

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON BATARYALARDA SİLİSYUM/KARBON
KOMPOZİTLERİNİN ANOT MALZEMESİ OLARAK
KULLANILMASI VE OPTİMİZASYONU

ALİ ÜÇTEPE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON BATARYALARDA
SİLİSYUM/KARBON KOMPOZİTLERİNİN
ANOT MALZEMESİ OLARAK
KULLANILMASI VE OPTİMİZASYONU

ALİ ÜÇTEPE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**THE USE AND OPTIMIZATION OF
Si-CARBON COMPOSITES AS ANODE
MATERIALS IN Li-ION BATTERIES**

ALİ ÜÇTEPE
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2019



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından/...../..... tarihinde tez savunma sınavı yapılan'ın tez çalışması Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. Rezan Demir GAKAN

ÜYE

: Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BENER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Tez çalışması kapsamında, Li-iyon bataryalar (Li-iyon) için karbon (C) yapılı malzemeler sentezlenerek Li-iyon pillerde test edilmiştir. Aynı zamanda nano boyutta silisyum (Si) temin edilerek karbon malzemeler ile kompozitleri (Si/C) oluşturulmuş ve sentezlenen kompozitler de Li-iyon pillerde test edilmiştir. Kompozitlerin eldesinde karbon kaynağı olarak glikoz, glikozamin, kitosan kullanılmıştır. Glikoz, glikozamin, kitosan malzemeleri mikrodalga sentezi ile elde edilerek, ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ve ardından bu malzemelerin anot düğme pilleri yapılarak galvanostatik şarj-deşarj çevrim testleri yapılmıştır. Si/C kompozit anot aktif malzemeleri de mikrodalgada sentezlendikten sonra ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ve ileri karbonizasyon sonrası malzemeler ile anot düğme pilleri yapılarak galvanostatik şarj-deşarj çevrim testleri yapılmıştır. Her iki durumda da elde edilen elektrotların karakterizasyon analizleri yapılarak karşılaştırmaları yapılmıştır. Kapasite-çevrim testlerinde 100 çevrim sonunda 915 mAh/g kapasite değeri ile en iyi sonuç Si-glikozamin kompozit-2 malzemesinde elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon, Karbon Anot Malzeme, Enerji Depolama, Silisyum/Karbon Anot Malzemeler.

SUMMARY

In the scope of the thesis, carbon (C) structured materials for lithium-ion batteries (Li-ion) were synthesized and tested in Li-ion batteries. At the same time, nanoparticles of silicon (Si) were obtained and prepared Si-carbon composites (Si/C). Si-C composites were also synthesized and tested in Li-ion batteries. Glucose, glucosamine, chitosan are used as carbon sources. Glucose, glucosamine, chitosan materials were obtained by microwave synthesis and subjected to advanced carbonization. Si/C composite anode active materials were also synthesized in microwaves and then carbonized. After carbonization, anode half cell batteries were prepared and galvanostatic charge-discharge cycle tests were performed. In both cases, characterization analyzes of the obtained electrodes were made and compared. At the end of 100 cycles of capacity-cycle tests, the best result with 915 mAh/g capacity was obtained in Si-glucosamine composite-2 material.

Key Words: Lithium-ion, Carbon Anode Material, Energy Storage, Silicon / Carbon Anode Material.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında yönlendiren ve şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Burcu DURSUN, Burak TEKİN ve batarya araştırma laboratuvarı grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi, manevi her zaman yanımda olan, beni her daim destekleyen aileme ve tez yazma sürecinde yanımda olan ve beni destekleyerek motivasyonumu hep üst seviyede tutan hayatımın anlamına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. BATARYA SİSTEMLERİ	3
2.1. Bataryaların Tarihsel Gelişimi	3
2.2. Bataryaların Sınıflandırılması ve Karşılaştırılması	6
3. LİTYUM İYON BATARYALAR	8
3.1. Lityum-İyon Pil Bileşenleri ve Çalışma Mekanizması	8
3.2. Lityum İyon Bataryalarda Anot Elektrot	14
3.2.1. Lityum Metal Anot Elektrot	15
3.2.2. Grafit Anot Elektrot	15
3.2.3. İkili Alaşım Anot Elektrot	17
3.2.4. Silisyum Anot Elektrot	18
4. KARBON ESASLI MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ	22
4.1. Hidrotermal Karbonizasyon	23
4.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Karbonizasyon	24
5. ELEKTROT KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	26
5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)	26
5.2. Enerji Dağılımlı X-Ray (EDX)	27
5.3. Taramalı Elektron Mikoskobu (SEM)	29
5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	30
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
6.1. Karbon Anot Elektrotların Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenmesi	31

6.2. Silisyum-Karbon Anot Elektrotların Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenmesi	32
6.3. Düğme Pil Hazırlanması	33
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	36
7.1. Karbon Anot Elektrotların Mikrodalga Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonları	36
7.1.1. Glikoz Kullanımı ile Elde Edilen Karbon Anot Elektrot	40
7.1.2. Glikozamin Kullanımı ile Elde Edilen Karbon Anot Elektrot	42
7.1.3. Kitosan Kullanımı ile Elde Edilen Karbon Anot Elektrot	44
7.2. Karbon Anot Elektrotların Elektrokimyasal Sonuçları	46
7.3. Silisyum-Karbon Anot Elektrotların Mikrodalga Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonları	47
7.3.1. Si-Karbon Kompozitlerini Hazırlama	48
7.3.2. Glikoz Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot	51
7.3.3. Glikozamin Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot	53
7.3.4. Kitosan Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot	55
7.4. Silisyum-Karbon Anot Elektrotların Elektrokimyasal Test Sonuçları ve Değerlendirilmesi	57
7.4.1. Glikoz Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot	57
7.4.2. Glikozamin Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot	58
7.4.3. Kitosan Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot	60
8. GENEL SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
dk	: Dakika
g	: Gram
L	: Litre
Li	: Lityum
mAh/g	: Miliamper saat/gram
ml	: Mililitre
mV	: Milivolt
Nm	: Nanometre
sa	: Saat
U	: Uranyum
V	: Volt
CE	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DMC	: Dimetilkarbonat
EC	: Etilenkarbonat
EDS/EDX	: Enerji dağılımlı X-ray analizi
FEC	: Floraetilenkarbonat
FT	: İleri karbonizasyon
FTIR	: Geçirimli elektron mikroskopisi
GED	: Gravimetrik enerji yoğunluğu
HTC	: Hidrotermal karbonizasyon
Li-iyon	: Li-iyon
LiCoO ₂	: Lityumkobaltoksit
LiPF ₆	: Lityumhegzaflorakarbon
MW	: Mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon
Ni-Cd	: Nikel kadmiyum
Ni-MH	: Nikel metal hidrür
SEI	: Katı elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

TEM : Geçirimli elektron mikroskopisi
TGA : Termogravimetrik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Alessandro Volta tarafından keşfedilen pil.	4
2.2: Çinko ve bakır elektrotlardan oluşan Daniell pili.	4
2.3: Şarj edilebilir pillerin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması	7
3.1: Lityum metali.	8
3.2: Li-iyon pil şarj-deşarj prosesi şematik gösterimi.	10
3.3: Li-iyon pildeşarj prosesi şematik gösterimi.	10
3.4 1 M LiPF ₆ EC/DEC (2:1) elektrolit kullanılan grafit/lityum pil ilk çevrimi.	13
3.5: Karbon tabakasının hekzagonal yapısı.	17
3.6: Seçilen alaşımlama reaksiyonları için gravimetrik ve hacimsel kapasiteler.	17
3.7: Silikonun hücre bozulma mekanizmaları.	19
3.8: Karbonun lityum hacim büyümesini presleme görüntüsü.	21
4.1: Biyokütle dönüşümünün farklı işlemlerini karşılaştıran diyagram.	24
4.2: Su molekülünün elektrik dipolü.	25
5.1: Klasik dispersif IR spektrometresinin blok diyagramı.	27
5.2: Enerji dağılımlı X-Ray diyagramı.	28
5.3: Bir elektron mikroskopunda tipik dispersif dalga boyu tarama.	29
5.4: SEM şematik gösterimi.	30
5.5: T _i sıcaklığında başlayıp T _f sıcaklığında sona eren bozunma reaksiyonunun TGA ile analizi, grafiksel gösterimi.	30
6.1: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı malzeme kaplama cihazı.	33
6.2: Anot malzemesi ile kaplanmış bakır folyo.	33
6.3: Düşme pil boyutunda kesilen numuneler.	34
6.4: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı kesme cihazı.	34
6.5: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı glove-box.	35
6.6: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı hidrolik pres.	35
7.1: 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikoz malzemesine ait vial görüntüleri.	37

7.2:	a) 1 sa, b) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikoz malzemesi kalıntı görüntüleri.	37
7.3:	a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesine ait vial görüntüleri.	38
7.4:	a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesi kalıntı görüntüleri.	38
7.5:	a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemesine ait vial görüntüleri.	39
7.6:	a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemesi kalıntı görüntüleri.	39
7.7:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılan glikoz malzemesi FTIR grafiği.	40
7.8:	2 sat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikoz malzemesi FTIR grafiği.	41
7.9:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılan glikoz malzemesinin 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	41
7.10:	1 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılan glikozamin malzemesi FTIR grafiği.	42
7.11:	1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikozamin malzemesi FTIR grafiği.	43
7.12:	1 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılan glikozamin malzemesinin 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	43
7.13:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılan kitosan malzemesi FTIR grafiği.	44
7.14:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi (MW) ve 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi sonrası 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon (FT) yapılan kitosan malzemesine ait FTIR grafiği.	45
7.15:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılan kitosan malzemesinin 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	45
7.16:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi sonrası 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikoz, glikozamin ve kitosan malzemeleri SEM görüntüleri (5 µm).	46

7.17:	a, c, e) Mikrodalga sentezine tabii tutulmuş glikoz, glikozamin, kitosan malzemeleri ile yapılan pil voltaj (Li'ye karşı)-kapasite grafikleri ve b, d, f) kapasite-çevrim grafikleri.	47
7.18:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılmış Si-glikoz anot elektrot malzemesi 6 saat 750 °C ileri karbonizasyon sonrası TGA sonuçları.	49
7.19:	1 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılmış Si-glikozamin anot elektrot malzemesi 6 saat 750 °C ileri karbonizasyon sonrası TGA sonuçları.	50
7.20:	2 saat 200 °C mikrodalga sentezi yapılmış Si-kitosan anot elektrot malzemesi 6 saat 750 °C ileri karbonizasyon sonrası TGA sonuçları.	51
7.21:	Kompozit-1 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	51
7.22:	2 saat 200 °C'de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-1 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.	52
7.23:	Kompozit-2 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	52
7.24:	2 saat 200 °C'de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-2 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.	53
7.25:	Kompozit-3 anot elektrot malzemesinin 1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	53
7.26:	1 saat 200 °C'de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-3 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.	54
7.27:	Kompozit-4 anot elektrot malzemesinin 1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C 'de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	54
7.28:	1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-4 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.	55

7.29:	Kopozit-5 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	55
7.30:	2 saat 200 °C'de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş Kopozit-5 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.	56
7.31:	Kompozit-6 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.	56
7.32:	2 saat 200 °C'de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C'de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-6 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.	57
7.33:	Kompozit-1 ve kompozit-2 malzemelerine ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite ve kapasite-çevrim grafikleri.	58
7.34:	Kompozit-3 ve kompozit-4 malzemelerine ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite ve kapasite-çevrim grafikleri.	59
7.35:	a) Si-glikoz b) Si-glikozamin kompozit malzemesinin çevrimsel voltmetre grafiği.	60
7.36:	Kompozit-1 ve kompozit-2 malzemelerine ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite ve kapasite-çevrim grafikleri.	61
7.37:	Kompozit-2, kompozit-4 ve kompozit-6 malzemelerine ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite ve kapasite-çevrim grafikleri.	62

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bataryanın tarihsel gelişimi.	3
3.1: Çeşitli anot materyallerinin karşılaştırılması.	14
7.1: 0,5 g malzemeler ile yapılan mikrodalga sentezi sonrası kalan malzeme miktarları.	39
7.2: İleri karbonizasyon sonrası kalan malzeme miktarları.	48
7.3: Si-glikoz kompozit karışım oranları.	49
7.4: Si-glikozamin kompozit karışım oranları.	50
7.5: Si-kitosan kompozit karışım oranları.	50

1. GİRİŞ

Enerji, insan yaşamında ve toplumların ekonomik olarak gelişmesinde tartışmasız bir önceliğe sahiptir. Özellikle elektrik enerjisi, sanayide ve konutlarda, vazgeçilmez olup, toplumun refah seviyesinin ve ekonomik gelişiminin artışı açısından da büyük önem teşkil etmektedir. Teknoloji alanında meydana gelen gelişmeler, var olan enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmasını ve enerjinin depolanması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Bireysel olarak kullanılan elektronik aletler (tablet/masaüstü/dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, kameralar, fotoğraf makineleri, mp3 çalarlar, televizyonlar vb.) ve hibrit/elektrikli araçlar için de yeni enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekliliği anlaşılmıştır. Enerji depolama sistemlerinde şarj edilebilir pil teknolojisi oldukça kritik bir öneme sahiptir. Lityum-iyon (Li-iyon) bataryalar yüksek enerji ve güç yoğunluklarından, uzun çevrim ömürlerinden, geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilmelerinden ve güvenli olmalarından dolayı taşınabilir elektronik aygıtlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Li-iyon batarya alanında önemli gelişmeler sağlanmış, mevcut Li-iyon teknolojileriyle 230 Wh/kg kütleli enerji yoğunluğu elde edilmiştir.

