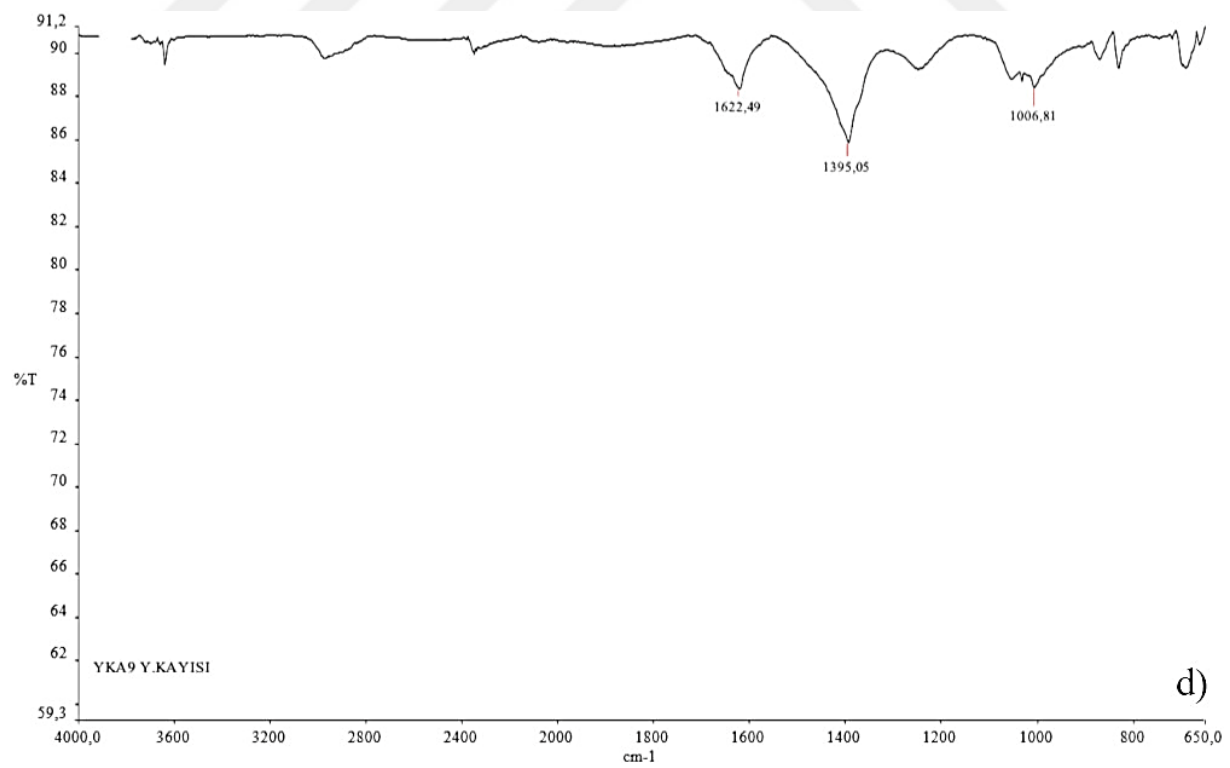
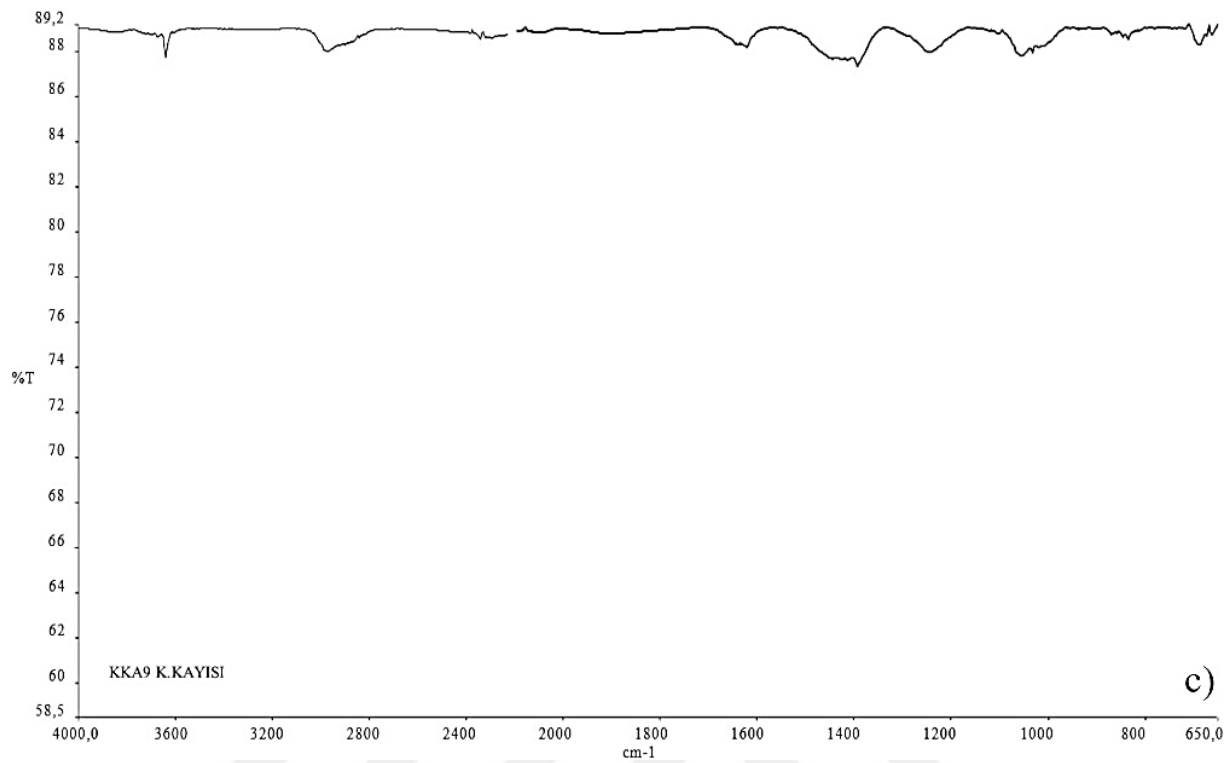


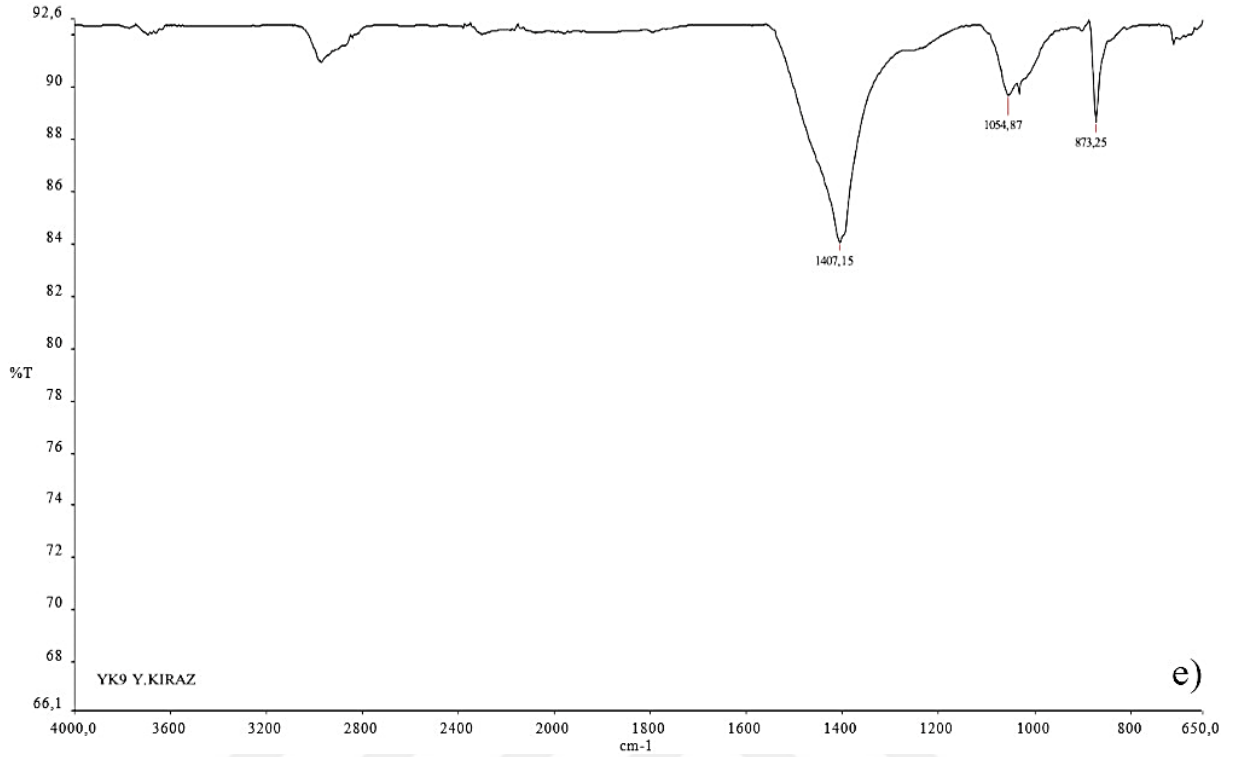
**Şekil 4.5:** 900 °C de karakterizasyon işlemi sonrası örnekler için XRD spektrumları; a) YKA9 b) YM9 c) KM9 d) YK9 e) KK9 f) KKA9

Şekil 4.5 incelendiğinde yaş kayısı yaprağının organik birimlerinin tamamen amorf yapıya dönüştüğü ve 12, 24, 30-36 ve 42-50 2 theta bölgelerinde farklı amorf birimlerin oluştuğu görülmektedir. Karbon içeren bileşenlerin bir kısmının yapıdan ayrılması ve inorganik bileşenlerin yapıda zenginleşmesi sonucu inorganik bileşenlere ait kristal yapılara ait pikler daha belirgin hale gelmiştir.

Yaş meşe yaprağının 900 °C sıcaklıkta sert karbonuna ait XRD spektrumunda yapı diğerlerine göre daha farklıdır. Kül değeri düşük olduğu için amorf birimler daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. 12, 20-30 ve 40-50 2 theta bölgelerinde amorf yapıların varlığı açıkça görülmektedir. Kuru meşe yaprağı içinde benzer bir durum söz konusudur.



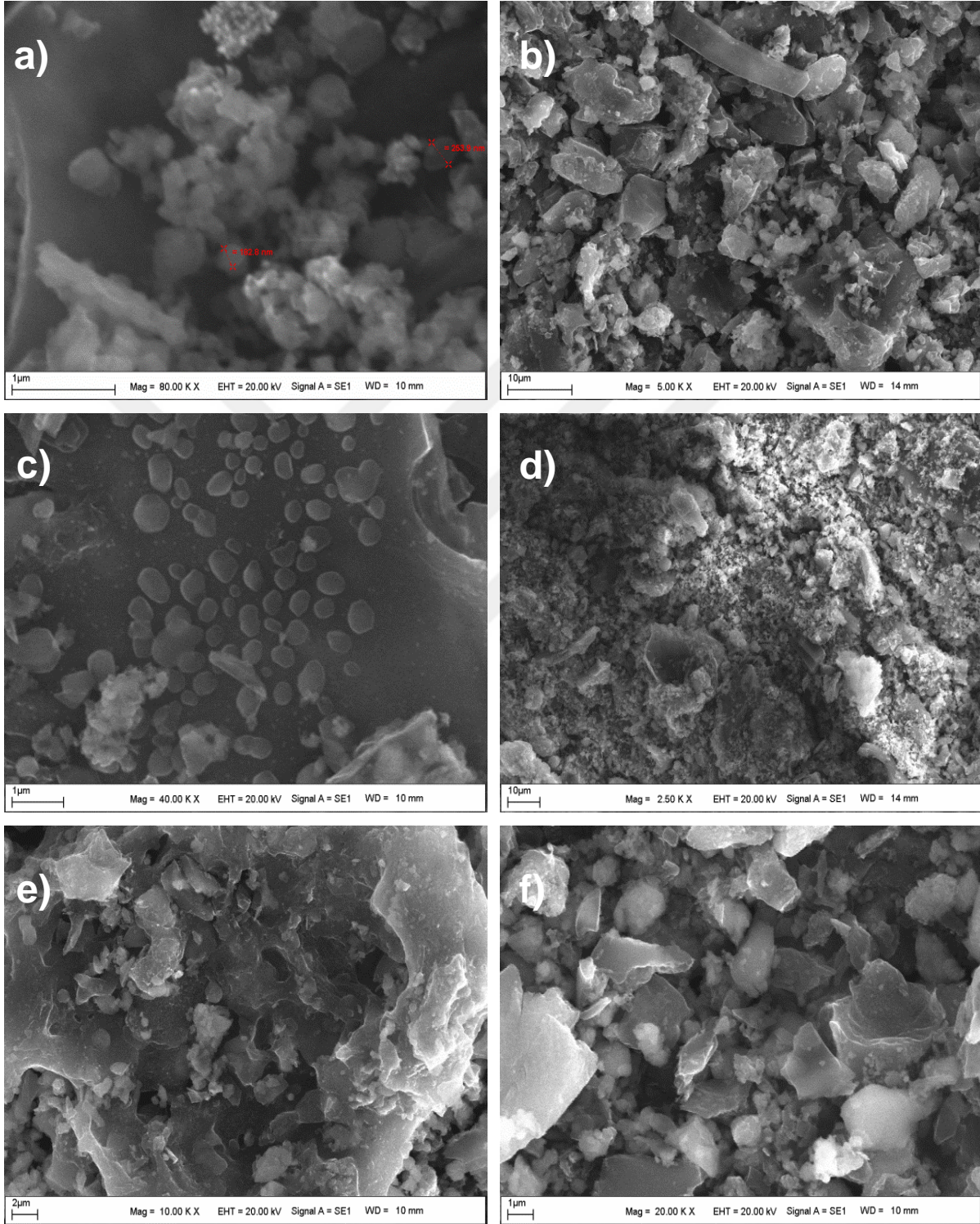




Şekil 4.6: a) KM9 b) YM9 c) KKA9 d) YKA9 e) YK9 f) KK9 ham örneklerinin karakterizasyon işlemi sonrası FTIR grafikleri