İlk Li-iyon tasarımı 1980 yılında ortaya çıkmış, 1990 yılının başlarında Sony tarafından piyasaya sürülmüştür. Bu geliştirilen batarya prototipinde lityumkobaltoksit (LiCoO_2) katot (pozitif elektrot), grafit karbon anot (negatif elektrot) ve lityumhegzaflorofosfat (LiPF_6) tuzu içeren karbonatlar da sıvı elektrolit olarak kullanılmış olmasına rağmen günümüze kadar enerji yoğunluğunun artımını ve güvenlik risklerinin gözetildiği yeni nesil batarya üretiminde kayda değer bir atılım yapılmamıştır. Düşük enerji yoğunluğuna sebep olan bir parametre de kullanılan anot malzemesidir. Ticari pillerde %95 oranında kullanılan grafit karbon her bir karbon hegzagonlarına bir Li-iyonunun nüfus etmesiyle (LiC_6) 372 mAh/g teorik kapasiteye ulaşırlar. Ancak daha yüksek kapasite verebilen anot malzemelerinin de araştırılması gerekmektedir. Bu anot elektrotlardan en öne çıkan seçenek 4200 mAh/g teorik kapasite verebilen silisyumdur. Fakat silisyumun batarya deşarjı sırasında çok fazla hacim genişlemesine (%400'e kadar) maruz kalması, elektrotun tabakalaşması ve morfoloji değişimi, kararsız katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumu gibi problemlerden dolayı Si, tek başına kullanılamaz. Sözü edilen

problemleri önlemek amacıyla literatürde Si parçacık büyüklüğünün küçültülmesi, ince filmlerin veya nano tellerin kullanılması, inaktif / aktif matrisin dağıtılması, 3D gözenekli yapıların hazırlanması, karbonla kaplama/karıştırma ve polimer bağlayıcıların optimize edilmesi gibi çalışmalar yapılarak ilerleme kaydedilmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Enerjinin verimli kullanımı ön plana çıktıkça Li-iyon pil yatırımları daha da güçlenmekte ve yeni gelişmelere verilen önem gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle, günümüzde kullanılan pillerin genel özellikleri değiştirilerek, daha yüksek verime sahip piller üretilmesi amaçlanmakta ve çalışmalar giderek artmaktadır. Tez çalışması kapsamında, anot malzemesinin teorik kapasitesinin grafit anotlara göre arttırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda anot malzemesi olarak kullanılması düşünülen nano boyutta Si temin edilecek ve farklı karbon kompozitleri (Si/C) oluşturularak Li-iyon pillerde test edilecektir. Si/C kompozitlerinin elde edilmesinde karbon kaynağı olarak biyoatık ve karbonhidratlar kullanılacak ve elektrolit malzemeleri mikrodalgada sentezlenecektir. Geliştirilen Si/C anot aktif malzemeleri galvanostatik şarj-deşarj yapılarak test edilecektir.

2. BATARYA SİSTEMLERİ

2.1. Bataryaların Tarihsel Gelişimi

Pil, diğer adıyla batarya, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan elektrokimyasal hücredir. Piller aynı zamanda “+” ve “-” kutupları olan ve kutupları gerekli cihazlara bağlandığında elektriksel akım oluşturan genelde kapalı kap içine alınmış çeşitli tip ve boyutlardaki araçlardır. Bataryanın tarihsel gelişimi Tablo 2.1’de gösterilmiştir [1].

Tablo 2.1: Bataryanın tarihsel gelişimi.

1791	Luigi Galvani	Hücrel elektrik bulundu.
1800	Alessandro Volta	Volta pili icat edildi.
1802	William Cruickshank	İlk seri bağlı tekne tipi batarya üretildi.
1820	Andre-Marie Ampere	Elektrik ve manyetizma ilişkisi keşfedildi.
1833	Michael Faraday	Faraday kanunları duyuruldu.
1836	John F. Daniell	Daniell pili icat edildi.
1839	William Robert Grove	Yakıt pili icat edildi.
1859	Gaston Plante	Kuru asit batarya icat edildi.
1868	Georges Leclanche	Leclanche pili icat edildi.
1899	Waldmar Jungner	Nikel-kadmiyum batarya icat edildi.
1901	Thomas A. Edison	Nikel-demir batarya icat edildi.
1932	Shlecht & Ackermann	Sinterlenmiş kutuplu plaka üretildi.
1947	Georg Neumann	Sızdırmaz nikel-kadmiyum batarya üretildi.
1949	Lew Urry	Alkalın-manganez batarya üretildi.
1970’ler		Valf kontrollü kurşun batarya geliştirildi.
1990		İlk ticari nikel-metal batarya üretildi.
1991	Sony	İlk ticari lityum-iyon batarya üretildi.
1992	Kordesch	İlk ticari geri dönüştürülebilir alkalın batarya üretildi.
1994	Bellcore	İlk ticari lityum-iyon polimer batarya üretildi.

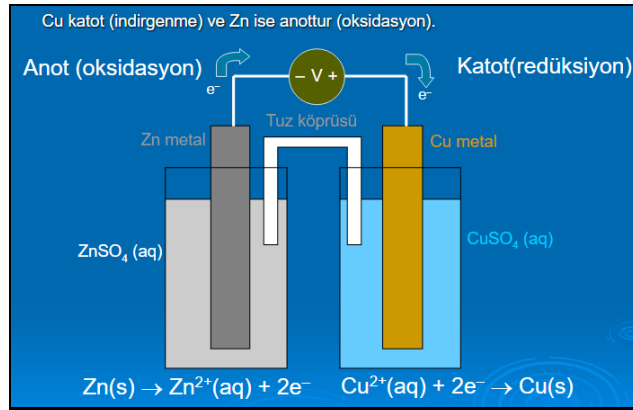
Tarihte, ticari olarak kullanılan ilk pil Volta pili olarak bilinmektedir. 1800’lü yıllarda Alessandro Volta, keşfettiği pil düzeneğinde (Şekil 2.1, [1]) kap içerisindeki sülfürik asit çözeltisinin birbirinden uzak iki ayrı uç kısmına çinko ve bakır tabakalar yerleştirmiş ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik akımı elde edebileceğini ispatlanmıştır. Kutuplar arasındaki potansiyel farkın birimi Alessandro Volta’nın anısına “volt” olarak adlandırılmış ve günümüzde de bu şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2.1: Alessandro Volta tarafından keşfedilen pil.

Volta'nın icat ettiği bu pil tek elektrolite sahipti ve hacimsel olarak çok büyüktü. 1836'da John Frederic Daniell, hacmen daha küçük, polarizasyon sorunları ortadan kaldırılmış ve gözenekli bir yapı ile birbirinden ayrılmış 2 elektrolitli pili icat edildi.

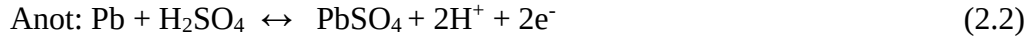
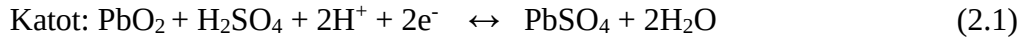
Daniell pili, elektrokimyasal devrelerde hidrojen ve bakırdan daha yüksek potansiyele sahip olan çinkonun, negatif yüklenmiş sülfat (SO_4^{2-}) ile tepkimeye girmesiyle çalışır. Pozitif yüklenmiş olan hidrojen iyonları bakırdaki elektronları yakalayıp hidrojen gazı (H_2 baloncukları) oluşturur. Bu olay çinko çubuğu negatif elektrot, bakır çubuğu da pozitif elektrot yapar. Daniell pili şematik gösterimi ve elektrokimyasal reaksiyonları Şekil 2.2'de verilmiştir [2].



Şekil 2.2: Çinko ve bakır elektrotlardan oluşan Daniell pili.

Daniell pilinin kullanımının, katot aktif malzemesinden kaynaklanan kendiliğinden deşarj olma sorunu nedeniyle ticari olarak kısıtlı kalması üzerine, 1859 yılında Plante tarafından keşfedilen kurşun asit pillerinin önemi artmıştır. Yıllar içinde geliştirilen bu piller endüstriyel boyutta üretilmeye devam etmiştir. Kurşun

asit pillerinin, elektrot reaksiyonları (2.1) ve (2.2) numaralı denklemlerle gösterilmiştir.



Gelişen teknoloji, ticari olarak bilinirliği yüksek olan Nikel-kadmiyum (Ni-Cd) ve Ni-metal hidrit (Ni-MH) pilleriyle ilerleme kaydederek; Li-iyon pil teknolojisinin ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Lityum (Li), yüksek elektrokimyasal potansiyeli ile en yüksek enerji-ağırlık oranına sahip olma özelliği ile teorik olarak pil üretimi için en uygun malzeme olarak nitelenmektedir. G.N. Lewis, 1912 yılında, bu özellikleriyle dikkat çeken lityum elementini kullanarak piller üzerinde çeşitli deneyler yapmıştır. İlk Li-iyon pil endüstride 1970'lerde yer almıştır. 1980 yılında, Professor John B. Goodenough LiCoO_2 'i katot olarak kullanmış ve Dr. Rachid Yazami ise grafit anotunu keşfetmiştir [3].

1990 yılının şubat ayında, LiCoO_2 'in katot malzemesi, grafitin de anot olarak kullanılmasıyla ortaya çıkarılan bir pil çeşidi Sony tarafından sunulmuştur [4]. Bu pil, iyi şarj-deşarj performansı ve yüksek kapasitesiyle dikkat çekmeyi başarmıştır. Böylece, ticari boyutta ilk Li-iyon pil, Sony tarafından dünyaya tanıtılmıştır. Bu sistemin en büyük başarısı, Li-iyonlarının kendi kendine tersinir bir şekilde eklenip ayrılmasına olanak sağlayan karbon materyalinin, Li metali yerine anot olarak kullanılmasıdır. Aradan geçen 20 yıllık sürede, Li-iyon pil teknolojisi sürekli geliştirilmiş ve video kameralar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, portatif güç kaynakları ve diğer elektronik ürünler için ilk tercih olarak hızlı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Geniş ölçekli Li-iyon pil ise, elektrikli araçlar (EVs) ve voltaj dengeleme sistemleri için güç kaynağı olarak kullanılmak üzere adaydır ve farklı otomotiv şirketleri tarafından denenmektedir [5].

2.2. Bataryaların Sınıflandırılması ve Karşılaştırılması

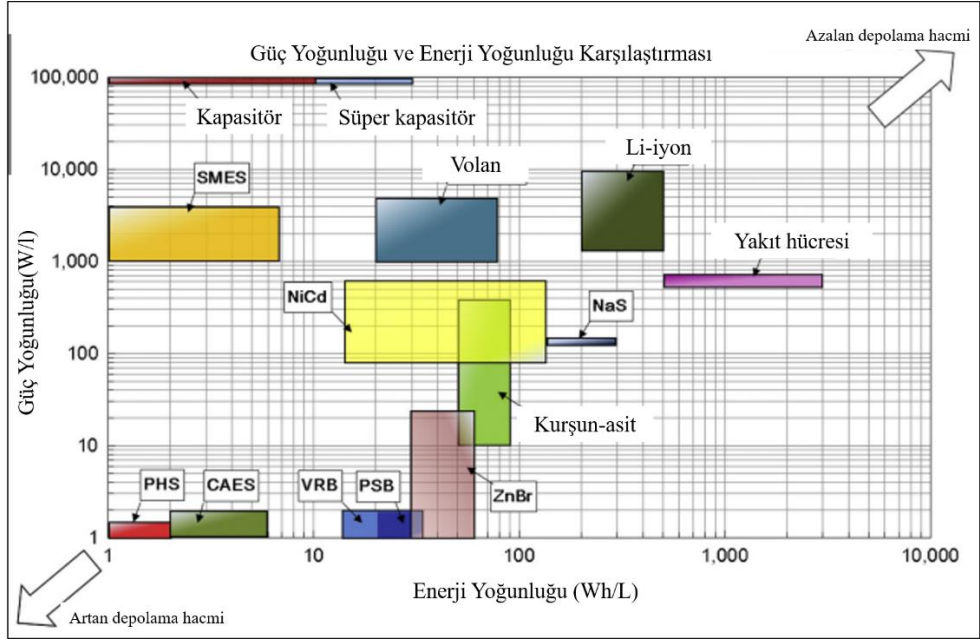
Piller diğer adıyla bataryalar, çalışma prensibine ve mekanizmasına göre; birincil piller, ikincil piller olarak iki gruba ayrılabilir.

Birincil piller, tekrar şarj edilemeyen pillerdir. Bu pillerde elektrokimyasal reaksiyonlar tersinmezdir. Bu piller, belirli bir miktarda reaktif bileşen içerip yalnızca bir kez deşarj olabilirler. Reaktif bileşenler deşarj sırasında tamamen harcandığından, pilin tekrar kullanılması mümkün olmaz. Elektrot olarak çinko ve bakırdan oluşan Daniell pilleri, en bilinen birincil pil örneğidir. Alkali piller ve lityum pilleri de en yaygın birincil pillerdir.

İkincil piller, birincil pillerin aksine yeniden şarj edilebilen pillerdir. Bu pillerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar tersinir olarak şarj ve deşarj reaksiyonları olarak çevrim yapmaktadır. Hücre deşarj olduktan sonra, dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile elektrokimyasal reaksiyonun tersine işlemesi sağlanır. Bileşenler orijinal formlarında tekrar depolanır ve depolanan elektrokimyasal enerji tekrar kullanılabilir. Bu prosesler tekrarlanabilir, böylelikle pil uzun süre boyunca kullanılabilir. Araçlarda kullanılan kurşun-asit bataryalar ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılan Li-iyon bataryalar, tekrar şarj edilebilir pillere verilebilecek en bilinen örneklerdir.

Yakıt pilleri, birincil ve ikincil pillerin aksine, sürekli proseslerde kullanılır. Çoğunlukla hidrojen ve oksijen olan bileşenler, hücreye sürekli olarak dışarıdan gönderilir. Yakıt pilleri tersinmez sistemlerdir. Birincil ve ikincil pillerin ile yakıt pilleri arasındaki en belirgin fark; birincil ve ikincil piller kapalı sistemler iken, yakıt pilleri, dış bir kaynaktan yakıt alan açık sistemlerdir.

Günümüzde fosil enerji kaynaklarının azalması ile birlikte rüzgâr ve güneş enerjisi gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır. Rüzgâr ve güneş enerji istasyonları ve elektrikli araçlara artan ilgi ve talepleri karşılamada Li-iyon piller, ikincil batarya sistemleri olarak önemli bir yere sahiptir [6].



Şekil 2.3: Şarj edilebilir pillerin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması.

3. LİTYUM İYON BATARYALAR

Li-iyon piller, mükemmel çevresel uyumlulukları, uzun çevrim ömrü, düşük kendi kendine deşarj oranı, esnek ve hafif tasarımları, yüksek güç oranları sunma yeteneklerinden dolayı en cazip enerji depolama sistemleri olmuştur. Bu özellikleri ile mobil uygulamalar ve elektrikli araçlar için yaygın güç kaynakları haline gelmiştir. Elektronik cihazlar ve hibrid elektrikli araçların sürekli artan güç talepleri, yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li-iyon bataryaları geliştirmeye yönelik geniş çaplı çalışmalara ilgi uyandırmıştır.

3.1 . Lityum-İyon Pil Bileşenleri ve Çalışma Mekanizması

Yüksek enerji yoğunluklu piller için yapılan araştırmalar, 6,941 g/mol atom ağırlığı ve 0,53 g/cm³ özgül ağırlığı ile en hafif ve elektronegatifliği en düşük (3,04 V, standart hidrojen elektrota karşı) alkali metal olan lityum metalinin keşfedilmesine sebep olmuştur (Şekil 3.1). Lityum metalinin teorik enerji yoğunluğunun 3,86 Ah/g ile en yüksek olması da lityum metalini öne çıkarmaktadır.



Şekil 3.1: Lityum metali.

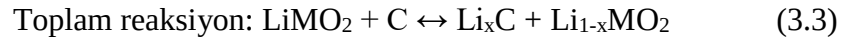
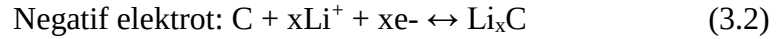
Bataryalar kimyasal enerjiyi depolayan elektrik enerji kaynaklarıdır. Bataryaların genel tasarımı, anot, katot, separator ve elektrolit olmak üzere dört ana bileşen üzerine kurulmuştur. Bataryalarda, kimyasal enerji termodinamik olarak uygun bir kimyasal reaksiyon vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Şarj edilebilir bir pil için bu dönüşüm geri döndürülebilir olmalıdır. Bu genel reaksiyon, iki yarım reaksiyona bölünür; bu yarım reaksiyonların her biri, aktif madde ile Li veya Li-iyonlarının reaksiyona girmesi veya bu iyonların malzemeden ayrılması

reaksiyonlarını içermektedir. Konvansiyonel olarak, deşarj reaksiyonu sırasında, yani pil enerji üreteceği zaman; indirgeme (elektron ve Li iyonlarının kazanımı) katotta meydana gelirken, oksidasyon (elektron ve Li iyonlarının kaybı) anotta meydana gelmektedir.

Elektron transfer oranını kontrol etmek için, katot iyonik olarak iletken fakat elektriksel olarak yalıtkan bir ortam, tipik olarak bir sıvı veya polimerik elektrolit kullanarak anottan fiziksel ve elektriksel olarak izole edilmelidir. Kısa devrenin önlenmesi için genellikle iki elektrot arasındaki mekanik ayırma için gözenekli, elektriksel olarak yalıtıcı bir ayırıcı kullanılır [7].

Günümüzde ticari Li-iyon hücresi, karbon anot olarak grafit ve karşılığında LiCoO_2 gibi bir lityum geçiş metal oksit katodu içermektedir. (Hossain, 1995). İki elektrot, çözünmemiş bir lityum tuzu (örn. LiPF_6) içeren sulu olmayan bir elektrolite batırılır. Elektrolit çözücü, organik bir sıvıdır veya etilen karbonat (EC) ve di-etil karbonat (DEC) gibi çeşitli karışımlardır [8].

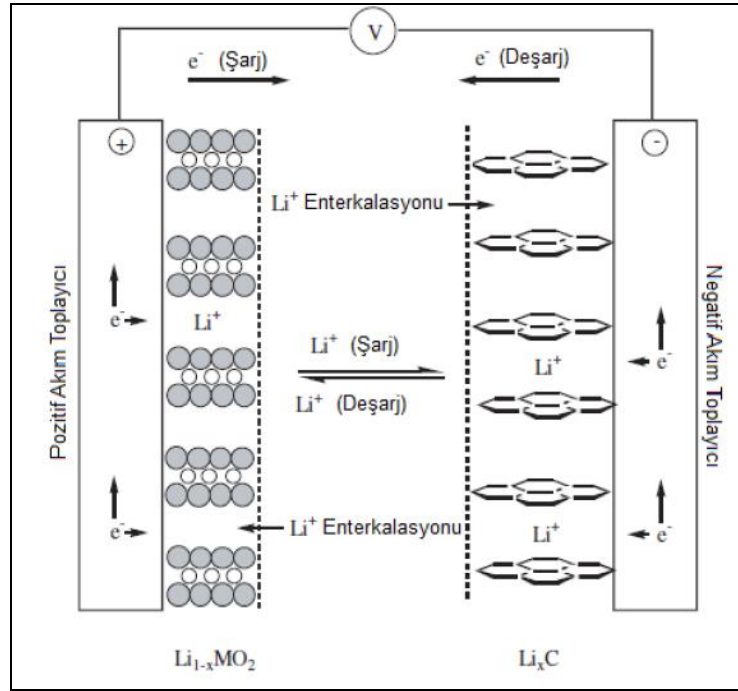
Mevcut Li-iyon pillerde yarı hücre reaksiyonları ve toplam pil kimyasal reaksiyonu aşağıdaki şekildedir [9]:



LiMO_2 pozitif elektrodu gösterir, M bir metali temsil eder (LiCoO_2 buna örnek olarak verilebilir). C ile grafit gibi karbon yapıları bir negatif malzeme temsil edilir. Toplam pil reaksiyonları için, sağ yandaki ok pilin şarj prosesini, sol yandaki ok ise deşarj prosesini gösterir.

Tam şarjlı durumda; Li, anot malzemesinde (örn., grafit) depolanır. Deşarj sırasında; Li, anottan ayrılarak; elektrolit vasıtasıyla Li^+ iyonları biçiminde katoda doğru hareket eder ve katodun (LiMO_2) yapısına katılır. Eşzamanlı olarak, bir yüke güç sağlamak için akım oluşturan bir harici devre vasıtasıyla elektronlar anottan çıkar (oksidasyon) ve katot yapısına (indirgeme) katılmaktadır. Deşarj işlemi, iki elektrot arasındaki potansiyel fark çok düşük hale gelene kadar devam eder, hücrenin tamamen deşarj olduğu durumda sonlanır [6].

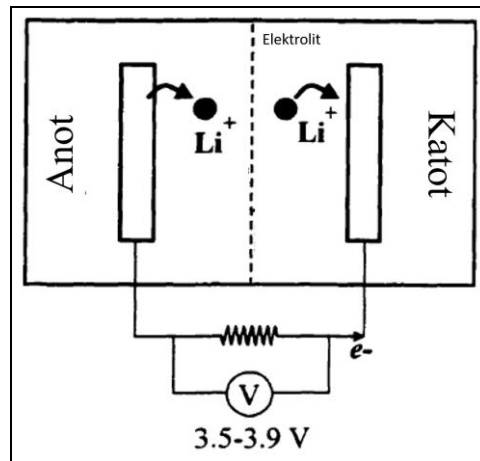
Li-iyon pillere ait şarj-deşarj prosesi şekil 3.2’de gösterilmiştir [9].



Şekil 3.2: Li-iyon pil şarj-deşarj prosesi şematik gösterimi.

Li^+ iyonlarının elektrotlara girdiği prosesler “Li girişi”, elektrotlardan ayrıldığı proses ise “Li çıkışı” olarak adlandırılır.

Li-iyon pil deşarj şematik görünümü Şekil 3.3’de gösterilmektedir [8].



Şekil 3.3: Li-iyon pil deşarj prosesi şematik gösterimi.

Pil potansiyeli, potansiyometre adı verilen elektrik devresi kullanılarak ölçülen anot ve katot elektromotor kuvvetleri sayesinde hesaplanabilir.

$$E^{\circ}_{pil} = E^{\circ}_{ind}(katot) - E^{\circ}_{ind}(anot) = E^{\circ}_{ind}(katot) + E^{\circ}_{oks}(anot) \quad (3.4)$$

Bir pildeki elektrotlarda üretilen ya da depolanan kimyasallarla iletilen maksimum elektrik enerjisi, elektrokimyasal serbest enerji değişimine (ΔG) bağlı olarak değişir. Elektrokimyasal pil reaksiyonu standart serbest enerji değişimi (ΔG°) (Denklem 3.5)'de gösterildiği şekilde hesaplanır.

$$G^{\circ} = -n \times F \times E^{\circ} \quad (3.5)$$

Denklemde, reaksiyona giren elektron sayısı; n ile, Faraday sabiti (96500 coulomb/mol); F ile, standart elektromotor kuvveti; E° ile gösterilir. Standart serbest enerji değişimi (G°), dış devreden geçen elektrik enerjisinin aktarımını sağlayan bir itici güçtür. Elektromotor kuvveti ölçümü ile, aktivite katsayıları, denge sabitleri ve çözünübilirlik ile birlikte serbest enerji, entropi ve entalpi değişimi hakkında da bilgi edinilebilir.