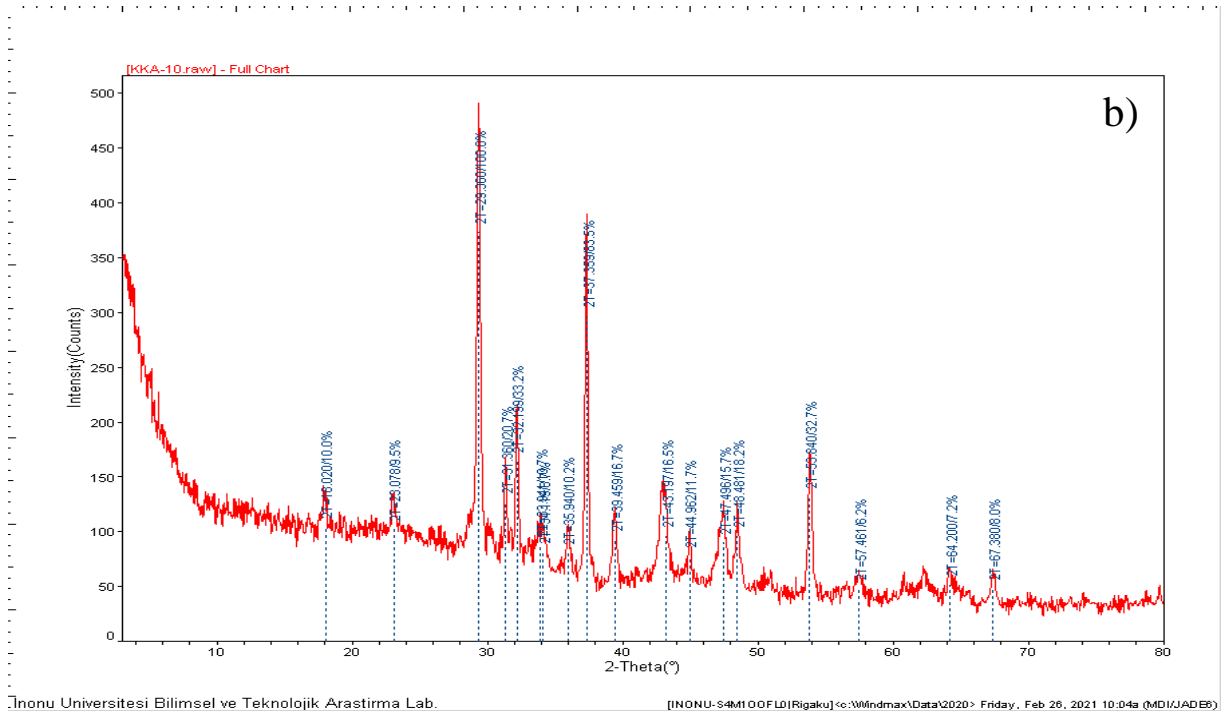
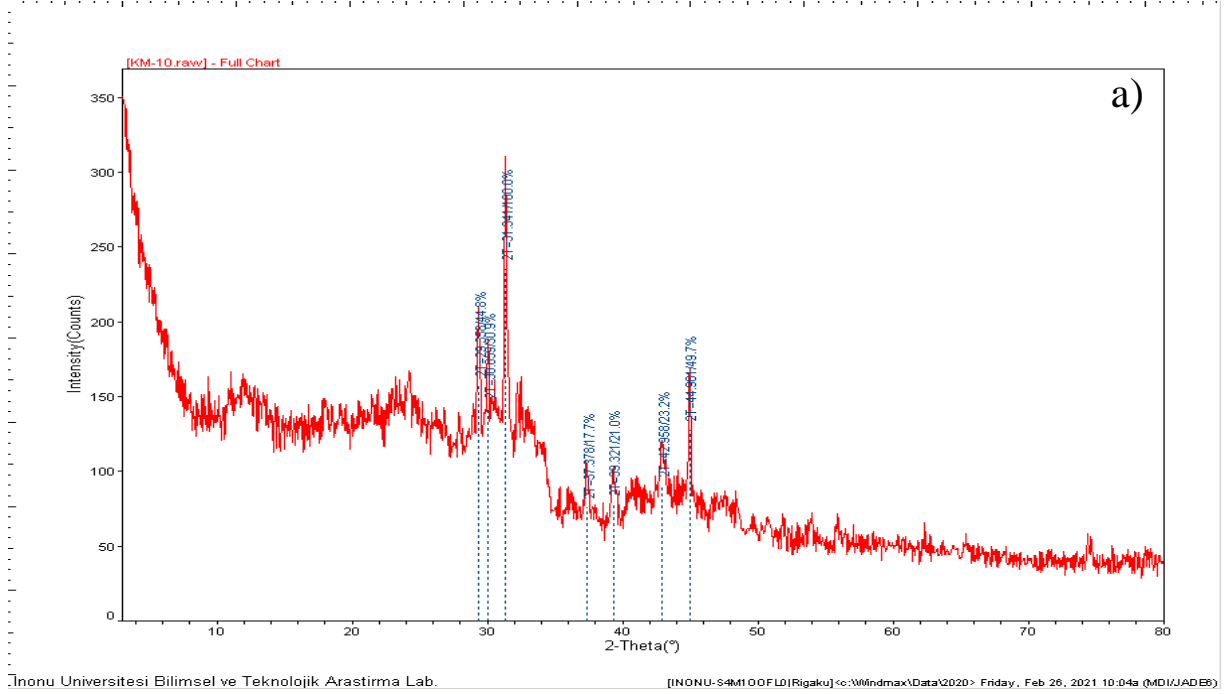
900 °C sıcaklıkta elde edilen sert karbon yapılara ait FTIR spektrumu incelendiğinde meşe yapraklarında fonksiyonel grupların büyük oranda yapıdan ayrıldığı özellikle selülozik yapılara ait –OH grupların tamamen organik yapıdan ayrıldığı görülmektedir. 1407 cm<sup>-1</sup> piki şelat bağlı -M-O-C- yani şelat yapılara ait olup klorofil yapının tamamen bozulmadığını göstermektedir. Alifatik CH gerilmesinin şiddeti de azalmış olup organik yapının grafit ve grafen yapıya dönüşmesi sonucunu desteklemektedir. Tüm yaprak örneklerinin özellikle kuru formlarının fonksiyonel gruplarının daha fazla yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Bu durum bitkinin yaşam döngüsünün durması sonucu yaprak kimyasallarının farklı kimyasallara dönüşümü sonucu yapısal düzenlenmenin yaş yaprağa göre farklı olması ile açıklanabilir. Yani bitkiler yaprağını döktüğünde yapraktaki kimyasal bileşikler farklı renklere dönüşmekte olup bunun sebebinin farklı şeker moleküllerine dönüşme ile açıklanmaktadır.

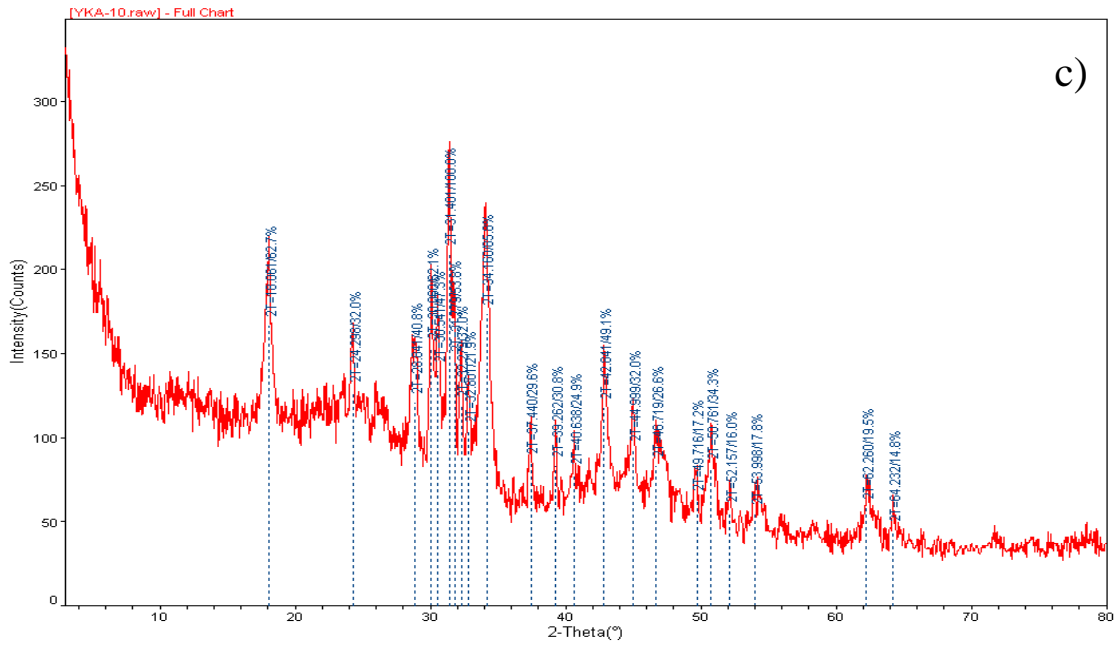
### 4.1.3 1000 °C'de elde edilen sert karbon örneklerinin karakterizasyon sonuçları



Şekil 4.7: 1000 °C'de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait SEM görüntüleri; a) KK10 b) KKA10 c) KM10 d) YK10 e) YKA10 f) YM10

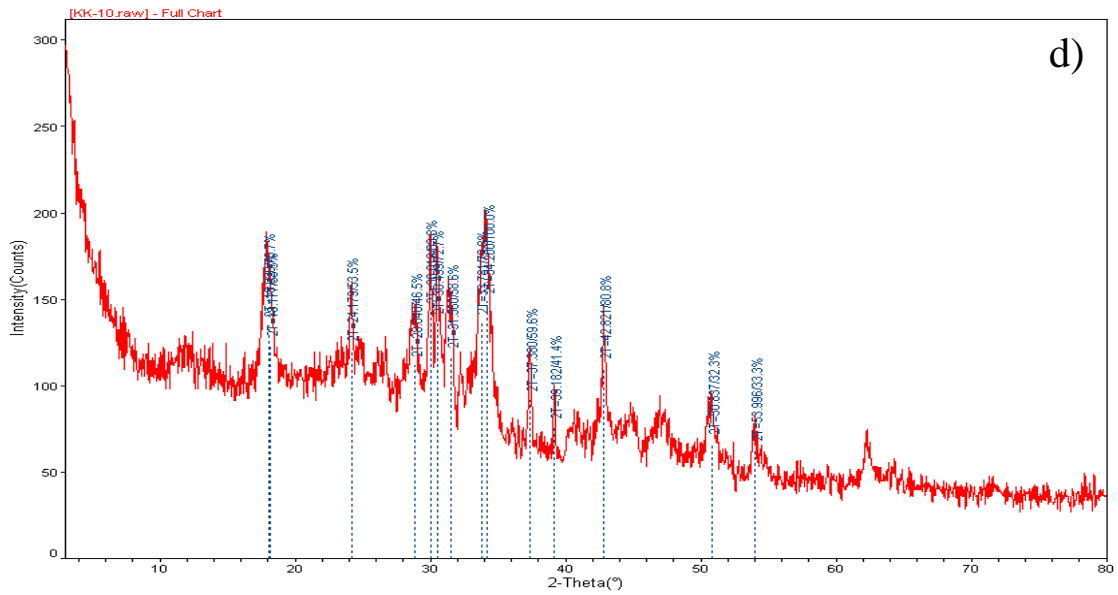
Şekil 4.7 incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta yaprak içerisindeki organik ve inorganik yapısal birimlerin birbirlerinden büyük oranda ayrıştıkları görülmektedir. Kuru meşe, yağ kayısı ve yağ meşe yapraklarında grafen birimler açıkça görülmektedir.





İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Lab.

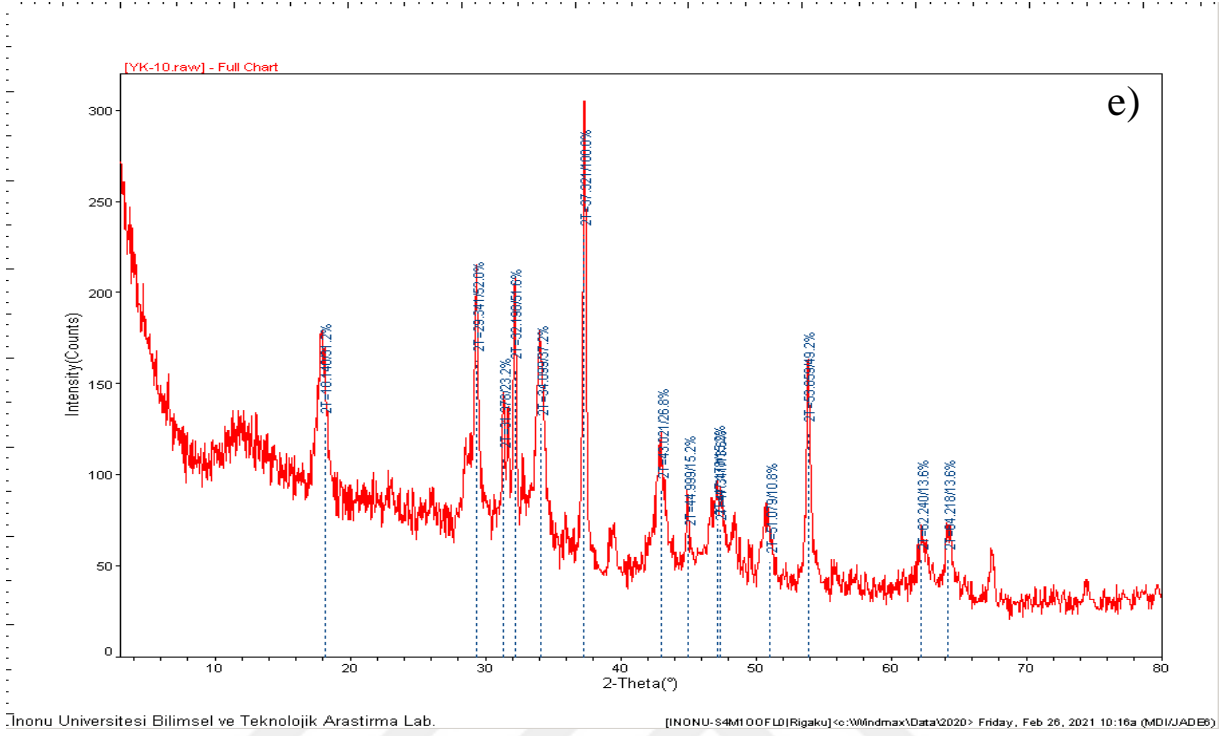
[INONU-S4M100FLD|Rigaku] ©:W\ndmax\Data\2020> Friday, Feb 26, 2021 10:05a (MDI\JADE6)



İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Lab.

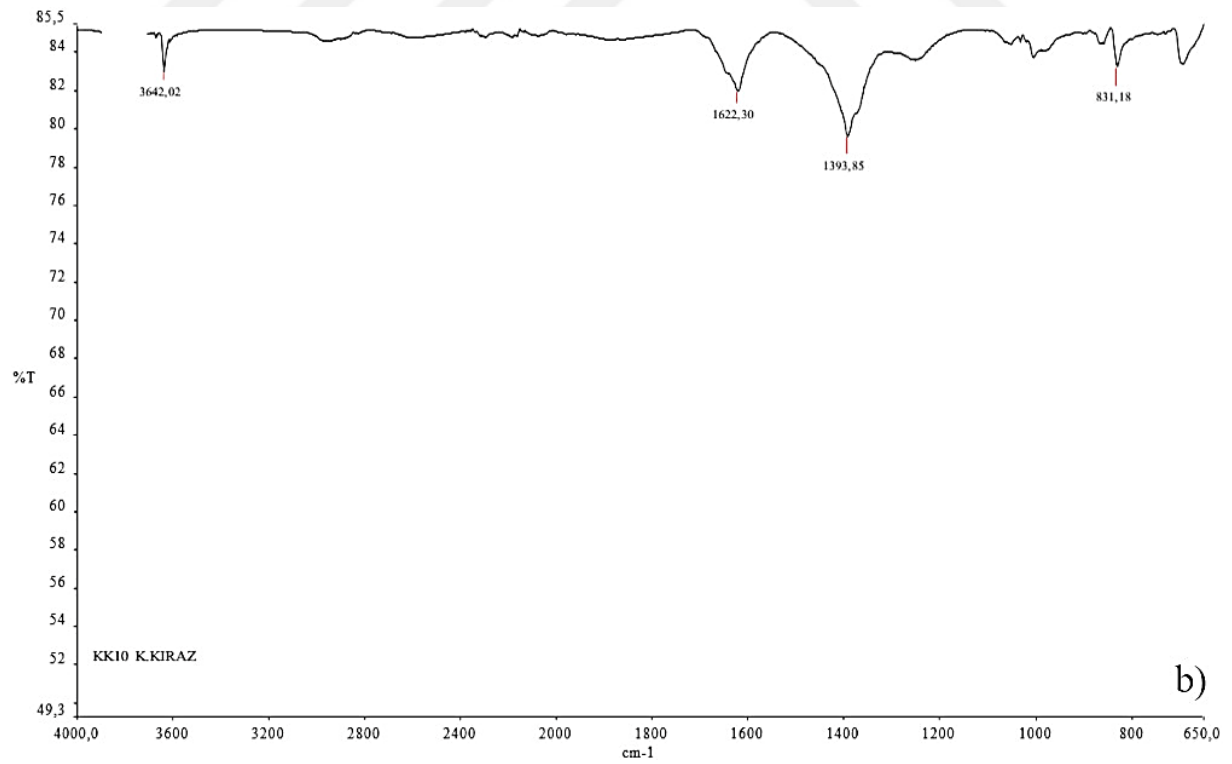
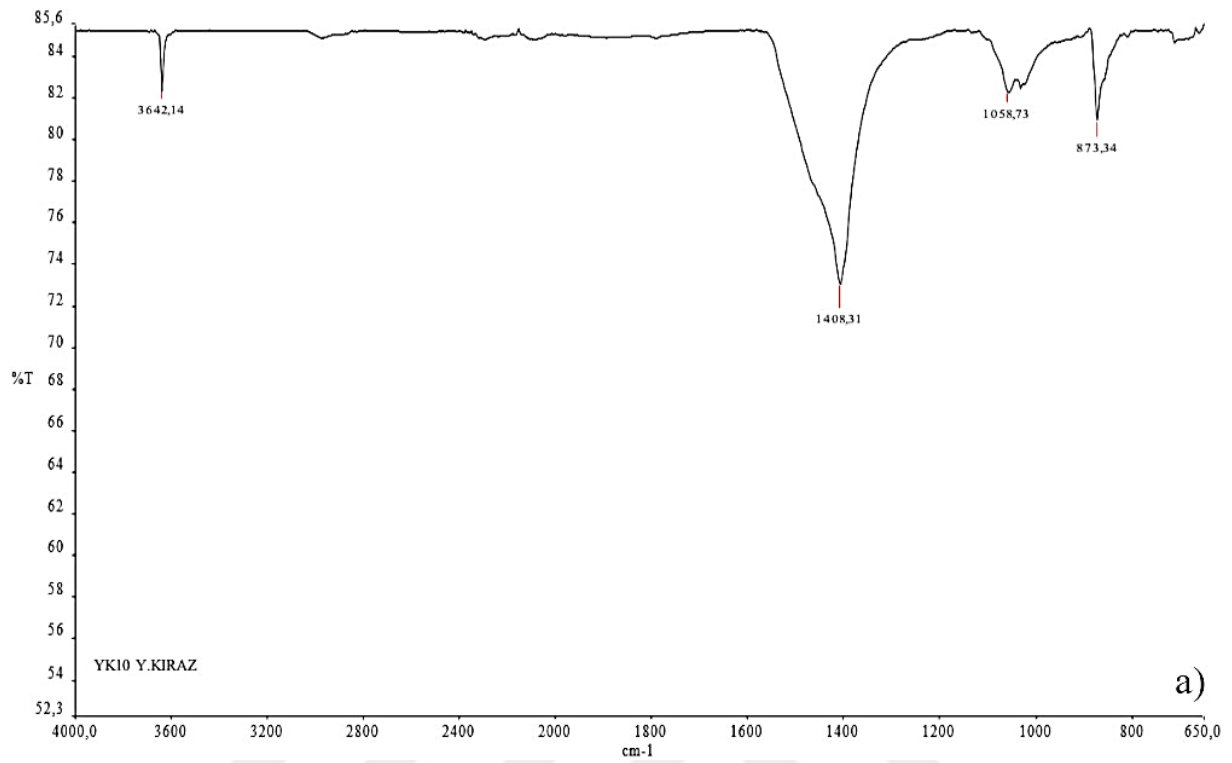
[INONU-S4M100FLD|Rigaku] ©:W\ndmax\Data\2020> Friday, Feb 26, 2021 10:06a (MDI\JADE6)