Şartlar standart durumda değilse, pil voltajı (E), Nernst denklemi (Denklem 3.6) ile hesaplanır:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln K \quad (3.6)$$

Denklemde; K, denge sabitini; R, gaz sabitini; T ise sıcaklığı göstermektedir [9].

Anotta, elektrik akımı, ile malzeme kütlesi, arasında bir bağlantı bulunur. Faraday'ın ilk kanunu olarak bilinen bağıntıda, elektrotlarda kazanılan ürün kütlesi ile pile sağlanan akım, var olan akımın süresi ve analiz edilen malzemenin molar kütlesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Diğer bir ifadeyle, elektrolitik bir pilin her bir elektrotunda biriken madde miktarı, pilden geçen elektrik miktarıyla doğrudan orantılıdır.

Faraday'ın ilk kanununa göre hesaplama; denklem 3.7'de verilen denklem ile yapılır.

$$m = \frac{M}{z \times F} \times I \times t \quad (3.7)$$

Denklemden; m, aktif kütle; M, molar kütle; z, elektron sayısı; F, Faraday sabiti (96500 C/mol; 26,8 Ah/mol); t, zaman'ı ifade etmektedir [10].

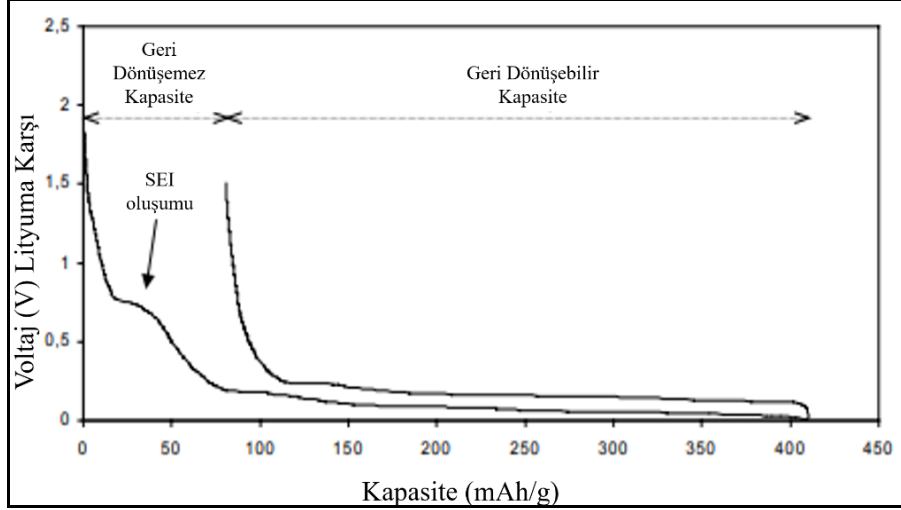
Li-iyon pil kimyası, tüm ikincil piller gibi, belirtilen tüm elektrokimyasal değerlerle birlikte birçok farklı faktörden etkilenir. Bu faktörler arasında, gravimetrik enerji yoğunluğu (mWh/g), gravimetrik kapasite (mAh/g), volumetrik kapasite (mAh/cm³) ve kendiliğinden deşarj olma sayılabilir. Gravimetrik enerji yoğunluğu (GED), 3.8 nolu denklem ile ifade edilir.

$$GED = E \times GC \quad (3.8)$$

Burada; E, operasyon voltajını (volt); GC, gravimetrik kapasiteyi (mAh/g) göstermektedir. Gravimetrik kapasite, pil reaksiyonlarında kazanılan toplam şarj miktarını belirtir [10].

Li-iyon pillerin performansını etkileyen önemli bir özellik, katı elektrolit ara yüzeyi olarak bilinen, elektrolitin ayrışması nedeniyle elektrot yüzeyinde kendiliğinden oluşan katı elektrot ara yüzeyidir. Bu film, bir pilin ilk çevrimi esnasında pil elektrokimyasal mekanizmasında kullanılan elektrolit ve katkı maddelerinin, ilk şarj çevrimi esnasında bozunması ve daha sonra anot materyal üzerinde birikmesiyle oluşur. Bu oluşum prosesi tersinmezdir ve bu nedenle, özellikle batarya ilk çevriminde kapasite kaybı olarak görülür (Şekil 3.4), [10]. Bu film tabakası genellikle elektriksel açıdan yalıtkan fakat iyonik olarak iletkenidir.

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi lityum interkalasyona 0,2 V'larda başlar. İlk deşarj çevrimi sırasında 0,8 V'larda meydana gelen elektrolit indirgenmesinden dolayı grafit yüzeyinde SEI tabakası oluşur. Grafit yüzeyinde oluşan bu tabaka, pasifleştirici bir görev görür ve çözücü interkalasyonunu önlerken Li-iyonlarının taşınmasına izin verir. Çözücünün lityumla birlikte grafit anota enterkalasyonu grafit tabakalarının eksfoliasyonuna neden olur ve lityumun daha fazla enterkale olmasını engelleyen zararlı bir etki gösterir. Tabaka ayrıca, elektrolitin çevrimler boyunca daha fazla indirgenmesini engelleyen elektronik bir yalıtkan işlevi görür [10].



Şekil 3.4: 1 M LiPF₆ EC/DEC (2:1) elektrolit kullanılan grafit/lityum pil ilk çevrimi.

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi lityum interkalasyona 0,2 V'larda başlar. İlk deşarj çevrimi sırasında 0,8 V'larda meydana gelen elektrolit indirgenmesinden dolayı grafit yüzeyinde SEI tabakası oluşur. Grafit yüzeyinde oluşan bu tabaka, pasifleştirici bir görev görür ve çözücü interkalasyonunu önlerken Li-iyonlarının taşınmasına izin verir. Çözücünün lityumla birlikte grafit anota enterkalasyonu grafit tabakalarının eksfoliasyonuna neden olur ve lityumun daha fazla enterkale olmasını engelleyen zararlı bir etki gösterir. Tabaka ayrıca, elektrolitin çevrimler boyunca daha fazla indirgenmesini engelleyen elektronik bir yalıtkan işlevi görür [10].

SEI, baskın olarak elektrolitin termodinamik olarak kararsız olduğu potansiyellerde çalıştığı durumda (600 mV'den daha düşük Li/Li⁺) grafit anotta oluşur ve birçok ikincil ara yüzeyi olan karmaşık heterojen bir faz ve katman koleksiyonu oluşturur [6].

SEI'nın bileşimi, davranışı ve özellikleri, farklı elektrot/elektrolit sistemleri ve çalışma koşullarına göre değişir ve ara yüz yapısı ve elektrokimyasal dinamikler üzerine sayısız çalışmanın odağı durumundadır. Geleneksel grafit anotlarda, SEI oluşumu ve büyümesi ilk şarj/deşarj döngüsü sırasında pasifleştirici katman olarak oluşmaktadır. Bununla birlikte, yeni nesil intermetalik anot sistemlerinde, SEI morfolojisi, farklı potansiyellerde değişmekte ve dinamik bir süreç göstermektedir. Bu dinamik büyüme, birçok intermetalik anot sisteminde gözlenen depolama kapasitesi kaybını açıklamak için kullanılmıştır [11].

Stabil bir elektrot sisteminde SEI, tekrarlanan şarj/deşarj döngüleri üzerinde Li difüzyonunu veya geri dönüşümlü Li interkalasyon reaksiyonlarını kesmeyen bir pasif koruyucu tabaka gibi davranmalıdır.

3.2 Lityum İyon Bataryalarda Anot Elektrot

Son 25 yılda, lityum metal ve Li-iyon pillerinde kullanılan anot malzemelerine ilişkin araştırmalar; lityum metali, lityum ikili alaşımları, çeşitli yapılarda karbon ve daha yakın zamanlarda kalay oksit kompozitleri üzerinde odaklanmıştır. Bugüne kadarki en iyi anot materyali seçimi piyasadaki hemen hemen tüm ticari hücrelerde kullanılan grafit karbondur.

Ticari Li-iyon bataryalarda grafit yaygın olarak kullanılsa da diğer anot malzemelerin de araştırılması gerekmektedir. Tablo 3.1, anot malzemelerinin karşılaştırmalarını göstermektedir [12].

Tablo 3.1: Çeşitli anot materyallerinin karşılaştırılması (tüm kapasite bilgileri lityum metal hariç, “lityum çıkışı” halindeki malzemelere dayanmaktadır).

Malzeme	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Sn	Sb	Al	Mg
Yoğunluk (g/cm ³)	0,53	2,25	3,5	2,3	7,3	6,7	2,7	1,3
Lityumlanmış Faz	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg
Teorik Spesifik Kapasite (mAh/g)	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
Hacim Değişimi (%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Voltaj (V)-Lityuma Karşı	0	0,05	1,6	0,4	0,6	0,9	0,3	0,1

3.2.1 Lityum Metal Anot Elektrot

İlk olarak 1970’li yıllarda anot materyali olarak kullanılan lityum metali ile -3,05 V değerinde yüksek potansiyel ve 3860 mAh/g değerinde yüksek spesifik kapasite elde edilmiştir [13]. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle güvenilirliğini kaybetmiştir [14]. Pil kullanımı esnasında lityumun, elektrolitle reaksiyona girerek dallanmış (dendrit) yapı oluşturması sonucu yapısında meydana gelen değişim, özellikle yüksek akım yoğunluğunda lityum metal kaplamasının zarar görmesine neden olarak kısa devre oluşumu ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, serbest Li-iyonlarında ve tersinmez kapasite kayıplarında düşüşler meydana gelmiştir. Ayrıca, metal kaplamada meydana gelen yapısal bozukluklar nedeniyle elektrotlar arasında gerçekleşen kısa devre sonucu ciddi güvenlik problemleri yaşanmıştır. Tüm bu nedenler sonucunda yapılan araştırmalar, göz önünde bulundurulması gereken parametrelerle birlikte, Li-iyon bataryalar için diğer anot aktif maddeleri araştırılmaya başlanmıştır ve lityum anotlar yerini, anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanan karbona bırakmıştır. Li-iyon pil negatif elektrotlarında aranan özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [14]:

- Seçilen malzemenin bulunabilirliği,
- Pil ömrü süresince malzemenin güvenilirliği,
- Pilin çevreye olan etkisi (atık olarak geri dönüşüm prosesine uygunluğu, biyo-bozunurluğu, zehirli etkisinin olup olmadığı),
- Düşük üretim maliyeti,
- Değişik yöntemlerle üretilebilirliği.

3.2.2 Grafit Elektrot Anot Elektrot

Sony tarafından 1991 yılında ticari bir Li-iyon pilin piyasaya sürülmesinden bu yana, grafit baskın bir anot malzemesi olmuştur. Grafit, katmanlı bir madde olup, Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan, sp^2 bağları ile bağlı grafen levhalarından oluşmaktadır. Grafit; ucuz, kullanımı kolay ve bol miktarda bulunma,

iyi çevrim kararlılığı ve güvenlik özellikleri nedeniyle anot malzemesi olarak seçilmiştir.

Li, grafit ile zayıf bir şekilde etkileşime girmektedir, grafit içine interkalasyonu yaklaşık 100 mV'de gerçekleşir ve bu, nispeten yüksek bir enerji yoğunluğunu muhafaza ederken Li'nin kaplanması ve elektrotları kısa devre yapıp termal kararsızlığa neden olan Li dendritlerinin oluşumunu önlemeye yeterlidir [14]. Grafit, Li-iyon pillerde anot olarak kullanıldığında, grafitin 372 mAh/g (gravimetrik temelde) ve 830 Ah/L (hacimsel temelde) teorik kapasitesi vardır.