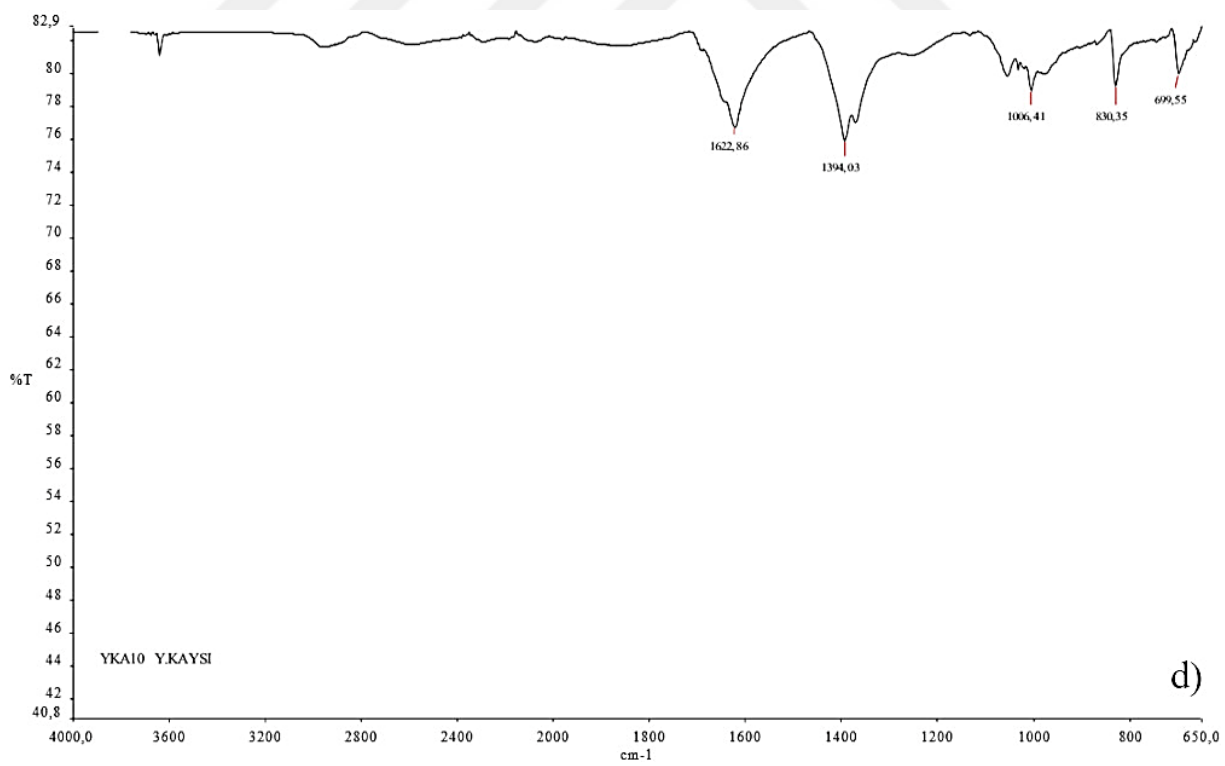
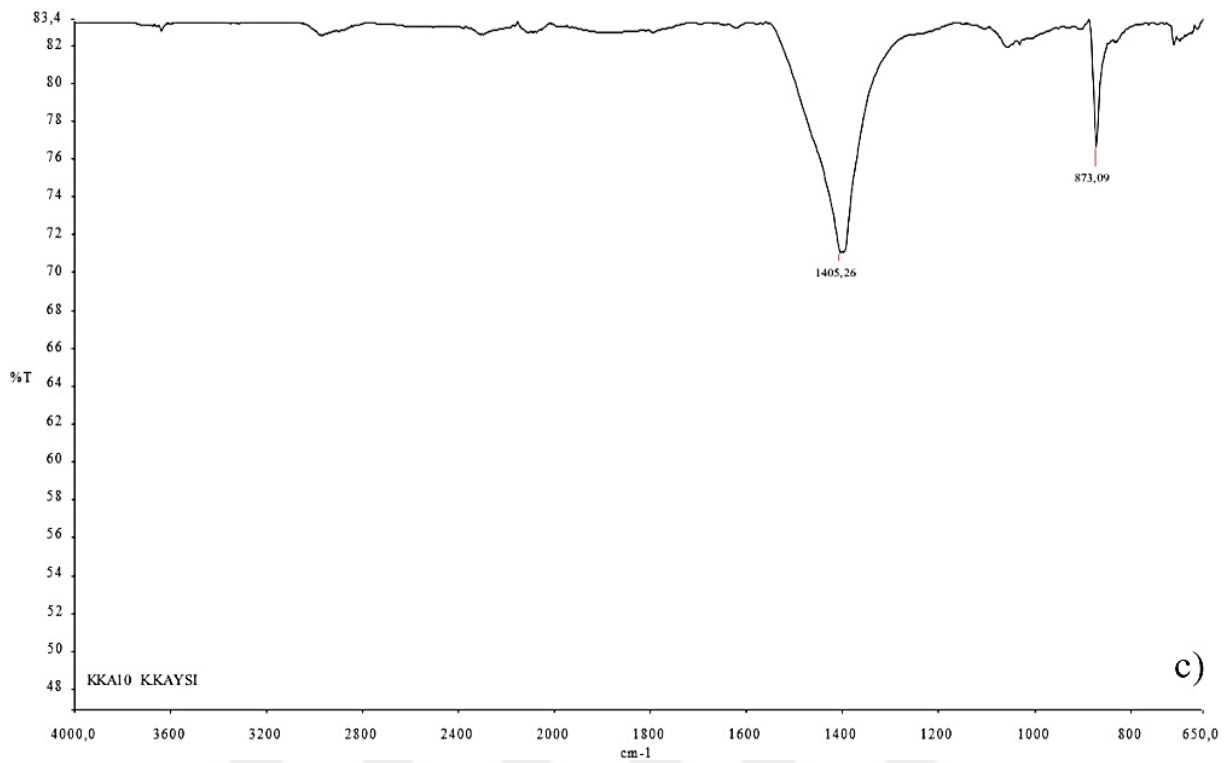


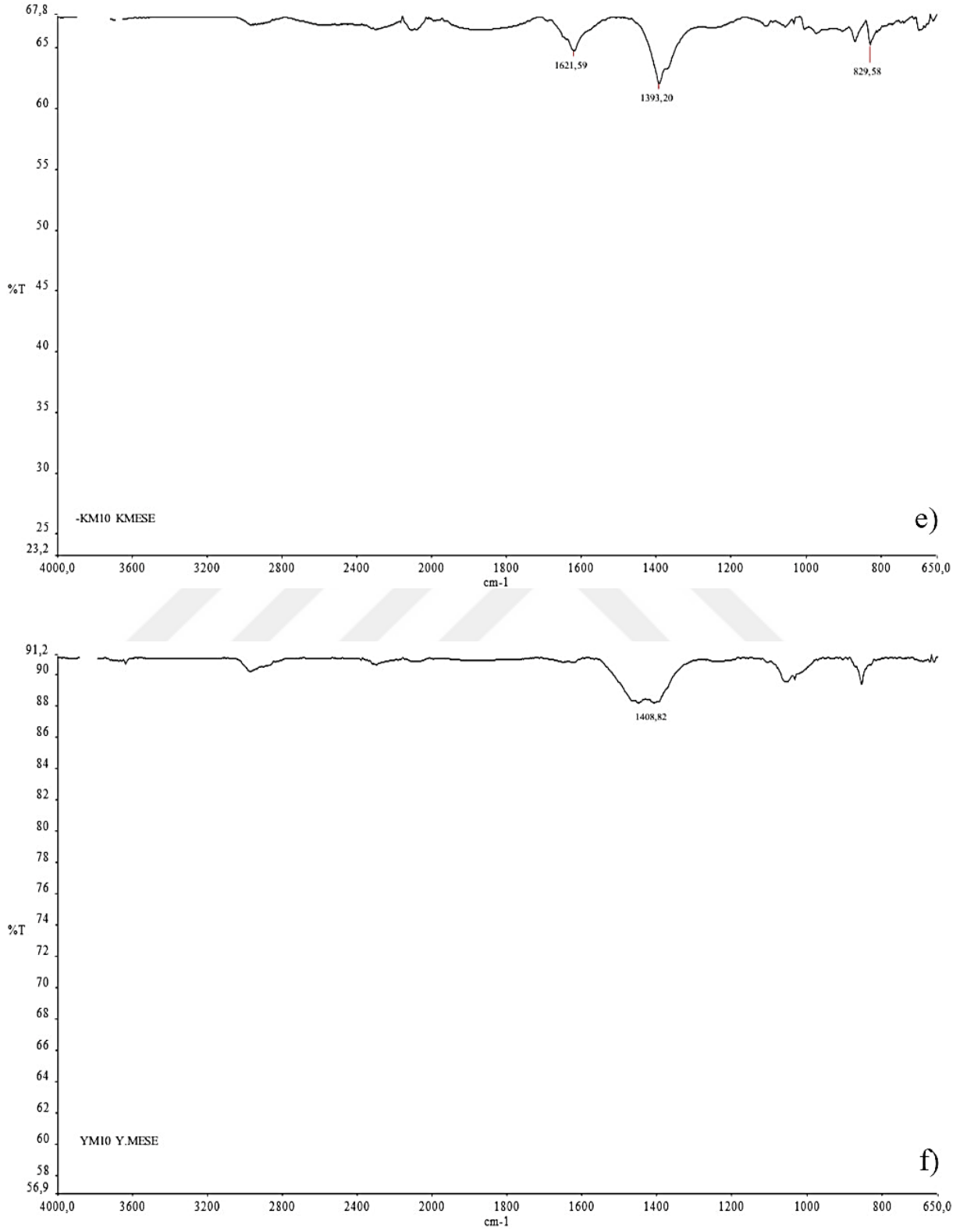


**Şekil 4.8:** 1000 °C „de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait XRD spektrumları; a) KM10 b) KKA10 c) YKA10 d) KK10 e) YK10

Şekil 4.8 incelendiğinde tüp yaprak örneklerinde 1000 °C sıcaklıkta inorganik birimlere ait kristal piklerin arttığı açıkça görülmektedir. Bu sıcaklıkta M-C, M-O –C bağlarının koparak M-O ve M-O-M yapılarının oluştuğu görülmektedir. Organik yapılar için kuru meşe örneğinde SEM görüntüsünde olduğu gibi amorf birimler açıkça görülmektedir. Kuru meşe örneğinde 12, 28, 32 ve 40-50 2 theta bölgesinde amorf birimler açıkça görülmektedir. Benzer durum yaş kayısı, kuru kiraz ve yaş kiraz örnekleri içinde geçerlidir. Kuru kayısı örneğinde 1000 °C sıcaklıkta organik birimlere ait amorf yapı diğerlerine göre daha düşük iken inorganik yapıların daha belirgin olduğu görülmektedir. Nitekim kayısı yaprağının kül oranının diğerlerine göre yüksek olması bu durumu açıklamaktadır.





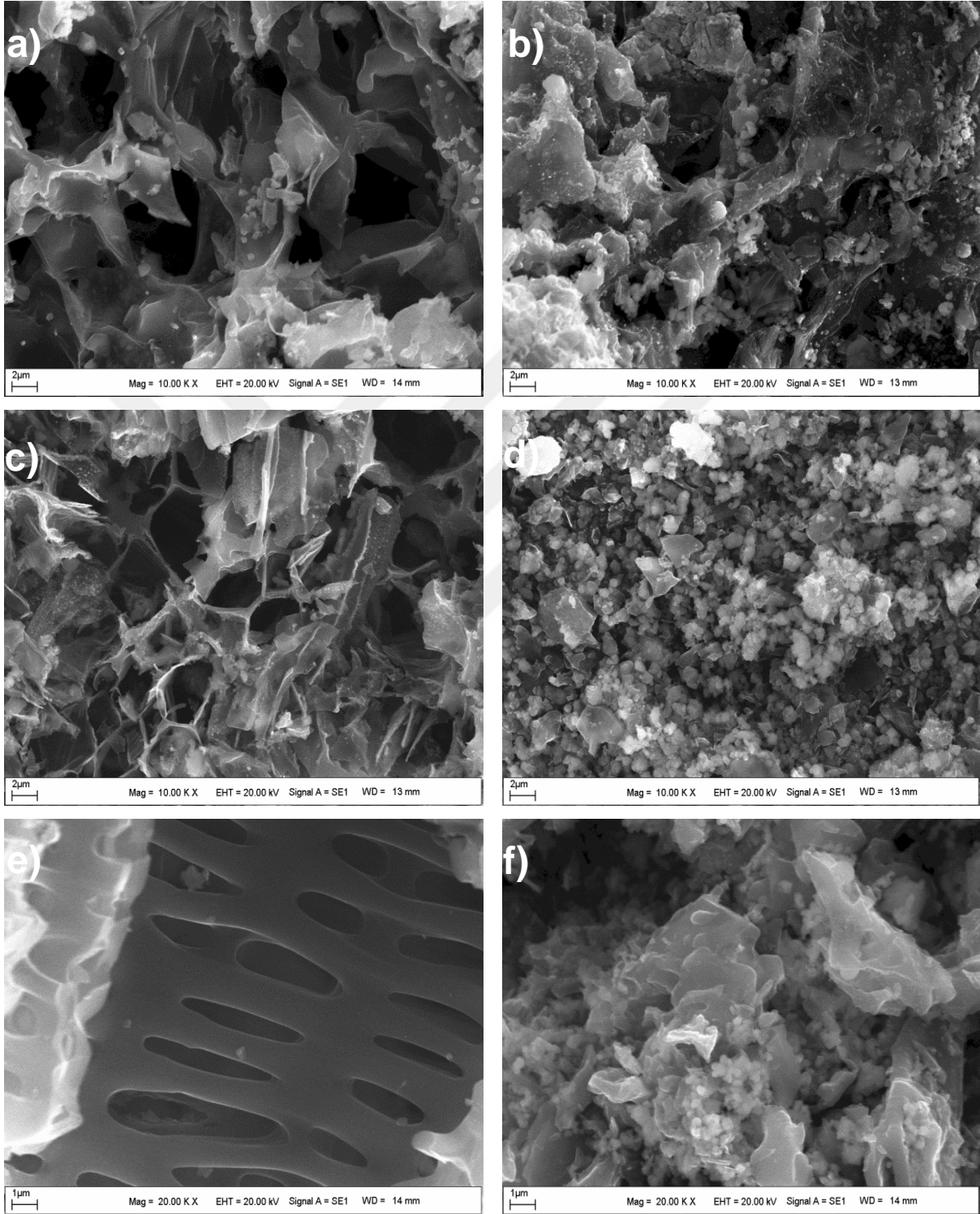


**Şekil 4.9:** 1000 °C „de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait FTIR grafikleri; a) YK10 b) KK10 c) KKA10 d) YK10 e) KM10 f) YM10

Şekil 4.9 incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta tüm yaprak örneklerinin organik yapılarına ait fonksiyonel grupların uzaklaştığı görülmektedir. 1000 °C sıcaklıkta özellikle sodyum ve potasyumun uzaklaştığı da (atomlaştığı) düşünüldüğünde 1030 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki pik şiddetinde de önemli ölçüde azalma görülmektedir. Tüm örneklerin kül içeriğindeki kalsiyum, magnezyum gibi inorganik oksitlerin FTIR pikleri yanında grafen yapısının tipik FTIR spektrumu görülmektedir.