Grafit, aşağıdaki tepkimeye göre lityumun tersine çevrilerek LiC₆ oluşumunu interkale etmektedir. Bir mol grafit, 1/6 mol lityum ile reaksiyona girer.



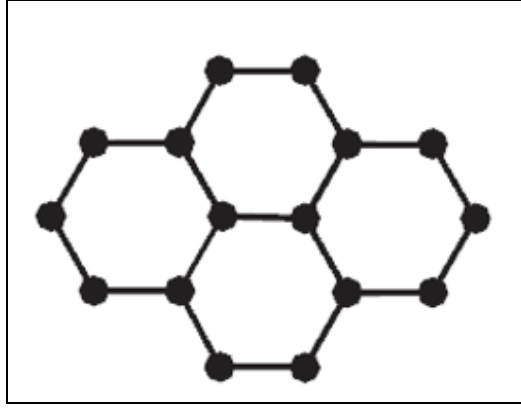
Grafitin teorik kapasite hesabı denklem 3.10'da gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır [8].

$$Spesifik\ Kapasite\ (grafit) = \frac{96500\ A \cdot \frac{s}{mol}}{3,6 \times 1000 \frac{s}{h} \times 12,011 \frac{g}{mol}} = 372\ mAh/g \quad (3.10)$$

Li'nin grafit içine difüzyonu (şarj / interkalasyon) ve grafit içinden ayrılması (deşarj/deinterkalasyon) %10'a kadar hacimsel değişikliklere neden olur; çünkü Li iyonları, grafen katmanları arasında boşluk kaplayarak yapıyı hafifçe genişletmektedir [15]. $3,6 \times 10^3\ s/h \times 12,011\ g/mol$

Karbonlu yapıların anot aktif malzeme olarak kullanılmasının temel nedeni, lityumla işlem görmüş karbonun potansiyelinin, lityum metaline çok yakın olmasıdır (0.0 V – 0.5 V). Bir diğer önemli nedeni ise, Li-iyonlarının karbonlu yapılara, mekanik, hacimsel ve elektriksel özelliklerinde büyük değişiklik olmadan kolayca girip çıkabilmesidir [16].

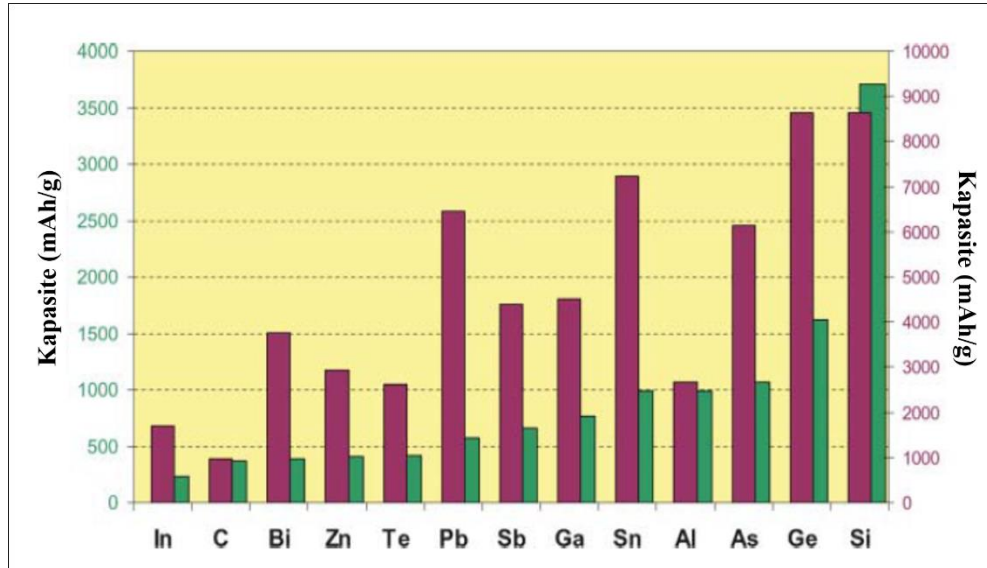
Karbon malzemesinin en temel blok yapısı, Şekil 3.5'de gösterildiği gibi bir hekzagonal yüzeyde düzlemsel olarak dizilmiş karbon atomları şeklindedir [9].



Şekil 3.5: Karbon tabakasının hekzagonal yapısı.

3.2.3 İkili Alaşım Anot Elektrot

Son on yılda, yeni kimyasal malzemeleri içeren, daha yüksek teorik kapasite, daha yüksek şarj/deşarj oranı ve daha yüksek elektrot stabilitesi sağlayabilen alternatif anot materyallerinin belirlenmesine yönelik çok fazla araştırma çalışması yapılmıştır. Yeni nesil anot materyalleri için adaylar incelendiğinde; Şekil 3.6'da görülen kapasite değerleri ortaya çıkmıştır [17].



Şekil 3.6: Seçilen alaşımlama reaksiyonları için gravimetrik ve hacimsel kapasiteler (grafit kapasiteleri referans olarak verilmiştir).

Şekil 3.6, çalışılacak doğru elementi seçmek için baz alınabilir. Si verileri, $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) baz alınarak hesaplanmıştır. Yeni nesil anot malzeme çalışmalarında; malzemenin bolluğu, maliyeti ve toksikliği düşünülmeli; rezervi bol,

ucuz ve çevreci olması gözetilmelidir. Gravimetrik kapasite açısından Si, diğer metallerin veya metaloidlerin çok ötesindedir, Si'den sonra gelen Al, Si'nin gravimetrik kapasitesinin %25'i kadar kapasite gösterir. Bu bakış açısından Si kazanır. Bu iki metal, Dünya kabuğu üzerinde en bol olan iki elementtir. Malzemelerin, hacimsel kapasite farkları karşılaştırıldığında farkların daha az olduğu görülmektedir. Si, 8500 mAh/ml ile öne çıkarken; Sn ve Pb, Si kapasitesinin %65-75'i ile çok geride değildir. Böylece, kullanıcının karbonlara göre daha yüksek volumetrik ve gravimetrik kapasiteleri olan alternatif negatif elektrot talepleri nedeniyle; Si ve Sn, odaklanacak en gözde malzemeler olarak görülmektedir. Grafikte sunulan alaşımların her birinin, grafitin en az iki katı hacim kapasitesine sahip olduğuna da ayrıca dikkat edilmelidir [18].

Bu tez çalışmasında anot ikili alaşım için en gözde iki elementten Si üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Silisyum Anot Elektrot

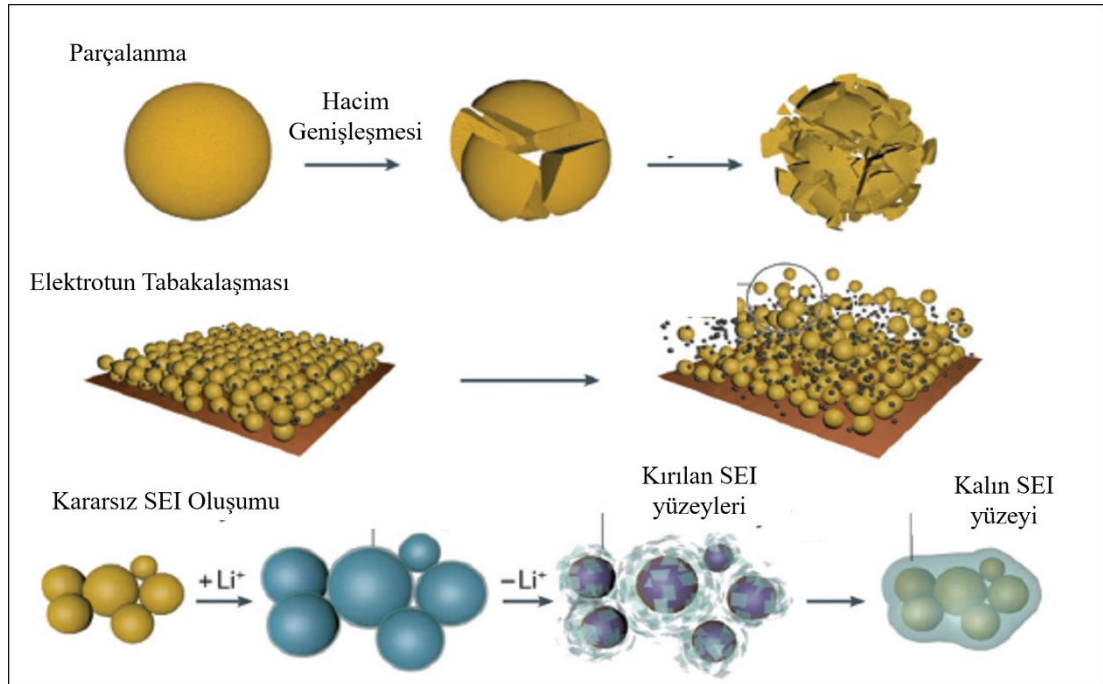
Geleneksel grafit, ticari Li-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan bir anot malzemesi olmuştur. Bununla birlikte, grafit anotların (372 mAh/g) sınırlı kapasitesi, yüksek enerji yoğunluğunun acil gereksinimlerini karşılayamamıştır. Li-iyon piller için önerilen tüm anot materyalleri arasında bilinen en yüksek enerji yoğunluğuna sahip Si, çevre dostu özellikleri (toksik olmayan), doğal bolluk (ikinci en büyük kaynak), üstün teorik kapasite (oda sıcaklığında $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ oluşturmak için 3587 mAh/g, 9786 mAh/cm³) özellikleri ile grafitin yerini alan en umut verici anot materyallerinden biri olarak kabul edilmiş ve birçok araştırmanın odak noktası olmuştur [19]. Ayrıca silikon bazlı anotlar, silikonun yüksek lityum depolama kapasitesi özelliği ile de Li-iyon piller için en ümit vaat eden anot malzemelerinden biridir.

Silikonun elektrokimyasal olarak lityumlanması ilk olarak 1970'lerin sonlarında yüksek sıcaklıkta Li/FeS₂ sisteminde negatif elektrot olarak lityum metali yerine silikon kullanımını araştırmak için incelenmiştir. O zamandan beri, denge fazları $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\text{Li}_{1.71}\text{Si}$), Li_7Si_3 ($\text{Li}_{2.33}\text{Si}$), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3.25}\text{Si}$) ve $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4.2}\text{Si}$) olarak belirlenmiştir [17], [18]. Lityum açısından en zengin yapı $\text{Li}_{4.2}\text{Si}$ 'dir. Silisyum, ağırlığı temelinde ~4200 mAh/g spesifik kapasite verebilmektedir. Bununla birlikte, silisyumun oda sıcaklığında elektrokimyasal olarak lityum ile reaksiyonlarında,

$\text{Li}_{4.2}\text{Si}$ fazı gözlenmez [19], bunun yerine 3587 mAh/g teorik kapasiteye karşılık gelen bir metastabil $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$) fazı gözlemlenir.

Bununla birlikte, Si'nin zayıf elektriksel iletkenlik ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $<10^{-3}\text{ S/cm}$) ve lityumlanma esnasında büyük hacim değişimi ($\sim\%300$) nedenleri ile ticari uygulaması engellenmiştir. Büyük hacim değişimi, yüksek iç stres, elektrot pulverizasyonu ve dengesiz bir katı elektrolit ara yüzeyine neden olur.

Silikon anotlardaki lityumlanma ve hücre yetmezliği mekanizmalarının anlaşılması, elektrokimyasal özelliklerini arttırmak için önemlidir. Şekil 3.7, lityum üzerine Si'nin büyük hacim varyasyonundan kaynaklanan kapasite düşme mekanizmasındaki anahtar hata modlarını göstermektedir ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ %290, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ %320) [12], [20].



Şekil 3.7: Silikonun hücre bozulma mekanizmaları.

Silikonun hücre bozunmaları 3 şekilde gerçekleşebilmektedir:

- Si'nin lityum girişi/çıkışı sırasında meydana gelen büyük hacim değişimlerinden elde edilen büyük gerilmeler çatlama ve Si'nin parçalanmasına ("Pulverization") neden olabilir. Bu durum, elektrot ile azaltılmış elektronik temas ve ciddi kapasite kaybı yoluyla aktif madde kaybına yol açar, elektrotun çatlamasına ve parçalanmasına neden olur [12], [20].