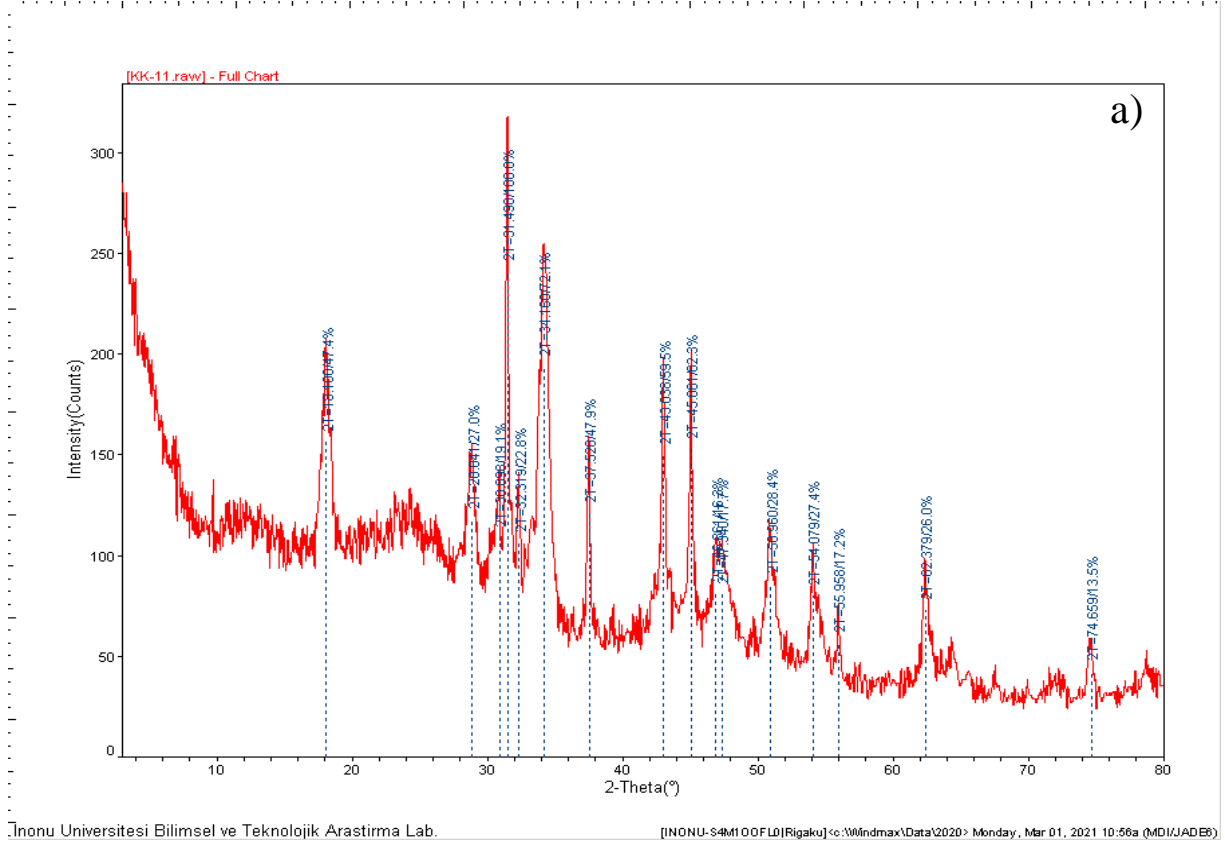


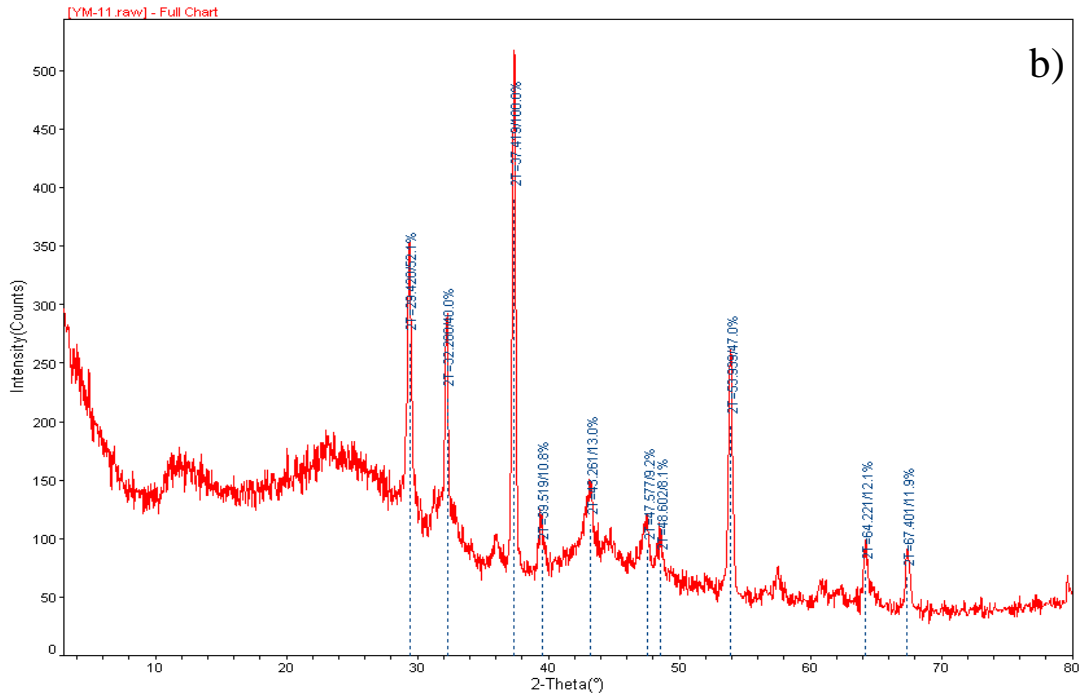
#### 4.1.4 1100 °C'de elde edilen sert karbon örneklerinin karakterizasyon sonuçları



**Şekil 4.10:** 1100 °C'de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait SEM görüntüleri; a) KK11 b) KKA11 c) KM11 d) YK11 e) YKA11 f) YM11

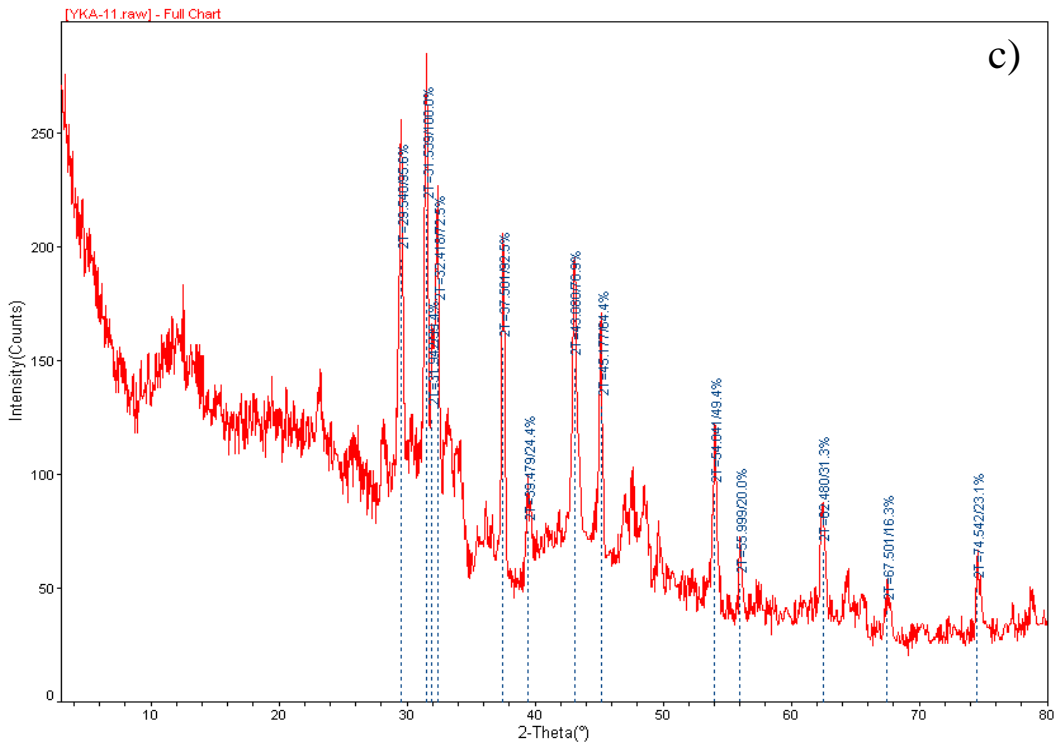
Şekil 4.10 incelendiğinde 1100 °C sıcaklıkta tüm örnekler için organik yapıların büyük oranda grafen birimlere dönüştüğü ifade edilebilir. Özellikle kuru kiraz yaprağı, kuru meşe yaprağı, yaş kayısı yaprağı ve yaş meşe yaprağına ait grafenik birimler açıkça görülmektedir. Yaş kayısıya ait (d) görüntüsünde kül içeriğine bağlı olarak yaş kayısı yaprağının inorganik birimlerle zenginleştiği görülmektedir.





Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

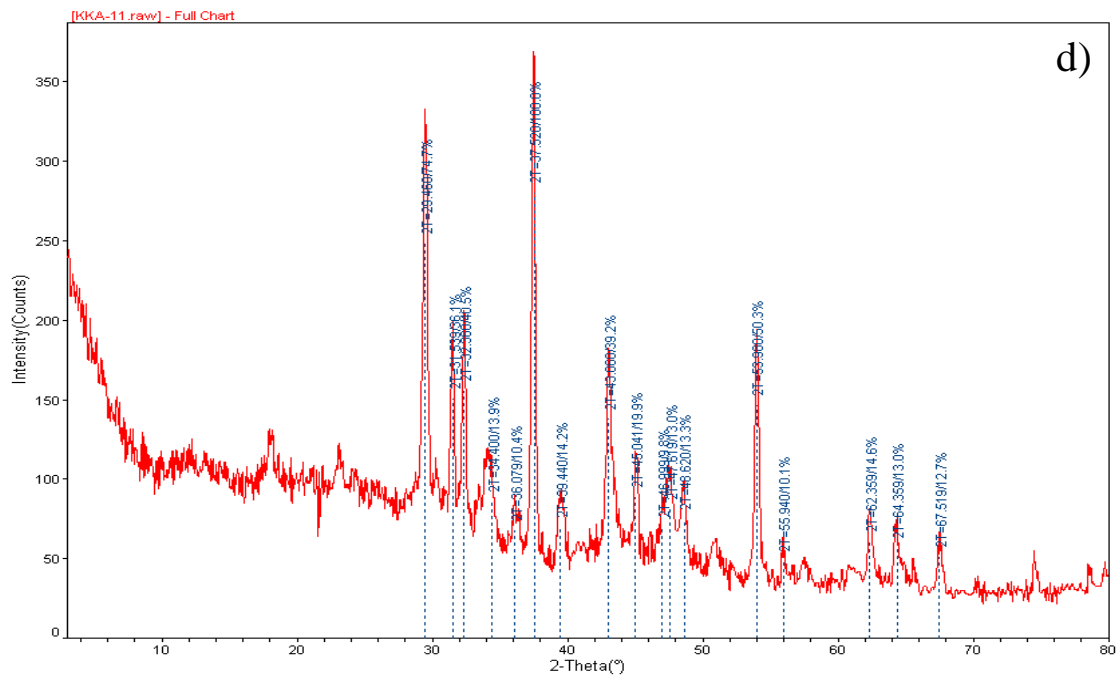
[INONU-S4M100FLD|Rigaku]©:\\Windmax\Data\2020> Monday, Mar 01, 2021 10:55a (MDI\JADE)



Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

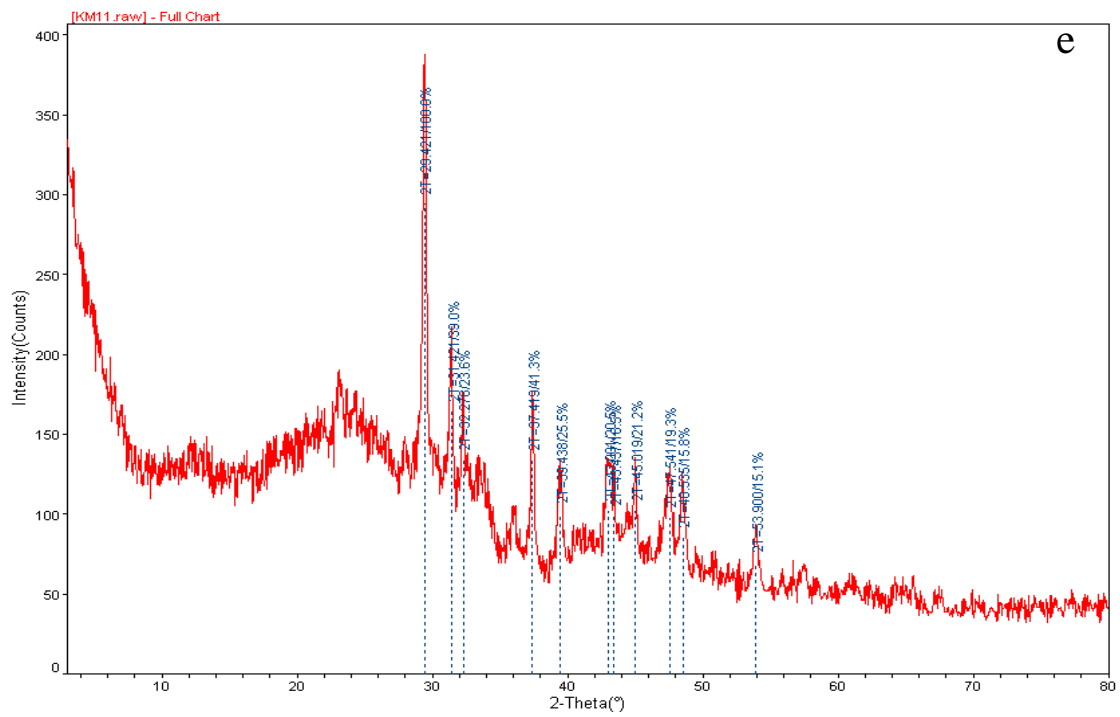
[INONU-S4M100FLD|Rigaku]©:\\Windmax\Data\2020> Monday, Mar 01, 2021 11:04a (MDI\JADE)





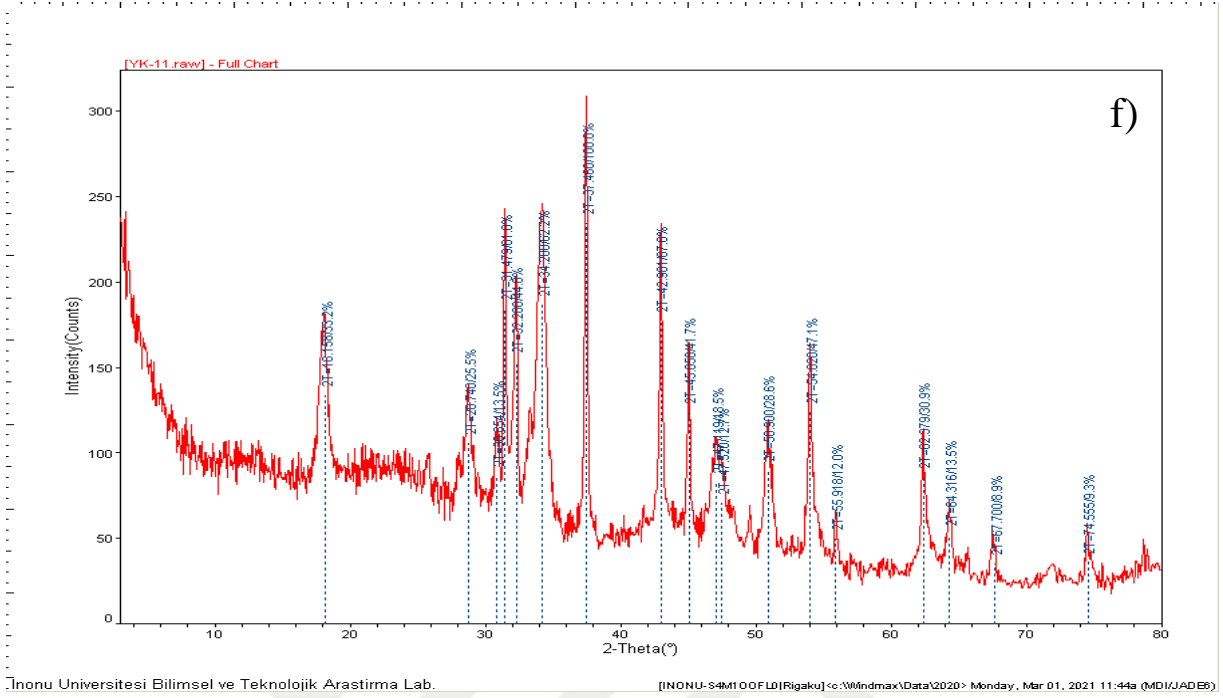
Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

[INONU-S4M100FL01Rigaku] <:\\Windmax\Data\2020> Monday, Mar 01, 2021 10:56a (MDI\JADE6)



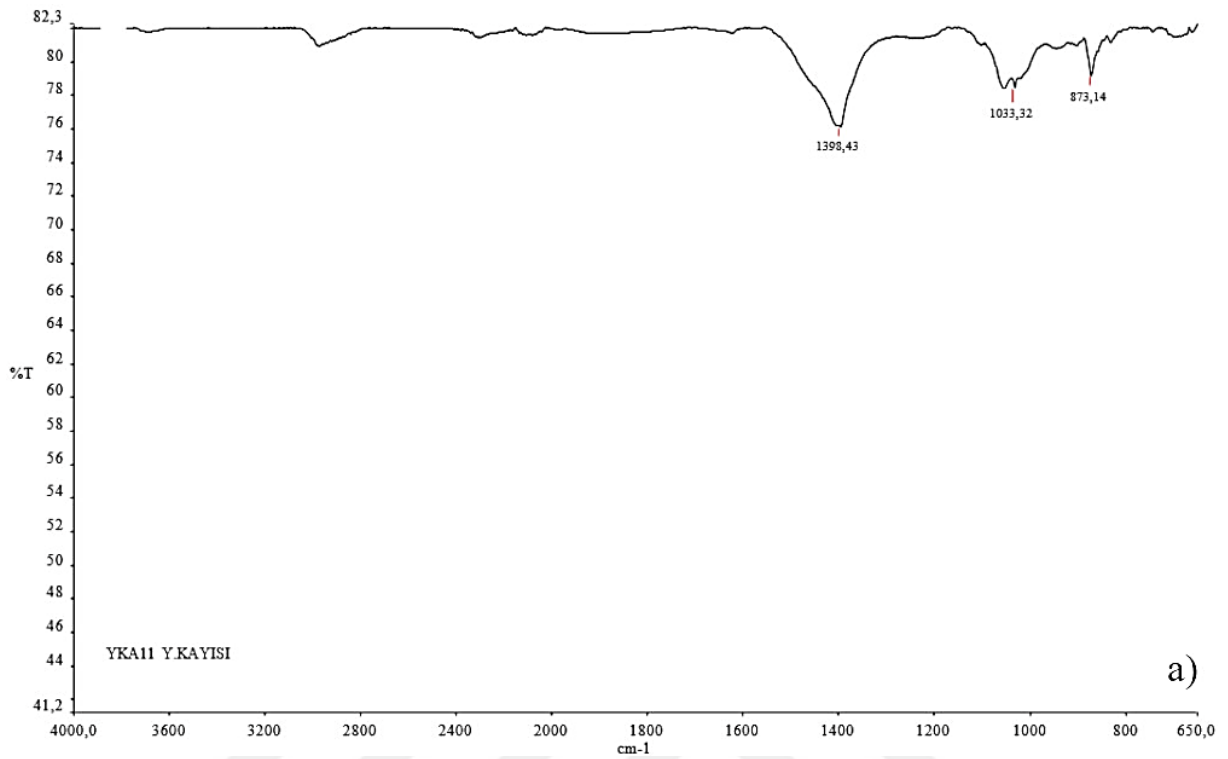
Inonu Universitesi Bilimsel ve Teknolojik Arastirma Lab.

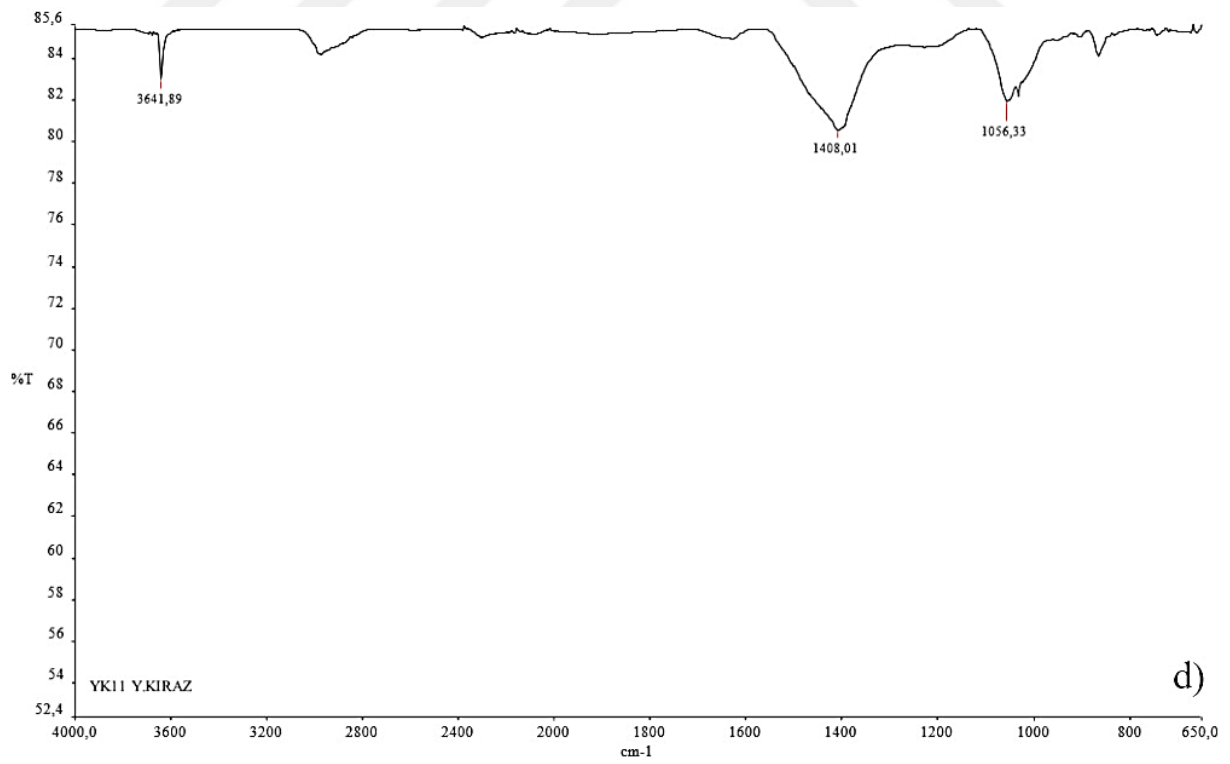
[INONU-S4M100FL01Rigaku] <:\\Windmax\Data\2020> Monday, Mar 01, 2021 12:03p (MDI\JADE6)

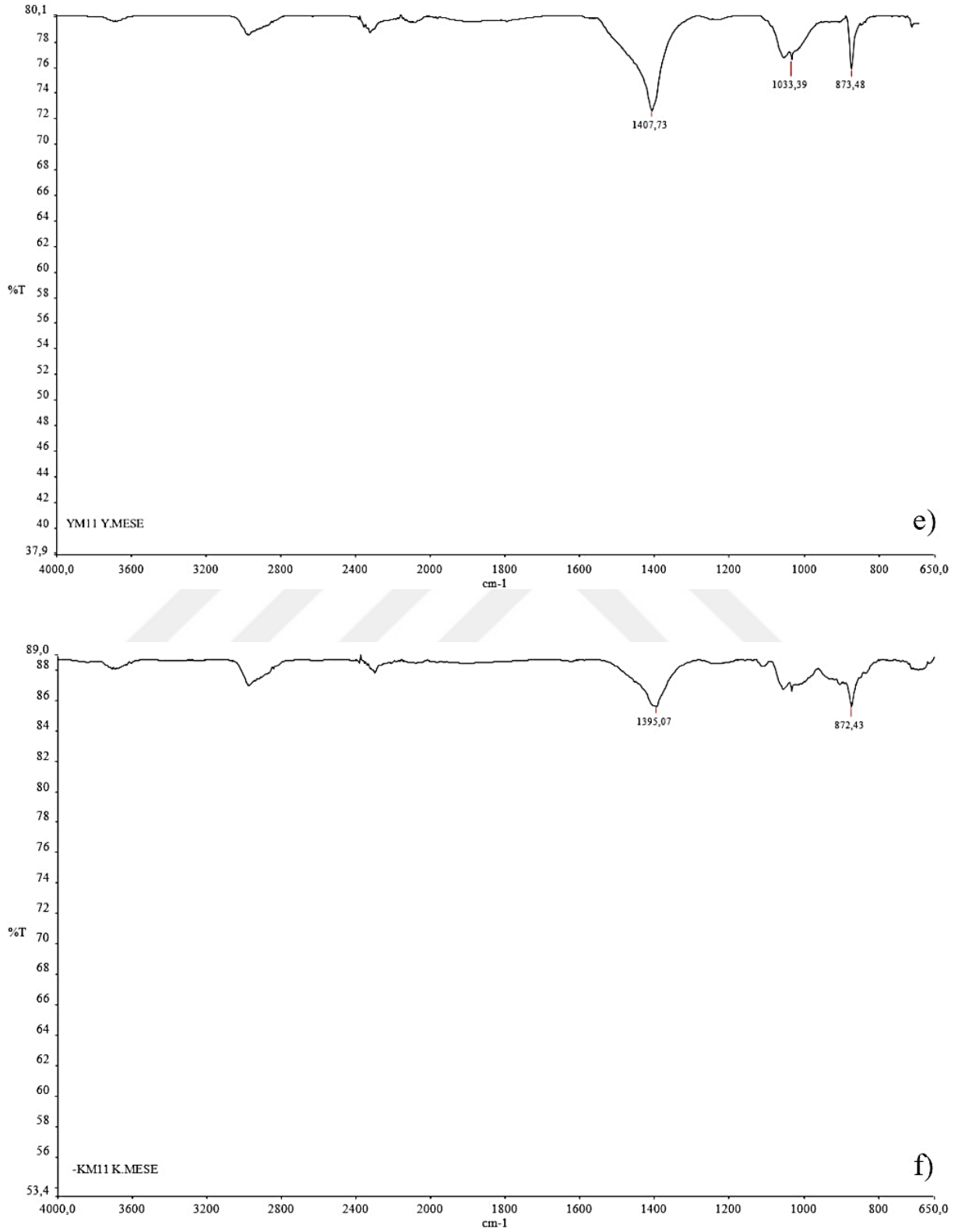


**Şekil 4.11:** 1100 °C’de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait XRD spektrumları; a) KK11 b) YM11 c) YKA11 d) KKA11 e) KM11 f) YK11

Şekil 4.11 incelendiğinde tüm örneklerin 1100 °C sıcaklıktaki XRD verilerinin 1000 °C sıcaklıktaki yapıları ile benzer olduğu görülmektedir. Bu durum 1000 °C sıcaklıkta yapısal düzenlenmenin büyük oranda tamamlanmış olması ile açıklanabilir. Ancak inorganik bileşenlerin pik şiddetlerinde farklılıklar mevcuttur. Bu durum sıcaklık ile külü içeren inorganik bileşenlerin farklı davranmaları ile açıklanabilir.







Şekil 4.12: 1100 °C’de karakterizasyon işlemi sonrası örneklere ait FTIR grafikleri; a) YKA11 b) KKA11 c) KK11 d) YK11 e) YM11 f) KM11

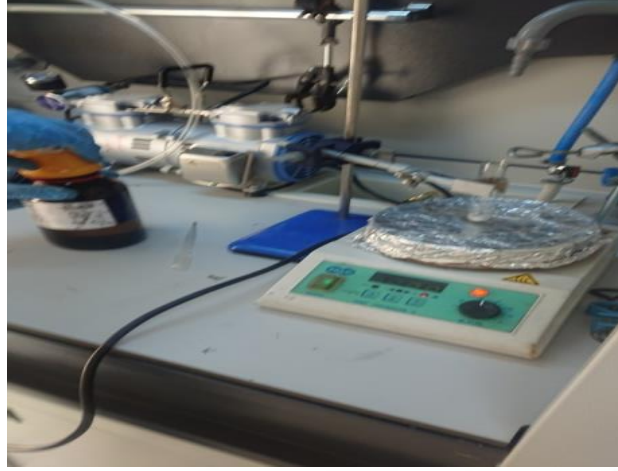
Şekil 4.12 incelendiğinde 1100 °C sıcaklıkta tüm örneklerin FTIR spektrumları 1000 °C sıcaklıktaki ile büyük oranda benzerdir. Yaş ve kuru kiraz örneklerinde 3641 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda gözlenen keskin pik M-OH yapılarının varlığını göstermektedir. 2923 ve 2854 cm<sup>-1</sup> piki sırası ile alifatik asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. 1400 cm<sup>-1</sup> geniş piki C-OH gerilmesine ait olup grafenik yapılarda görülen önemli bağ yapılarından birisidir. Organik yapıdaki fonksiyonel grupların büyük oranda uzaklaştığı ve yapının grafit ve grafene dönüştüğü anlaşılmaktadır.

## **4.2 Sert Karbon Örneklerinin Enerji Depolama Sonuçları.**

Tez çalışması kapsamında sodyum iyon pillerde katot malzemesi olarak kiraz, kayısı ve meşe yapraklarından 1100 °C sıcaklığında elde edilen sert karbon kullanılmıştır.