- Elektrotun tabakalaşması ve morfoloji değişimi (“Delamination”), elektrot açısından zorluklar ortaya çıkarabilir. Şekil 3.7’de aktif maddeler ve akım toplayıcı arasında çevrim sonrası temas kaybının şeması gösterilmektedir.
- Kararsız katı elektrolit ara yüzeyi (“Unstable SEI layer”), elektrolit indirgemeye bağlı Li-iyon tüketimi elektrot yüzeyleri üzerinde bir SEI tabakası oluşturur ve bu durum dönüşü olmayan kapasite kaybına yol açar. Pasifleşen SEI tabakası esas olarak Li_2CO_3 ile çeşitli lityum alkil karbonatlar (ROCO_2Li), LiF , Li_{20} ve iletken olmayan polimerler içerir [21]. Bu tabaka termodinamik ve elektrokimyasal olarak uygundur. Ayrıca, bu tabaka iyonları iletir ve elektronları yalıtır, böylece daha fazla yan kimyasal reaksiyonları önler. Etilen karbonat (EC), genellikle yüksek bir di-elektrik sabiti olan bir elektrolit bileşeni olarak kullanılır ve grafit üzerinde kararlı SEI ürünleri oluşturma yeteneğine sahiptir [22].

Büyük hacimli varyasyon anot üzerinde SEI oluşumunu zorlaştırır. Hacim değişikliği SEI tabakasını çatlatılabileceği için, taze Si elektrolitin elektrolite maruz kalmasına neden olur ve bu da elektrolitin sürekli tüketimine ve yüksek dirençli kalın heterojen bir SEI tabakasına yol açar. Birçok durumda hem saf silikon hem de silikon kompozit anotların başlangıç deşarj kapasitesi yaklaşık olarak teorik kapasiteye ulaşabilir. SEI oluşumu nedeniyle geri dönüşü olmayan bir kapasite kaybı, ilk döngüde açıkça görünmektedir, ardından elektrotun mekanik kırılması önlenabiliyorsa, pil ömründe az miktarda kapasite kaybına sahip daha kararlı bir yapı görünmektedir. Ayrıca, SEI tabakasının özellikleri doğrudan kolombik verimi ve elektrokimyasal empedansı belirler. Silikon anotların uzun çevrim ömrünü elde etmek için kararlı ve yoğun bir tabaka kritik bir faktördür.

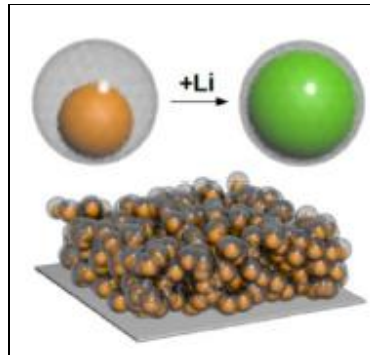
Kararlı bir SEI katmanı oluşturmak için, SEI büyüme mekanizmaları ve modelleri daha fazla bilgi verebilir. Son zamanlarda, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile araştırmadan bir SEI modeli önerilmiştir [19]. Sonuçlar, yüksek potansiyellerde (0,3-1,2 V) Si üzerinde kendi kendini sınırlayan SEI büyümesinin öncelikle karbon bakımından zengin elektrolit ayrıştırma ürünlerinden oluştuğunu göstermiştir. Düşük potansiyellerde (Li^+ ’ye karşı $\leq 0,3$ V) inorganik SEI oluşumu, malzemelerin elektron iletkenliğini sınırlarken; Li_2CO_3 ve Li_2O , hızlı Li^+ aktarımına izin vermektedir. Dolayısıyla, daha fazla SEI büyümesi büyük ölçüde ara yüzdeki elektron mevcudiyeti ile sınırlıdır. Bu arada, SEI’nın yenilenmemiş oluşumu geri dönüşümsüz kapasiteye yol açarak daha fazla Li^+ tüketecektir. Bu nedenle, Si bazlı

anotların geri dönüşümsüz kapasitesinin azaltılması elektrokimyasal performansın geliştirilmesi için çok önemlidir.

Sözü edilen problemleri önlemeye yardımcı olan bir yaklaşım; nano-yapılı Si malzemeleri kullanarak yoğun hacim değişimini hafifletmek ve de Li-iyonlarının taşıma yolunu kısaltmaktır. Nano yapılı Si, pulverizasyonunu azaltmaya yardımcı ve gerilimi daha iyi karşılayabilen malzeme olması ile tercih edilmektedir. Bu doğrultuda çeşitli yaklaşımlar araştırılmıştır. Bir örnek Si/grafen kompozit oluşturmak için hizalanmış grafen tabakaları arasında Si nano tanecikleri dağıtmaktır. Esnek grafen tabakaları, çevrim sırasında büyük hacim değişimlerini barındırır ve parçacık birikmesini veya izolasyonunu önler, bu da önemli ölçüde geliştirilmiş çevrim kararlılığı sağlar.

Diğer yaklaşımlar arasında Si parçacık büyüklüğünün küçültülmesi, ince filmlerin veya nano tellerin kullanılması, inaktif/aktif matrisin dağıtılması, 3D gözenekli yapıların hazırlanması, karbonla kaplama/karıştırma ve polimer bağlayıcıların optimize edilmesi. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yetiştirilmiş nano teller ve amorf ince filmler gibi bazı mühendislik yapıları umut vaat eden kapasite kararlılığı göstermiştir, ancak elektrotta yeterince yüksek yoğunlukta aktif madde sunmazlar ve elektrot kalınlığı arttığında hala başarısız olurlar.

Bunlar arasında karbonlu matrisler, düşük maliyetli olmaları, yüksek elektrik iletkenliği, hafif ve hacim değişimlerini karşılayabilme ve aynı zamanda kararlı bir katı elektrolit ara yüzey oluşturma özelliklerinden dolayı Si ile birleştirmek için en uygun faz olarak kabul edilmektedir. Şekil 3.8’de karbonun lityum hacim büyümesini presleme görüntüsü verilmektedir [23].



Şekil 3.8: Karbonun lityum hacim büyümesini presleme görüntüsü.

4. KARBON ESASLI MALZEMELERİN HİDROTERMAL KARBONİZASYON İLE SENTEZLENMESİ

Biyokütlenin yenilenebilir enerjiye dönüştürülmesine yönelik geleneksel yöntemler, termal, biyokimyasal veya fiziksel süreçlere dayanmaktadır. Bir termokimyasal ayrıştırma süreci olan hidrotermal karbonizasyon (HTC), biyo ürünleri güvenli bir şekilde işleyebilen ve aynı zamanda su, üre, kömür vb. değerli son ürünleri geri kazandıran, kendi kendini idame ettiren ve çevre dostu bir prosestir.

Karbonizasyon, biyokütlenin enerji içerisindeki olası termokimyasal dönüşümlerinden biridir; burada odun kömürü olarak bilinen katı bir kalıntı, oksijenin yokluğunda veya kontrollü bir şekilde varlığında yavaş yavaş kısmi termal ayrıştırma işlemi ile üretilir [24].

Karbonizasyondaki her sıcaklık aralığı bir ürün veya yan üründen sorumludur. Hem sıcaklık hem de hammadde, elde edilen kömürün kalitesini etkiler ve farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bileşikler üretmek için kullanılan karbonizasyon işleminde meydana gelen çeşitli reaksiyonlarda önemli rol oynarlar. Brezilya'da, geleneksel odun kömürü üretimi, fırın tipine bağlı olarak 20 m³ kömür üretmek için 8-10 günlük devirlerden oluşur. Dahası, karbonizasyon prosesi, diğerleri arasında karbondioksit (%60), karbon monoksit (%30) gibi yan ürünler üretmektedir [24].

Bu gerçekler, küresel ısınma ve çevre dostu enerji üretimi süreçleri ve temiz teknoloji veya yeşil kimya, atık ve kirleticileri azaltan yeni enerji üretim yolları geliştirmeyi amaçlayan araştırmalara olan ilgiyi artırmaktadır. Yenilenebilir enerjinin kullanımı, fosil yakıtlara alternatif olarak geniş ölçüde tartışılmıştır. Ağırlıklı olarak tarım ve ormancılık atıklarından oluşan biyokütle, küresel enerji taleplerini karşılayabilecek potansiyeli olan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak görülebilir. Ayrıca, biyokütlenin kullanımı sera etkisini azaltmaya katkıda bulunur.

Çevresel açıdan sürdürülebilir süreçlere sağlanacak büyük bir katkı, sulu ortam kullanan hidrotermal karbonizasyon (HTC) yönteminin geliştirilmesiydi. Hidrotermal karbonizasyon, biyokütle dönüşümü için "hidrokar" adı verilen katı bir malzemenin üretilmesi için kullanılan bir termokimyasal işlemdir [24].

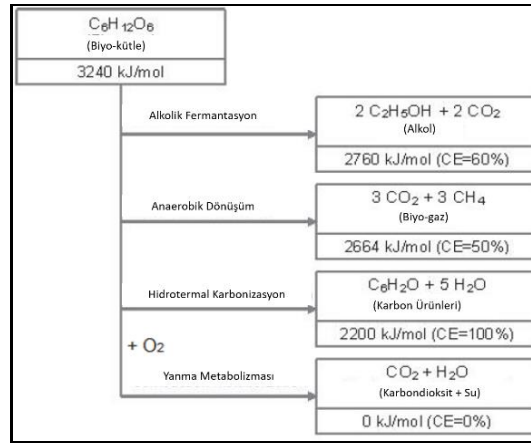
4.1. Hidrotermal Karbonizasyon

Gelişmiş malzemeler üretmek için birçok yöntem vardır. Bunlardan biri hidrotermal prosestir. Bu teknik, farklı fizikokimyasal özelliklere sahip karmaşık materyallerin üretilmesini sağlar. Metaller, oksitler, hidroksitler, silikatlar, karbonatlar, fosfatlar ve sülfatlar gibi çok çeşitli malzemeler nano-yapılı parçacıklar (nanotüpler, nanoteller, nanoküreler) olarak üretilmektedir. Aynı zamanda hem sp^2 hem de sp^3 hibridizasyon tipi ile karbonlu malzemeler üretmek için kullanılan bir yöntemdir [24].

Yoshimura ve Byrappa'ya (2008) göre, hidrotermal bir işlem, çözücü (sulu veya sulu olmayan) ortam sıcaklığında ve kapalı bir sistemde 1 atm'dan daha yüksek basınçta herhangi bir homojen veya heterojen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir. Daha önce bahsedildiği gibi HTC, hidrokar olarak bilinen katı bir ürün veren biyokütle veya lignoselülozik hammaddelerin bir termokimyasal dönüşüm prosesidir. HTC, laboratuvardaki kömürleşmeyi simüle etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Funke ve Ziegler, 2010). Etkin biyokütle dönüştürme teknolojilerine olan talebin artması nedeniyle; HTC, umut verici büyük ölçekli bir uygulama olarak dikkat çekmiştir [24].

Temel olarak, yöntem, 180 ile 300 °C arasındaki sıcaklıklarda, 1-48 saat arasında reaksiyon süreleriyle, basınç altındaki kapalı bir kaptan (bir katalizör varlığında) biyokütlenin ısıtılmasını içerir. Böylece, hidrotermal karbonizasyon, depolanmış enerjinin biyokütle içinde daha verimli kullanılmasına izin verir (Şekil 4.1). HTC'nin, biyokütleyi işlemek için en yaygın yöntemlerle enerji karşılaştırmasının basitleştirilmiş bir şemasını göstermektedir [24].

Teorik olarak, biyokütle içinde depolanan enerjinin %15'i zaten karbonhidratlar alkole dönüştürüldüğünde kaybolur ve altı karbondan iki tanesi CO_2 olarak salınarak %0,66 veya %60'lık bir karbon verimliliği üretir. Karbon dönüşüm verimliliği (CE), biyokütleden elde edilen karbon miktarı olarak tanımlanabilir; Anaerobik dönüşümde, enerjinin yaklaşık %18'i kaybolur ve karbonun %50'si CO_2 olarak salınmaktadır (CE = %50). HTC işleminde, karbon verimliliği 100'e çok yakındır, yani biyokütleden hemen hemen karbon, CO ve CO_2 üretmeden karbonize malzemeye dönüştürülür [24].



Şekil 4.1: Biyokütle dönüşümünün farklı işlemlerini karşılaştıran basitleştirilmiş diyagram.

HTC, kurutma adımını ortadan kaldırdığı için biyokütle ve atığı yüksek nem seviyelerine dönüştüren en ileri teknolojilerden biridir. Ek olarak; HTC, karbonhidratları, hidroliz yoluyla selüloz ve yarı selüloz gibi biyokütle içinde, şekerleri ve diğer ayrışma yan ürünlerini, yani organik asitleri ve aldehytleri üretmek için etkili bir şekilde ayrıştırır [24].

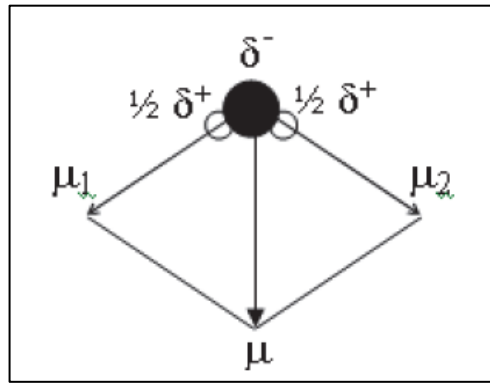
Su, hidroliz, depolimerizasyon, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarına yardımcı olan reaktif ve reaktif ortam olarak davranır. Bununla birlikte, bu geleneksel hidrotermal süreçler, basıncı, sıcaklığı (genellikle basınç emniyet cihazlı bir otoklav) ve saatlerce günler arasında değişen reaksiyon sürelerini destekleyen özel sistemlere ihtiyaç duyar ve bu da onları pahalı ve zaman alıcı bir hale getirir. Diğer bir rahatsızlık, aynı reaksiyondaki ürünler tarafından üretilen düşük seçiciliktir [24].

4.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Karbonizasyon

Mikrodalgalar 300 MHz ile 300 GHz arasında değişen frekanslarda ve 1 m ile 1 mm arasındaki dalga boylarında olan elektromanyetik dalgalardır. Başlangıçta, radar ve telefon teknolojisi gibi telekomünikasyonda mikrodalgalar kullanıldı. Sadece II. Dünya Savaşı sırasında, Percy Spencer, mikrodalgaların bu elektromanyetik spektrum yelpazesindeki dalga enerjisinin su, yağlar ve şekerler gibi bazı dipolar moleküllerin dönme hareketinin enerjisiyle eşleşmesi gerçeğine dayanarak, yiyecekleri ısıtma yeteneğine sahip olduğunu keşfettiler. Daha sonra,

mikrodalgalar sivil havacılık radarları, cep telefonları ve özellikle ev tipi fırınlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır [24].

Fiziko-kimyasal açıdan, mikrodalga radyasyonu ile ısıtma, elektromanyetik dalganın molekülün elektrik dipolü ile etkileşmesinin bir sonucudur. Örneğin, bir mikrodalgada yemek ısıtma ve pişirme işlemi gerçekleşir çünkü yiyecek, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi mikrodalga elektrik alanı ile hizalanabilen polar moleküller tarafından oluşturulan su içerir [24].



Şekil 4.2: Su molekülünün elektrik dipolü.

δ^- ve δ^+ sırasıyla negatif ve pozitif kısmi oksijen ve hidrojen yükleridir; μ_1 ve μ_2 su molekülünün dipol momentidir ve μ toplam sonuç momentini vermektedir.

Mikro kürelerin HTC üzerinde kullanımı, işlemi basitleştirmeye ve hızlandırmaya katkıda bulunmuştur, çünkü reaksiyon süresi geleneksel hidrotermal karbonizasyona kıyasla azalmıştır ve elde edilen ürünler genellikle homojendir. Geleneksel ve mikrodalga ısıtma arasındaki ana fark, ısıtmanın nasıl üretildiğidir. Geleneksel işlemde, enerji malzeme yüzeyinden ısı, iletkenlik ve ısı radyasyonu ile malzemeye aktarılır. Mikrodalga enerjisi, elektromanyetik dalgalarla moleküler etkileşimler yoluyla doğrudan malzemeden elde edilir. Malzeme seçici güç, homojen ısıtma ve enerji tasarrufu ile hızlı bir şekilde işlenir. Bu faktörler, nihai ürünlerin özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunur ve geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen yeni malzemelerin sentezini mümkün kılar [24].

5. ELEKTROT KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

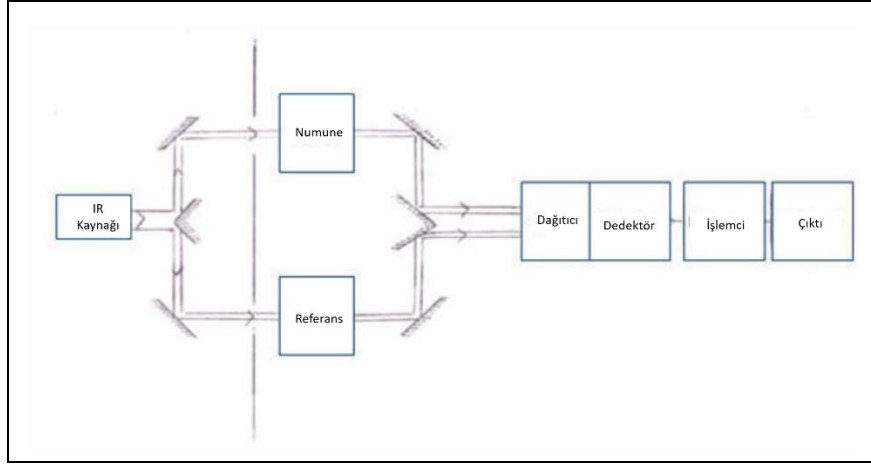
5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR)

FTIR spektrometresi (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu) organik sentez, polimer bilimi, petrokimya mühendisliği, ilaç endüstrisi ve gıda analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ek olarak, FTIR spektrometreleri ile kimyasal reaksiyonların mekanizması ve kararsız maddelerin tespiti araştırması yapılabilmektedir. FTIR spektrometresi, geniş bir spektral aralıkta kendiliğinden veri toplayabildiği için dar bir dalga boyu aralığında bile hassas ölçümler yapılabilmektedir [25].

FT-IR spektroskopisi, optik görüntünün Fourier dönüşümü ile elde edilen absorpsiyon, yansıma, emisyon veya foto akustik spektrumunu içerir. FT spektroskopisi, ultraviyole, görünür, yakın kızıl ötesi, orta kızıl ötesi ve hatta uzak kızıl ötesi (kızılötesi bölgesi aralığı $12800 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 'dir ve yakın kızılötesi ($12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$), orta kızılötesi bölgesi ($4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak kızılötesi bölgesi ($50 \sim 1000$) olarak ayrılmaktadır) bölgeleri arasında değişen uzun menzilli frekanslar için, gerekli aralıklar için farklı ışın ayırıcıları ve detektörler seçilerek kullanılabilir. Böyle geniş bir frekans aralığı için başka hiçbir dispersif teknik kullanılamaz. Yöntemin gücü, tek bir işlemde birçok frekans bileşeninin eş zamanlı analizinden kaynaklanır [25].

Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi, moleküllerin kızılötesi radyasyonun karakteristik absorpsiyonu ile yapılarını belirlemek için kullandıkları yöntemdir. Kızılötesi spektrum molekülleri titreşim spektrumudur. Kızıl ötesi radyasyona maruz kalan moleküller, moleküllerdeki dipol momentinin değişmesine neden olan spesifik dalga boylarındaki radyasyonu seçici olarak absorbe ederler. Sonuç olarak, numune moleküllerinin titreşimsel enerji seviyeleri, temel durumdan uyarılmış duruma geçmektedir. Absorpsiyon pikinin frekansı, titreşimsel enerji boşluğu ile belirlenir. Absorpsiyon tepelerinin sayısı, molekülün titreşim özgürlüğü ile ilgilidir. Absorpsiyon tepelerinin yoğunluğu, dipol momentinin değişimi ve enerji seviyelerinin geçiş olasılığı ile ilgilidir. Bu nedenle, kızıl ötesi spektrumu analizi ile bir molekülün yapı bilgisi kolayca elde edebilir. Çoğu molekül, (O_2 , N_2 ve Cl_2 gibi)

birkaç homonükleer di-atomik molekülden oluşması ve bu moleküllerin titreşim ve rotasyonundaki sıfır dipol değişiminden ötürü kızılötesi aktiftir. Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisini daha da kullanışlı kılan, tüm gaz, sıvı ve katı numuneleri analiz edebilmesidir. Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi için yaygın olarak kullanılan bölge $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 'dir, çünkü çoğu organik bileşiğin ve inorganik iyonların emilim radyasyonu bu bölge içindedir [25].



Şekil 5.1: Klasik dispersif IR spektrometresinin blok diyagramı.

IR radyasyonunun örnek tarafından absorbe edilmesi, bir “off-null” sinyali olarak algılanarak (örneğin referans sinyalinden farklı olarak) bir IR radyasyon yoğunluğu değişimi üretmektedir. Bu değişiklik, senkron motorların hareketleri yoluyla kaydedici yanıtına çevrilir. Numuneden geçen her frekans, detektör tarafından tek tek ölçülür ve sonuç olarak, tüm IR bölgesinin taranması süreci sağlanmış olur [25].

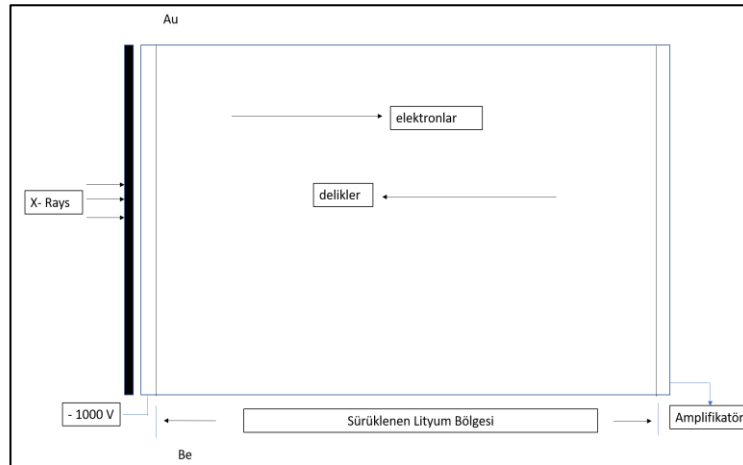
5.2. Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDX)

EDS veya EDAX olarak adlandırılan Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDX), malzemelerin elementel bileşimini tanımlamak için kullanılan bir x-ışını tekniğidir. EDS, lokal bir kimyasal analiz elde etmek için odaklanmış bir elektron demetiyle bombardımana tutulmuş katı bir örnek tarafından yayılan X-ışını spektrumunu kullanır. 4 (Be) ila 92 (U) atomlu tüm elementler prensipte algılanabilir. Nitel analiz, spektrumdaki çizgilerin tanımlanmasını içerir ve X-ışını spektrumlarının sadeliği sayesinde oldukça basittir. Işın taramasında seçilen bir X-ışını hattının yoğunluğu

görüntülenerek, element dağılım görüntüleri veya elementel dağılım haritaları üretilebilir. Ayrıca, numuneden toplanan elektronlarla üretilen görüntüler, seçilen moda göre yüzey topografisini veya ortalama atomik sayı farklılıklarını da ortaya çıkarabilmektedir.

EDX sistemleri, mikroskopun görüntüleme yeteneğinin ilgili örneği belirlediği Elektron Mikroskobu (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)) cihazlarına eklerdir. Elektron probu ile yakından ilişkili olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), öncelikle elektron görüntülerinin üretilmesi için tasarlanmıştır, ancak bir X-ışını spektrometresi eklendiğinde element haritalaması ve hatta nokta analizi için de kullanılabilir. Bu yönüyle EDX ve SEM araçlarının işlevlerinde önemli bir çakışma vardır. EDX analizi ile elde edilen veriler analiz edilen numunenin gerçek bileşimini oluşturan elemanlara karşılık gelen zirveleri gösteren spektrumlardan oluşur.