### **4.2.1 Jeton pil hazırlanması**

Kiraz, kayısı ve meşe yapraklarından 1100 °C 'de ısı işleme tabi tutularak hazırladığımız sert karbon örneklerimizi hassas terazide tartıp iletkenliğinin geliştirilmesi için %80 oranında “Carbon Black” ve malzememizi bir arada tutulması için PVDF (bağlayıcı)'den ise %10 oranında olacak şekilde alınarak tartım yapılmıştır. Hazırladığımız çözeltiyi bakır bir folyo üzerine dökerek kaplama makinasında eşit bir şekilde dağıtılmasını sağladık. Sonrasında kaplanan filmleri vakumlu etüvde kurutulması işlemini yaptık ve kuruyan filmleri presleyerek makinayla pil içerisine gelecek boyutlara getirdik. Sonrasında şekil 4.14' deki gibi pil bileşenlerini bir araya getirerek ve ölçüme hazır hale getirdik.



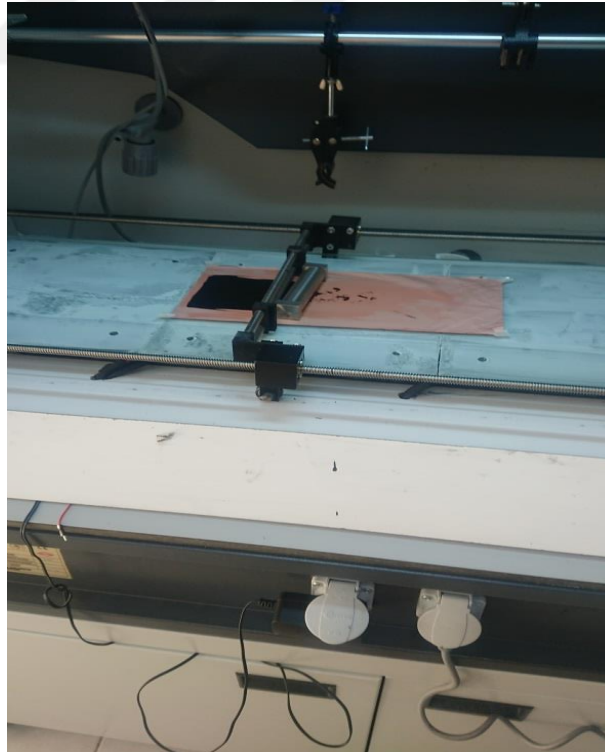
**Şekil 4.13:** Örnekleri sıvıyla homojen bir şekilde karıştırmak için kullanılan mekanik karıştırıcı.



**Şekil 4.14:** Kaplanan filmlerin vakumlu etüvde kurutulması işlemi.

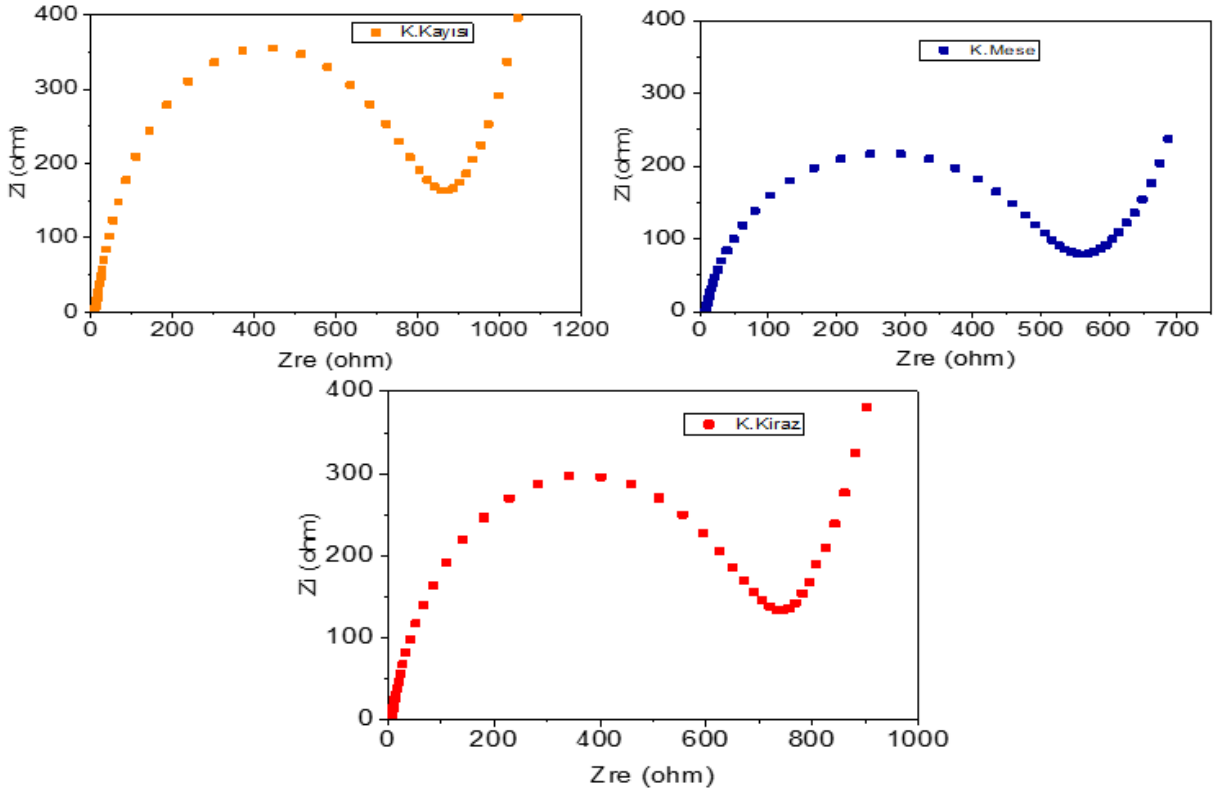


Şekil 4.15: Pil bileşenleri ve sırası.



Şekil 4.16: Örnekleri eşit bir şekilde sermek için kullanılan kaplama makinası.

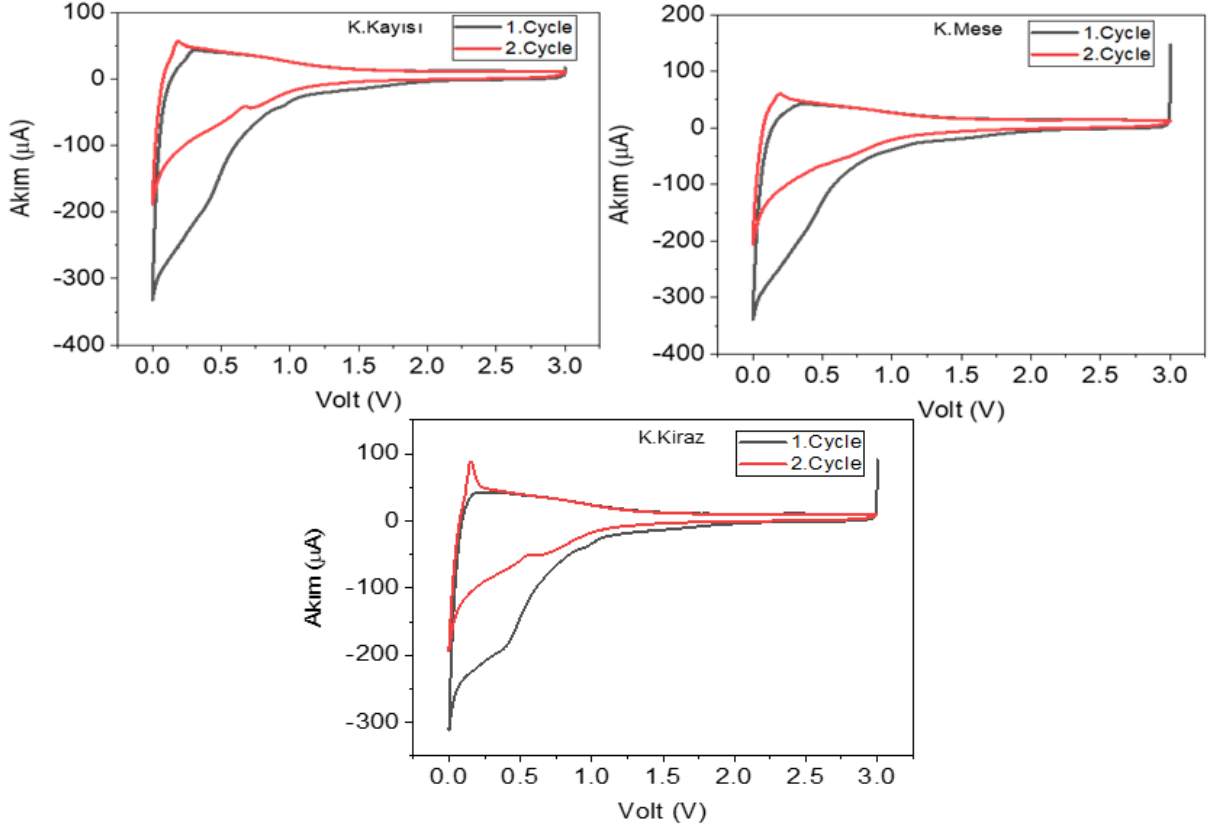




**Şekil 4.17:** İmpedans Spektroskopisi Grafikleri

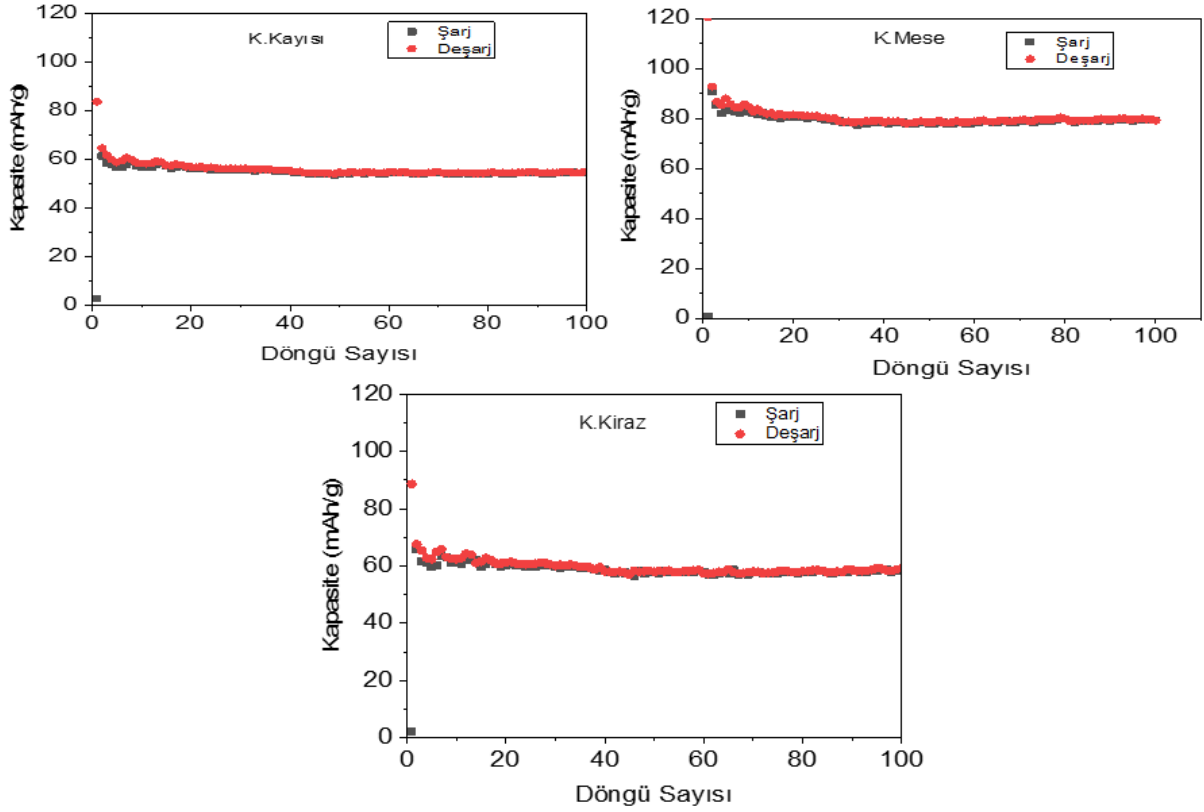
Yüksek ve orta frekans bölgelerinde basık yarım daire ve düşük frekans bölgesinde bir doğrusaldan oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgelerindeki başlangıç noktaları elektrotların, elektrolitin ve ayırıcının toplam direncini, yarım daire yüzey kaplamasına, faz geçişine, bant aralığı yapısına ve parçacık boyutlarına bağlı olarak değişen elektrokimyasal reaksiyon kinetiği ile ilgilidir. Doğrusal bölge ise kütledeki  $\text{Na}^+$  katyonlarının Warburg difüzyonuna karşılık geldiği bilinmektedir [131].

Kuru kayısı, kuru meşe, kuru kiraz örneklerinden elde edilen Hard Karbonların  $\text{Na}^+$  difüzyon özelliklerini anlamak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi yapılmıştır. Eis Grafikleri sırasıyla Şekil 4.17’ da verilmiştir. Bu sonuçlara göre kuru kayısı ve kuru kiraz örneklerinin difüzyon dirençleri birbirine yakın çıkarken kuru meşe örneğinin difüzyon direnci daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da bize kuru meşe örneğinin pil performansının diğer örneklerden daha iyi olacağı öngörüsünü sağlamaktadır.



**Şekil 4.18: CV Grafikleri**

Kuru kayısı, kuru meşe ve kuru kiraz örneklerinden elde edilen Hard karbonların döngüsel voltametri (CV) analizleri Cr2032 jeton pil hücrelerinde test edilmiştir. Şekil 4.17’ de sırasıyla kuru kayısı, kuru meşe ve kuru kiraz örneklerinin CV analiz grafikleri verilmiştir. Bu örneklerin CV analizleri  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $0.0 - 3.0 \text{ V}$  aralığında yapılmıştır. CV sonuçları incelendiğinde üç örnekte de  $0.1 \text{ V}$ 'ta anodik pik görülürken kuru kayısı ve kuru kiraz örneklerinde  $\sim 0.7 \text{ V}$ 'ta ise katodik pik görülmektedir.  $0.7 \text{ V}$ 'taki pikin SEI (katı elektrolit arayüzü) oluşumuna atfedilir [132].



**Şekil 4.19:** Cycle Grafikleri

Belirli bir elektrot malzemesinin kapsamlı bir değerlendirmesi, enerji/güç yoğunluğunu, dönüşüm verimliliğini ve takvim ömrünü içerir. Bu özelliklerin belirlenmesi, elektrokimyasal ölçümlerden doğrudan toplanabilecek voltaj, akım, kapasite ve test süresi gibi karakteristik parametreleri içerir. Döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) en popüler iki test tekniğidir. İlkinde, uygulanan farklı voltajdaki akım tepkisini kaydederiz (potansiyel tekniği); ikincisinde belirli zorlanmış akım (galvanik teknik) altında zamanla çözümlenen gerilim gelişimini izliyoruz. Her iki yöntem de test edilen malzemelerin voltaj ve enerji profilleri hakkında bilgi sunar. Uygulanan pertürbasyon (voltaj veya akım) yüksek olduğundan CV ve GCD ölçümlerinde veri toplamanın genellikle dengesiz bir durumda yapıldığına dikkat edilmelidir. Böyle bir pertürbasyon yeterince düşük olduğunda, sistem yarı-kararlı bir durumdaymış gibi ele alınabilir ve voltaj ile akım arasındaki bağımlılık, geliştirilen empedans tekniklerine dayalı olarak doğrusal bir ilişki halinde basitleştirilir.

Potansiyel teknikte CV ölçümünü başlatmak için öncelikle terminal voltajını (E1 ve E2) ve tarama hızını (v) belirlememiz, ardından test edilecek elektrokimyasal sisteme karşılık gelen üçgen voltajını uygulamamız gerekir. Pillerdeki tipik bir akım tepkisi, tepe voltajını (Ep) ve tepe akımını (ip) kolayca tanımlayabildiğimiz bir Gauss tipi tepe noktası görünür. Katodik (c alt simgesiyle gösterilir) ve anodik (a alt simgesiyle gösterilir) olarak tepe akımlarının oranı ve tepe voltajı farkı ( $\Delta E_p$ ) segmentler elektrokimyasal sistemin tersine çevrilebilir olup olmadığına karar vermek için kullanılabilir. Piller, tersinir faradik kapasite sağlasalar da genellikle tersinir sistemler olmadığından, gerilim ve akımın sayısal anlamına daha çok odaklanıyoruz. Gerilim spesifik elektrot reaksiyonlarıyla ilişkilidir ve akım faradik kapasiteyle ilgilidir. CV eğrileri gerilim-kapasite profillerine dönüştürüldüğünde, deşarj ve şarj platoları katodik ve anodik tepe gerilimlerine karşılık gelecektir. Prensip olarak, yalnızca pil performansı aktif malzemelerin kütsel yükünden bağımsız olduğunda spesifik akım kullanılabilir. Kütle yükünün tam olarak aynı olamayacağı ancak yalnızca küçük bir aralıkta değiştiği aynı deney koşullarında test nesnesi kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında, akımı kütle yüklemesine göre normalleştirmek de kabul edilebilir. Biz yine de akım-gerilim eğrilerinin sunulmasını öneriyoruz, çünkü bunlar kütle yüklemesinin belirlenmesinde olası bir hataya yol açmayan orijinal verilerdir, okuyucular ise kütle yüklemesini akımın değerinden hesaplayabilirler. Terminal voltajının ve tarama hızının uygun olduğunu nasıl bilebiliriz? Burada iki kriter sağlanmaktadır:

- i) Elektrot reaksiyonu seçilen voltaj aralığında (elektrokimyasal pencere olarak da adlandırılır) meydana gelir ve akım bitiş noktalarında neredeyse sıfıra düşer;
- ii) Seçilen tarama hızındaki integral kapasitesi, elektrot malzemelerinin teorik kapasitesine yakındır. İkinci kriter nedeniyle, pillerdeki tarama hızı genellikle yavaştır (0,1-10 mVs<sup>-1</sup> aralığında), ancak pratikte çok yavaş olamaz, çünkü ekipmanın bir algılama sınırı vardır, araştırmacıların sabrı sınırlıdır, pillerin ömrü sınırlıdır ve hepsinden önemlisi, tarama hızı yeterince küçük olduğunda şarj taşıyıcılarının yayılması sınırlayıcı adım olmayacaktır.

Fiziksel bir kapasitör olarak ele alınabilecek bir elektrikli çift katman için akım tepkisi (i dl) yalnızca kapasitesine (C) ve tarama hızına (v) bağlıdır. Faradik olmayan bir işlemdir çünkü kimyasal reaksiyon meydana gelmez. Pillerde i dl genellikle çok küçüktür ve eğer değilse, tepe akımının değeri i dl çıkarılarak kalibre edilmelidir. Faradik akım (i F) yüzeydeki

reaksiyonlara ayrılabilir (i S) ve toplu olarak (i B) ve tarama hızında farklı yanıt modlarına sahiptirler. Bu ayırma, katı elektrottaki yük taşıyıcılarının difüzyonunun sıvı elektrolite göre çok daha yavaş olduğu gerçeğine dayanmaktadır. Yüzeydeki faradik işlemler kapasitif ve böyle bir mekanizmaya dayanan cihaza psödokapasitör veya elektrokimyasal kapasitör adı verilir. Bu durumda akım tepkisi, fiziksel kapasitör durumunda olduğu gibi tarama hızıyla orantılı olacak şekilde yaklaşık olarak hesaplanır. Elektrokimyasal ve fiziksel kapasitör arasındaki iki önemli farkı vurguluyoruz:

- i) Psödokapasitif akım tepkisi, yüzey redoks reaksiyonlarındaki Gibbs serbest enerji değişimi tarafından belirlenen voltajla ilgilidir;
- ii) Kimyasal reaksiyon süreçleri anlık değildir, yani sözde kapasitif akım tepkisi tarama hızıyla mükemmel orantılı değildir.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri, uygulanan sabit akım altında voltaj tepkisini kaydeder. Elektrot malzemelerinin kapasitesini, tersinirliğini, stabilitesini ve hız kapasitesini değerlendirmenin en pratik yoludur. CV ölçümünü başlatmak için tarama yönünün değiştirileceği terminal voltajını seçmemiz gerekir. Bir GCD ölçümü başlatmak için, akım yönünün tersine çevrileceği, genellikle CV ölçümüyle aynı olan terminal voltajını da belirlememiz gerekir. Uygulanan bir akımla tipik bir teklideşarj-şarj döngüsü için, tipik voltaj profili kabaca tanımlanabilir bir platoya sahip eğik bir çizgidir. Platoyu daha iyi görselleştirmenin bir yolu diferansiyel kapasitif eğri ( $dQ/dV$  ye karşı V), burada plato bir tepe noktası olarak temsil edilir. Deşarj/şarj platosu katodik/anodik CV zirvesine karşılık gelir ve her ikisi de elektrot reaksiyonlarının termodinamiği ile ilişkilidir. GCD ölçümlerinden elde edilen gerilim profillerinin CV eğrilerinden elde edilen gerilim-integral akım eğrileriyle aynı görünmesinin ve diferansiyel kapasite eğrilerinin CV eğrilerine benzer şekiller göstermesinin nedeni budur. Genel elektrot reaksiyonlarında birkaç ardışık süreç olduğunda, eğer bu alt reaksiyonlar reaksiyon voltajında yeterince önemli ölçüde değişirse, aynı sayıda plato da olacaktır. Araştırmacılar  $dQ/dV$  yi oluştururken matematiksel işleme dikkat etmelidir. Genel olarak, önemli sinyallerin kaçırılmasını önlemek için yüksek sıklıkta veri toplama kullanılacaktır ancak pil test sistemleri, zamanı ve potansiyeli ölçmede sınırlı doğruluğa sahiptir.

## 5. SONUÇ VE YORUM

Yaş ve kuru formda toplanan kiraz, katisı ve meşe yaprakları ile yapılan bu tez çalışmasında aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir.

Yaprakların yaş ve kuru formlarının kimyasal bileşimlerinin birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. Yaş yaprak canlılığı devam eden ve kuru yaprak ağacın canlılığını durdurduğu dolayısıyla yapraktaki bazı kimyasal bileşiklerin form değiştirdiği durumu temsil eder. Hem yaş hem de kuru yaprak örneklerinin aynı tür için kül içerikleri farklılık göstermektedir. En yüksek kül oranı yaş kayısı yaprağında ağırlıkça %11,39 ile ve en düşük kül oranı ağırlıkça kuru kiraz yaprağında %4,97 olarak elde edilmiştir.

Isıl işlem sonucu kül değerleri 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda farklılık göstermektedir. Isıl işlem azot inert atmosferinde yapıldığından yanma söz konusu olmayıp sodyum ve potasyum gibi inorganik elementlerin de atomlaşması sonucu kül değerleri farklılık göstermiştir. En yüksek kül 900 °C sıcaklıkta kuru meşe örneğinde ağırlıkça %27,39 olarak elde edilmiştir. En düşük kül değeri ise ağırlıkça kuru kayısı örneğinde 1000 °C sıcaklıkta %14,63 olarak elde edilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta inert atmosferde yapılan ısıl işlem sonucu elde edilen sert karbon örneklerinin büyük oranda yapısal olarak değişikliğe uğradıkları SEM, XRD ve FTIR analizleri sonucu anlaşılmaktadır. Özellikle XRD sonucu yapısal birimlerin grafen ve/veya grafitik yapılara dönüştüğü görülmektedir.

Sert karbon anot maddesi olarak kuru kayısı, kuru meşe ve kuru kiraz yapraklarımızı sırasıyla, %19,26, %20,22, %21,86 verimle 1100 °C'de basit ve tek adımlı piroliz tekniği ile başarılı şekilde sentezlendi. Sentezlenen sert karbonlar, düşük başlangıç tersinmez kapasite kaybı, 20 mA $g^{-1}$  akım yoğunluğunda Şekil 4.18' de görüldüğü gibi sırasıyla ~65 mA $h g^{-1}$ , ~70 mA $h g^{-1}$  ve ~66 mA $h g^{-1}$  gibi orta değerlerde tersinir kapasitede olduğu bulunmuştur. Elde edilen elektrokimyasal performans tez kapsamında kuru kayısı, kuru meşe ve kuru kiraz yapraklarından sentezlenen sert karbonun; sodyum iyon pillerde anot aktif madde olarak

kullanılma potansiyelinin, ticari pillerde kullanılan anot aktif maddeler baz alındığında geliştirilmesi gerektiği görülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] Roy, P., & Srivastava, S. K. (2015). Nanostructured anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2454-2484.
- [2] Väli, R., Jänes, A., Thomberg, T., & Lust, E. (2017). Synthesis and characterization of D-glucose derived nanospheric hard carbon negative electrodes for lithium-and sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 253, 536-544.
- [3] Rios, C. D. M. S., Simone, V., Simonin, L., Martinet, S., & Dupont, C. (2018). Biochars from various biomass types as precursors for hard carbon anodes in sodium-ion batteries. *Biomass and Bioenergy*, 117, 32-37.
- [4] Zhang, T., Mao, J., Liu, X., Xuan, M., Bi, K., Zhang, X. L., ... & Shao, G. (2017). Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC advances*, 7(66), 41504-41511.
- [5] Coppez, G., Chowdhury, S., & Chowdhury, S. P. (2010, August). The importance of energy storage in renewable power generation: A review. In *45th International Universities Power Engineering Conference UPEC2010* (pp. 1-5). IEEE.
- [6] Sarı, A. (2011). Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar. Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Çalıştayı, 20-28 Temmuz, Çanakkale.
- [7] Taşcıkaraoğlu, A. (2018). Economic and operational benefits of energy storage sharing for a neighborhood of prosumers in a dynamic pricing environment. *Sustainable cities and society*, 38, 219-229.
- [8] Linden, D., & Reddy, B. (2002). TB, Handbook of Batteries.
- [9] Kozak, M., & Kozak, Ş. (Haz. 2012). Enerji depolama yöntemleri. *Uluslararası teknolojik bilimler dergisi*, c. 4, sayı. 2, ss. 17-29.
- [10] Schaber, C., Mazza, P., & Hammerschlag, R. (2004). Utility-scale storage of renewable energy. *The Electricity Journal*, 17(6), 21-29.
- [11] Bryan, B. P., & Andrews, J. A. (2004). Advance in Flywell Energy Storages Systems.
- [12] Hammerschlag, R., & Schaber, C. P. (2007). Chapter 15 energy storage technologies, energy conversion, Taylor & Francis Group, LLC.
- [13] Kiehne, H. A. (2003). *Battery technology handbook* (Vol. 118). CRC Press.
- [14] Yılmazoğlu, M. Z. (2010). Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri ve Binalarda Uygulanması. *Politeknik Dergisi*, 13 (1) , 33-42. Retrieved from.



- [15] **Acaroğlu, M.** (2008). Türkiye’de biyokütle-biyometanol ve biyomotorin kaynakları ve biyoyakıt enerjisinin geleceği. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu (UTES’2008), S.351-362. İstanbul
- [16] **solar.ist.** (2019). Tagem’ den sürdürülebilir biyokütle kullanımı projesi. jpg. 09.09.2022.
- [17] **Kapluhan, E.** (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: biyokütle enerjisinin dünyadaki ve Türkiye’deki kullanım durumu. *Marmara coğrafya dergisi*, 0 (30), 97-125
- [18] **McKendry, P.** (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- [19] **Hacıhamzaoğlu A.** (2017). Çevre ve endüstriyel biyoteknoloji. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Samsun*.
- [20] **Açıklalın S.** (2022). Atıkların hidrotermal karbonizasyonunun araştırılması ve çevresel etkilerinin belirlenmesi. Doktora tezi. *Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*. Sakarya
- [21] **Karekezi, S., Lata, K., & Coelho, S. T.** (2012). Traditional biomass energy: Improving its use and moving to modern energy use. In *Renewable Energy* (pp. 258-289). Routledge.
- [22] **Hall, D. O.** (1991). Biomass energy. *Energy policy*, 19(8), 711-737.
- [23] **Perlack, R.D., Wright, L.L, Huston, M.A. ve Schramm, W.E.** (1995). Biomass fuel from woody crops for electric power generation. ORNL-6871, L. Martin Energy Systems,Inc.,September 21 1995., Oak Ridge, Tennessee
- [24] **Hall, D. O.** (1997). Biomass energy in industrialised countries—a view of the future. *Forest ecology and management*, 91(1), 17-45.
- [25] **İlleez B.** (2004). Güneş enerjisi destekli sürekli beslemeli tip biogaz üreticinin oluşturulması. *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü*. İzmir
- [26] **Olgun, H. & Tırıs M.** (2001). Atıkların enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılması”, *Teknoloji Günleri Alternatif Enerji Sistemleri Sempozyumu*. İstanbul.
- [27] **Tüplek A.** (2011). Odun talaşı ve tozundan pelet biyoyakıt üretilmesi ve yanma analizi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, Konya.
- [28] **Alemdağ, İ. S.** (1980). Manual of data collection and processing for the development of forest biomass relationships. *Petawawa National Forest Institute, Canadian Forest Service*, Information Report PI-X-4, p.38
- [29] **Saraçoğlu, N.** (2006). Enerji ormancılığının kırsal kalkınmaya katkısı. *Ormancılıkta sosyoekonomik sorunlar kongresi*. Sayfa: 7(12), 26-28 Mayıs 2006, Ilgaz/Çankırı
- [30] **Mckendry, P.** (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Volume 83, Issue 1, May, Pages 37-46
- [31] **Hall, D. O., & Rao, K.** (1999). *Photosynthesis*. Cambridge University Press.

- [32] **Karaosmanoğlu, F.** (2006). Biyoyakıt teknolojisi ve İT araştırmaları. *ENKÜS 2006-İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi*, Bildiri Kitabı, Sayfa: 110-146, 22-23 Haziran 2006, İstanbul.
- [33] **Tüfekçi, N., Süzen, ML ve Güleç, N.** (2010). CBS tabanlı jeotermal potansiyel değerlendirmesi: Batı Anadolu, Türkiye'den bir örnek olay. *Enerji*, 35 (1), 246-261.
- [34] **bilgial.com.** Bitkisel organlar yaprak görevleri nelerdir. 27.12.2022
- [35] **Bulkowska, K., Gusiatin, Z. M., Klimiuk, E., Pawlowski, A., & Pokoj, T. (Eds.)**. (2016). *Biomass for biofuels*. CRC Press.
- [36] **Garg, H. P., and G. Datta.** (1998). Global status on renewable energy. In solar energy heating and cooling methods in building. International Workshop. Iran University of Science & Technology. 19–20 May, 1998
- [37] **Balat, M., & Ayar, G.** (2005). Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends. *Energy sources*, 27(10), 931-940.
- [38] **Baldinelli, A., Dou, X., Buchholz, D., Marinaro, M., Passerini, S., & Barelli, L.** (2018). Addressing the energy sustainability of biowaste-derived hard carbon materials for battery electrodes. *Green chemistry*, 20(7), 1527-1537.
- [39] **Wu, L., Buchholz, D., Vaalma, C., Giffin, G. A., & Passerini, S.** (2016). Apple-biowaste-derived hard carbon as a powerful anode material for Na-ion batteries. *ChemElectroChem*, 3(2), 292-298.
- [40] **Zhang, B., Ghimbeu, C. M., Laberty, C., Vix-Guterl, C., & Tarascon, J. M.** (2016). Correlation between microstructure and Na storage behavior in hard carbon. *Advanced Energy Materials*, 6(1), 1501588.
- [41] **Dahn, J. R., Zheng, T., Liu, Y., & Xue, J. S.** (1995). Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 270(5236), 590-593.
- [42] **Li, Y., Xu, S., Wu, X., Yu, J., Wang, Y., Hu, Y. S., ... & Huang, X.** (2015). Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 71-77.
- [43] **Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., ... & Passerini, S.** (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 23, 87-104.
- [44] **Hernández-Montoya, V., García-Servin, J., & Bueno-López, J. I.** (2012). Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. *Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon-characterization techniques and applications in the wastewater treatment*, 2, 19-36.
- [45] **Derbyshire, F. J., Jagtoyen, M., McEnaney, B., Sethuraman, A. R., Stencel, J. M., Taulbee, D., & Thwaites, M. W.** (1991). The production of activated carbons from Coals by Chemical Activation. *Fuel Div. Prepr. Am. Chem. Soc*, 36, 1072-1080.

- [46] **Li, H., Peng, L., Zhu, Y., Chen, D., Zhang, X., & Yu, G.** (2016). An advanced high-energy sodium ion full battery based on nanostructured Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/VOPO<sub>4</sub> layered materials. *Energy & Environmental Science*, 9(11), 3399-3405.
- [47] **Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., ... & Passerini, S.** (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 23, 87-104.
- [48] **Li, Z., Bommier, C., Chong, Z. S., Jian, Z., Surta, T. W., Wang, X., ... & Ji, X.** (2017). Mechanism of Na-ion storage in hard carbon anodes revealed by heteroatom doping. *Advanced Energy Materials*, 7(18), 1602894.
- [49] **Li, H., Peng, L., Zhu, Y., Chen, D., Zhang, X., & Yu, G.** (2016). An advanced high-energy sodium ion full battery based on nanostructured Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/VOPO<sub>4</sub> layered materials. *Energy & Environmental Science*, 9(11), 3399-3405.
- [50] **Gray, R. J.** (1989). Coal to coke conversion. In *Introduction to carbon science* (pp. 285-321). Butterworth-Heinemann.
- [51] **Martynenko, A.** (2014). True, particle, and bulk density of shrinkable biomaterials: Evaluation from drying experiments. *Drying technology*, 32(11), 1319-1325.
- [52] **Scrosati, B.** (2002). *Advances in lithium-ion batteries*. Springer.
- [53] **Buiel, E. R., George, A. E., & Dahn, J. R.** (1999). Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose. *Carbon*, 37(9), 1399-1407.
- [54] **Marsh, H., & Reinoso, F. R.** (2006). *Activated carbon*. Elsevier.
- [55] **Wahid, M., Gawli, Y., Puthusseri, D., Kumar, A., Shelke, M. V., & Ogale, S.** (2017). Nutty carbon: morphology replicating hard carbon from walnut shell for Na ion battery anode. *Acs Omega*, 2(7), 3601-3609..
- [56] **Li, H., Shen, F., Luo, W., Dai, J., Han, X., Chen, Y., ... & Hu, L.** (2016). Carbonized-leaf membrane with anisotropic surfaces for sodium-ion battery. *ACS applied materials & interfaces*, 8(3), 2204-2210..
- [57] **Yamamoto, H., Muratsubaki, S., Kubota, K., Fukunishi, M., Watanabe, H., Kim, J., & Komaba, S.** (2018). Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na-and K-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(35), 16844-16848.
- [58] **Kipling, J. J., & Wright, E. H. M.** (1964). 683. The adsorption of stearic acid from solution by oxide adsorbents. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3535-3540.
- [59] **Stevens, D. A., & Dahn, J. R.** (2000). High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(4), 1271.
- [60] **Qiu, S., Xiao, L., Sushko, M. L., Han, K. S., Shao, Y., Yan, M., ... & Liu, J.** (2017). Manipulating adsorption–insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1700403.

- [61] **Alvin, S., Yoon, D., Chandra, C., Cahyadi, HS, Park, JH, Chang, W., ... ve Kim, J.** (2019). Sert karbondaki sodyum iyonu depolama mekanizmasını ortaya çıkarmak *Karbon* , 145 , 67-81.
- [62] **Harris, P. J.** (1997). Structure of non-graphitising carbons. *International Materials Reviews*, 42(5), 206-218.
- [63] **Harris, P. J.** (2013). Fullerene-like models for microporous carbon. *Journal of Materials Science*, 48(2), 565-577.
- [64] **Harris, P. J.** (2005). New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 30(4), 235-253.
- [65] **Stratford, J. M., Allan, P. K., Pecher, O., Chater, P. A., & Grey, C. P.** (2016). Mechanistic insights into sodium storage in hard carbon anodes using local structure probes. *Chemical communications*, 52(84), 12430-12433.
- [66] **Deng, Y., Dong, S., Li, Z., Jiang, H., Zhang, X., & Ji, X.** (2018). Applications of conventional vibrational spectroscopic methods for batteries beyond Li-ion. *Small Methods*, 2(8), 1700332.
- [67] **Zhao, C., Lu, Y., Li, Y., Jiang, L., Rong, X., Hu, Y. S., ... & Chen, L.** (2017). Novel methods for sodium-ion battery materials. *Small Methods*, 1(5), 1600063.
- [68] **Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., ... & Fujiwara, K.** (2011). Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 21(20), 3859-3867.
- [69] **Anji Reddy, M., Helen, M., Groß, A., Fichtner, M., & Euchner, H.** (2018). Insight into sodium insertion and the storage mechanism in hard carbon. *ACS Energy Letters*, 3(12), 2851-2857.
- [70] **Ruthven, D. M.** (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- [71] **Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [72] **Dou, X., Hasa, I., Hekmatfar, M., Diemant, T., Behm, R. J., Buchholz, D., & Passerini, S.** (2017). Pectin, hemicellulose, or lignin? Impact of the biowaste source on the performance of hard carbons for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 10(12), 2668-2676.
- [73] **Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Jauregui, M., Buchholz, D., Rojo, T., & Passerini, S.** (2018). Impact of the acid treatment on lignocellulosic biomass hard carbon for sodium-ion battery anodes. *ChemSusChem*, 11(18), 3276-3285.
- [74] **Zheng, F., Yang, Y., & Chen, Q.** (2014). High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nature communications*, 5(1), 5261.

- [75] **Zhang, X., Zhu, G., Wang, M., Li, J., Lu, T., & Pan, L.** (2017). Covalent-organic-frameworks derived N-doped porous carbon materials as anode for superior long-life cycling lithium and sodium ion batteries. *Carbon*, *116*, 686-694.
- [76] **Shinn, J. H.** (1984). From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure. *Fuel*, *63*(9), 1187-1196.
- [77] **Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V., & Brenner, D. W.** (2002). Carbon nanostructures. *Critical reviews in solid state and material sciences*, *27*(3-4), 227-356.
- [78] **Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., ... & Passerini, S.** (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, *23*, 87-104.
- [79] **Franklin, R. E.** (1950). The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. *Acta crystallographica*, *3*(2), 107-121.
- [80] **Cowlard, F. C., & Lewis, J. C.** (1967). Vitreous carbon—A new form of carbon. *Journal of Materials Science*, *2*, 507-512.
- [81] **Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., ... & Passerini, S.** (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, *23*, 87-104.
- [82] **ÖZSİN, G.** (2021). Na-iyon pillerin anotlarında karbon nanoyapılarının kullanımı üzerine bir derleme. *Politeknik Dergisi*, *24*(3), 1151-1170.
- [83] **Kamat, P. V.** (2019). Lithium-ion batteries and beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in chemistry—a virtual issue. *ACS Energy Letters*, *4*(11), 2757-2759.
- [84] **Shanmugam, R.** (2015). *Synthesis and characterizat on of inorganic materials for sodium-ion batteries*. Michigan State University.
- [85] **Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S., & Komaba, S.** (2018). Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion”. *The chemical record*, *18*(4), 459-479.
- [86] **Duan, X., Wang, L. ve Ma, J.** (2022). Na-İyon Pil. *Pil Teknolojileri: Malzemeler ve Bileşenler*, 125-152.
- [87] **Liang, Y., Lai, W. H., Miao, Z., & Chou, S. L.** (2018). Nanocomposite materials for the sodium-ion battery: a review. *Small*, *14*(5), 1702514.
- [88] **Bommier, C., & Ji, X.** (2018). Electrolytes, SEI formation, and binders: a review of nonelectrode factors for sodium-ion battery anodes. *Small*, *14*(16), 1703576.
- [89] **Lee, B., Paek, E., Mitlin, D., & Lee, S. W.** (2019). Sodium metal anodes: emerging solutions to dendrite growth. *Chemical reviews*, *119*(8), 5416-5460.
- [90] **Iermakova, D. I., Dugas, R., Palacín, M. R., & Ponrouch, A.** (2015). On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, *162*(13), A7060.

- [91] **Chevrier, V. L., & Ceder, G.** (2011). Challenges for Na-ion negative electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), A1011.
- [92] **Muñoz-Márquez, M. Á., Saurel, D., Gómez-Cámer, J. L., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martínez, E., & Rojo, T.** (2017). Na-ion batteries for large scale applications: a review on anode materials and solid electrolyte interphase formation. *Advanced Energy Materials*, 7(20), 1700463.
- [93] **Peters, J., Buchholz, D., Passerini, S., & Weil, M.** (2016). Life cycle assessment of sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 9(5), 1744-1751.
- [94] **Julien, C. M., Mauger, A., Groult, H., Zhang, X., & Gendron, F.** (2011). LiCo<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>2</sub> As Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, 23(2), 208-218.
- [95] **Linden, D., & Reddy, T. B.** (2002). Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill.
- [96] **Brandt, K.** (1994). Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 69(3-4), 173-183.
- [97] **Yoshio, M., Brodd, R. J., & Kozawa, A.** (2009). *Lithium-ion batteries* (Vol. 1, pp. 2-3). New York: Springer.
- [98] **Aifantis, K. E., Hackney, S. A., & Kumar, R. V.** (2010). *High energy density lithium batteries*. Weinheim: Wiley.
- [99] **Nazri, G. A., & Pistoia, G. (Eds.)**. (2008). *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science & Business Media.
- [100] **Uysal, M., Karshoğlu, R., Guler, M. O., Alp, A., & Akbulut, H.** (2009). Rod-and wire-like morphologies of tin oxide developed with plasma oxidation after electrodeposition. *Materials Letters*, 63(3-4), 422-424.
- [101] **Stein, T.** (2021). Carbon dioxide peaks near 420 parts per million at Mauna Loa observatory. *NOAA Research*, June, 7.
- [102] **Meteorological office, Mauna Loa carbon dioxide forecast for 2022**, (2022). [www.metoffice.gov.uk/research/climate/seasonal-to-decadal/long-range/forecasts/co2-forecast](http://www.metoffice.gov.uk/research/climate/seasonal-to-decadal/long-range/forecasts/co2-forecast) (accessed February 1, 2022).
- [103] **Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J. M.** (2011). Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 334(6058), 928-935.
- [104] **Tsiropoulos, I., Tarvydas, D., & Lebedeva, N.** (2018). *Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications*.
- [105] **Greenwood, N. N., & Earnshaw, A.** (2012). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- [106] **Carmichael, R. S.** (2017). *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals* (1988). CRC press.
- [107] **Tarascon, J. M.** (2020). Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness. *Joule*, 4(8), 1616-1620.

- [108] **Okoshi, M., Yamada, Y., Komaba, S., Yamada, A., & Nakai, H.** (2016). Theoretical analysis of interactions between potassium ions and organic electrolyte solvents: a comparison with lithium, sodium, and magnesium ions. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), A54.
- [109] **Braconnier, J. J., Delmas, C., Fouassier, C., & Hagenmuller, P.** (1980). Comportement electrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Materials Research Bulletin*, 15(12), 1797-1804.
- [110] **Li, Y., Lu, Y., Zhao, C., Hu, Y. S., Titirici, M. M., Li, H., ... & Chen, L.** (2017). Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. *Energy Storage Materials*, 7, 130-151.
- [111] **Shi, H., Barker, J., Saidi, M. Y., Koksang, R., & Morris, L.** (1997). Graphite structure and lithium intercalation. *Journal of power sources*, 68(2), 291-295.
- [112] **Bard, A. J., Inzelt, G., & Scholz, F. (Eds.)**. (2012). *Electrochemical dictionary*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [113] **Alvira, D., Antorán, D., & Manyà, J. J.** (2022). Plant-derived hard carbon as anode for sodium-ion batteries: A comprehensive review to guide interdisciplinary research. *Chemical Engineering Journal*, 447, 137468.
- [114] **Zhao, X., Ding, Y., Xu, Q., Yu, X., Liu, Y., & Shen, H.** (2019). Low-temperature growth of hard carbon with graphite crystal for sodium-ion storage with high initial coulombic efficiency: a general method. *Advanced Energy Materials*, 9(10), 1803648.
- [115] **He, H., Sun, D., Tang, Y., Wang, H., & Shao, M.** (2019). Understanding and improving the initial Coulombic efficiency of high-capacity anode materials for practical sodium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 23, 233-251.
- [116] **Zhang, Z., Du, Y., Wang, Q. C., Xu, J., Zhou, Y. N., Bao, J., ... & Zhou, X.** (2020). A yolk-shell-structured  $\text{FePO}_4$  cathode for high-rate and long-cycling sodium-ion batteries. *Angewandte chemie international edition*, 59(40), 17504-17510.
- [117] **Cheng, Z., Fan, X. Y., Yu, L., Hua, W., Guo, Y. J., Feng, Y. H., ... & Wang, P. F.** (2022). A rational biphasic tailoring strategy enabling high-performance layered cathodes for sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 134(19), e202117728.
- [118] **Zhao, L. F., Hu, Z., Lai, W. H., Tao, Y., Peng, J., Miao, Z. C., ... & Dou, S. X.** (2021). Hard carbon anodes: fundamental understanding and commercial perspectives for Na-ion batteries beyond Li-ion and K-ion counterparts. *Advanced Energy Materials*, 11(1), 2002704.
- [119] **Li, L., Zhang, D., Deng, J., Gou, Y., Fang, J., Cui, H., ... & Cao, M.** (2021). Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries. *Carbon*, 183, 721-734..
- [120] **Li, L., Zheng, Y., Zhang, S., Yang, J., Shao, Z., & Guo, Z.** (2018). Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes. *Energy & Environmental Science*, 11(9), 2310-2340.

- [121] Wang, P., Guo, Y. J., Chen, W. P., Duan, H., Ye, H., Yao, H. R., ... & Cao, F. F. (2023). Self-supported hard carbon anode from fungus-treated basswood towards sodium-ion batteries. *Nano Research*, 16(3), 3832-3838.
- [122] Beda, A., Escamilla-Pérez, A. M., Simonin, L., & Matei Ghimbeu, C. (2022). Vegetal-extracted polyphenols as a natural hard carbon anode source for Na-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 5(4), 4774-4787.
- [123] Wang, P., Wang, H., Liang, C., & Yu, K. (2023). Two-dimensional porous flake biomass carbon with large layer spacing as an anode material for sodium ion batteries. *Diamond and Related Materials*, 131, 109601.
- [124] Afzal, R. A., Pennells, J., Yamauchi, Y., Annamalai, P. K., Nanjundan, A. K., & Martin, D. J. (2022). Lignocellulosic plant cell wall variation influences the structure and properties of hard carbon derived from sorghum biomass. *Carbon Trends*, 7, 100168.
- [125] Arnaiz, M., Canal-Rodríguez, M., Carriazo, D., Villaverde, A., & Ajuria, J. (2023). Enabling versatile, custom-made lithium-ion capacitor prototypes: Benefits and drawbacks of using hard carbon instead of graphite. *Electrochimica Acta*, 437, 141456.
- [126] Emeksiz, C., & Burak, K. A. R. A. (2022). Enerji Depolama Teknolojilerinin İncelenmesi ve Karşılaştırmalı Analizi. *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, 6(2), 134-142.
- [127] Holm, S. R., Polinder, H., Ferreira, J. A., Van Gelder, P., & Dill, R. (2002, February). A comparison of energy storage technologies as energy buffer in renewable energy sources with respect to power capability. In *IEEE young researchers symposium in electrical power engineering* (No. s 1, p. 6).
- [128] Yağcıtekin, B. (2008). *Rüzgar enerjisi üretiminde depolama tekniği ve tahmin sistemleri kullanılarak enerji yönetim sisteminin geliştirilmesi* (Doctoral dissertation, Enerji Enstitüsü).
- [129] Broussely, M., & Pistoia, G. (Eds.). (2007). *Industrial applications of batteries: from cars to aerospace and energy storage*. Elsevier.
- [130] Yang, X., & Rogach, A. L. (2019). Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists. *Advanced Energy Materials*, 9(25), 1900747.
- [131] Xiao, L., Cao, Y., Henderson, W. A., Sushko, M. L., Shao, Y., Xiao, J., ... & Liu, J. (2016). Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries. *Nano Energy*, 19, 279-288.
- [132] Zhu, Y. E., Gu, H., Chen, Y. N., Yang, D., Wei, J., & Zhou, Z. (2018). Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries. *Ionics*, 24, 1075-1081.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Ahmet Tural YILDIZ

### ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans** : 2010, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2023, İnönü Üniversitesi, Enerji Bilimi Ve Teknolojileri Anabilim Dalı