Birçok teknik bir yaklaşımda EDX, (özellikle kontaminasyon analizleri ve endüstriyel adli bilimler araştırmalarında) teknik niteliksel, yarı niceliksel, niceliksel ve haritalama yoluyla elemanların mekansal dağılımını sağlayabildiği için çok güçlü hale gelir. EDX tekniği tahribatsızdır ve numuneler, az veya hiç numune hazırlama olmadan da olay esnasında (“in-situ”) olarak incelenebilir. Enerji dağılımlı X-Ray diyagramı Şekil 5.2’de gösterilmektedir [26].

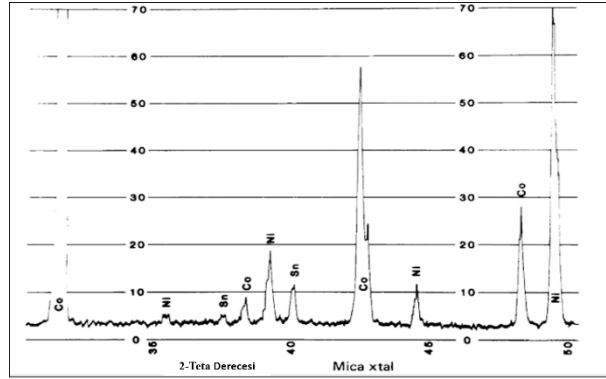


Şekil 5.2: Enerji dağılımlı X-Ray diyagramı.

Enerji dağılımlı spektrometrelerde katı hal detektörü kullanılır (daha iyi enerji çözünürlüğü nedeniyle). Gelen X-ışını fotonları, dedektörde iyonizasyona neden olmakta ve detektörün yakınında bulunan hassas bir ön amplifikatör ile

güçlendirilmiş bir elektrik yükü üretmektedir. Elektronik gürültüyü en aza indirmek için hem dedektör hem de ön amplifikatör sıvı nitrojen ile soğutulur. Si (Li) veya Si drift detektörleri (SDD) yaygın olarak kullanılmaktadır [27].

Şekil 5.3’de bir elektron mikroskopunda tipik dispersif dalga boyu tarama grafiği gösterilmektedir.



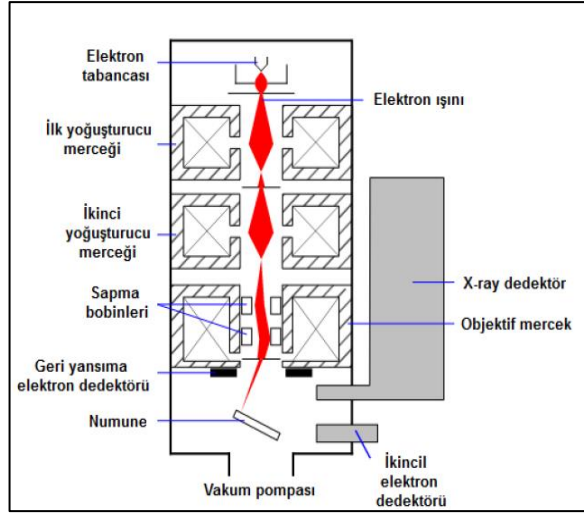
Şekil 5.3: Bir elektron mikroskopunda tipik dispersif dalga boyu tarama.

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM analizi, elektrot yüzeyi fiziksel biçimini veya toz numunenin morfolojisini gözlemek için kullanılır [28]. SEM, elektronlar üzerinde odaklanarak tarama yapar ve bu şekilde görüntüler oluşturur. Elektronlar, atomlarla etkileşerek çeşitli sinyaller oluşturur ve böylece saptanabilir. Bu sinyaller, numunenin yüzey biçimi ve bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Ticari olarak kullanılan tipik bir SEM cihazında, elektron ışını bir elektron tabancasından ısıtılabilir. Elektron ışını, bir ya da iki yoğunlaştırıcı merceğe odaklanır. Elektron kolonunda sapma bobinleri arasından geçen ışınlar x ve y eksenlerinde dağılarak numune yüzeyini dikdörtgen biçiminde tarar. Bu şekilde, çeşitli ölçeklerde SEM görüntüleri elde edilir (Şekil 5.4), [29].

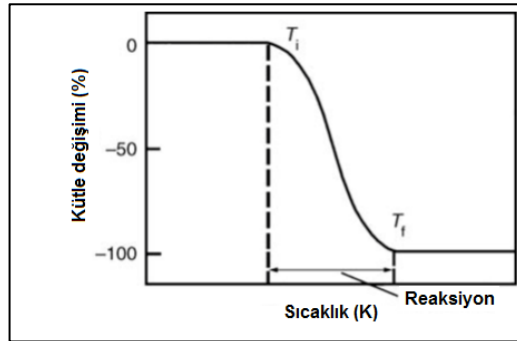
SEM, diğer mikroskop teknikleriyle elde edilemeyen birtakım özelliklere sahiptir. Bunlardan en önemlisi, çok geniş skalada yakınlaşıp uzaklaşabilen bir mercekle işlem yapabilmesidir (1 mm^2 ile $1 \mu\text{m}$ aralığında görüntü alınabilmektedir).



Şekil 5.4: SEM şematik gösterimi.

5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, sıcaklıktaki değişime bağlı olarak numune ağırlıklarında meydana gelen değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir ölçüm yöntemidir (Şekil 5.5), [30]. TGA ile, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel ikincil faz geçişleri ile ilgili bilgi de edinilebilir. Benzer şekilde, kemisorpsiyon, dehidrasyon ve katı-gaz reaksiyonları (oksidasyon veya redüksiyon vb.) gibi kimyasal olaylar ile ilgili de bilgi edinilebilir.



Şekil 5.5: T_i sıcaklığında başlayıp T_f sıcaklığında sona eren bozunma reaksiyonunun TGA ile analizi (grafiksel gösterimi)

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Karbon Anot Elektrot Malzemelerin Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenmesi

Anot elektrot malzeme sentezlenmesi için glikoz, glikozamin, kitosan malzemeleri kullanılmıştır. Bu malzemelerin sentezleme işlemleri için aşağıdaki deney sırası takip edilmiştir:

- Her bir karbon kaynağından 0,25 g ve 0,5 g malzemeler tartılarak; ayrı ayrı 10 ml saf su içinde çözündürülerek; çözelti 30 ml hacimli mikrodalga tüplerine alınmış ve ayrı ayrı 30 dakika, 1 saat ve 2 saat 200 °C mikrodalga sentezine tabii tutulmuştur.
- Mikrodalga sentezi sonrası malzemeler 10 ml'lik tüplere boşaltılarak; tüplerde berraklık görülene kadar önce saf su ile sonra etanol ile yıkanarak santrifüj edilmiştir.
- Etanol ile berraklığı sağlanan malzemeler, kuruması için etüvde muhafaza edilmiştir.
- Etüvde kuruyan malzemeler tartılarak 6 saat 750 °C'de azot ortamında ileri karbonizasyona tabii tutulmuştur.
- İleri karbonizasyon sonrası malzemeler tekrar tartılarak kalıntı miktarları tespit edilerek karbonizasyon işleminde azalan madde miktarları hesaplanmıştır.
- İleri karbonizasyon işleminden sonra ağırlıkça 8:1:1 oranda anot elektrot malzeme: bağlayıcı (CMC): iletken karbon (Csp) olacak şekilde anot aktif malzeme hazırlanmıştır.
- Hazırlanan çözelti halindeki elektrotların homojen karışması için elektrot malzemeler küçük birer cam kapta manyetik balık etkisi ile karışıma tabii tutulmuştur.
- Hazırlanan elektrotlar ile düğme piller hazırlanmıştır (elektrolit olarak; %5 FEC katkılı 1 M lityumhegzaflorofosfatın etilen karbonat (EC): dimetil karbonat (DMC) (1:1) içinde çözündüğü çözelti kullanılmıştır).

6.2. Silisyum-Karbon Anot Elektrot Malzemelerin Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenmesi

Si-karbon kompozit hazırlama işlemlerinde aşağıdaki deney sırası takip edilmiştir:

- Her bir karışım ayrı ayrı 10 ml saf su içinde çözündürülerek; çözelti 30 ml hacimli mikrodalga tüplerine alınmış ve ayrı ayrı mikrodalga sentezine tabii tutulmuştur.
- Mikrodalga sentez süreleri için karbon anot hazırlama optimizasyon çalışmalarında karar verilen süreler esas alınmıştır (Si-glikoz kompozit karışımları, 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi; Si-glikozamin kompozit karışımları, 1 saat mikrodalga sentezi; Si-kitosan karışımları, 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi işlemine tabii tutulmuştur).
- Mikrodalga sentezi sonrası malzemeler 10 ml'lik tüplere boşaltılarak; tüplerde berraklık görünene kadar önce saf su ile sonra etanol ile yıkanarak santrifüj edilmiştir.
- Etanol ile berraklığı sağlanan malzemeler kuruması için etüvde muhafaza edilmiştir.
- Etüvde kuruyan malzemeler tartılarak 6 saat 750 °C'de azot ortamında ileri karbonizasyona tabii tutulmuştur.
- İleri karbonizasyon sonrası malzemeler tekrar tartılarak kalıntı miktarları hesaplanmıştır.
- İleri karbonizasyon işlemini tamamlayan kompozitlerin TGA analizleri yapılarak % Si oranları tespit edilmiştir.
- İleri karbonizasyon işleminden sonra ağırlıkça 8:1:1 oranda anot elektrot malzeme: bağlayıcı (CMC): iletken karbon (Csp) olacak şekilde anot aktif malzeme hazırlanmıştır.
- Hazırlanan çözelti halindeki elektrotların homojen karışması için elektrot malzemeler küçük birer cam kapta manyetik balık etkisi ile karışıma tabii tutulmuştur.
- Hazırlanan elektrotlar ile düğme piller (elektrolit olarak; %5 floroetilen karbonat (FEC) katkılı 1 M lityumhegzaflorofosfatın etilen karbonat (EC): dimetil karbonat (DMC) (1:1) içinde çözündüğü çözelti kullanılmıştır).

6.3. Düğme Pil Hazırlanması

Düğme pil üretimi, hazırlanan numunelerin pat kıvamına getirilerek bakır folyo üzerine kaplanması, kaplanmış numunelerin düğme pil boyutunda kesilmesi ve “glove-box” içerisinde düğme pil haline getirilmesinden meydana gelen üç temel aşamadan oluşur.

Anot elektrot malzemesinin bakır folyo üzerine kaplanması işlemi, Şekil 6.1’de gösterilen kaplama cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1: GTÜ Nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı malzeme kaplama cihazı.

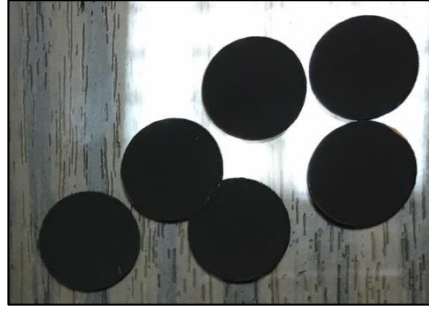
Kaplama cihazının yüzeyi etanol ile silindikten sonra, cihaz yüzeyinin vakum altında olması sağlanarak bakır folyo üzerine yayılmıştır. Hazırlanan anot elektrot karışımı, bakır folyo üzerine dökülmüş ve film kalınlığı 120 μm olacak şekilde ayarlanan, 3,3 mm/s hızla ilerleyen silindir ile homojen bir şekilde yayılması sağlanmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: Anot malzemesi ile kaplanmış bakır folyo.

Kaplama cihazında kurutulan kaplanmış bakır folyolar, daha sonra vakumlu fırında 80 °C’de, 12 saat kurutulmuştur.

Bakır folyo üzerine kaplanmış grafit anot malzemeleri, düğme pil formuna dönüştürülmeden önce, Şekil 6.3’de gösterildiği şekilde, düğme pil boyutunda kesilmiştir. Kesme işlemi, Şekil 6.4’de gösterilen kesme cihazında yapılmıştır.



Şekil 6.3: Düğme pil boyutunda kesilen numuneler.



Şekil 6.4: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı kesme cihazı.

Düğme pil, Şekil 6.5’de gösterilen “glove-box” içerisinde hazırlanmıştır. Glovebox sistemi, 1,7 mbar basınçta ve argon ortamında <1 ppm nem ve oksijen içerecek şekilde çalışmaktadır. Bu sayede, “glove-box” içine alınan malzeme ve numuneler, nemden korunmakta ve oksitlenmeleri önlenmektedir.

Düğme piller; elektrolit olarak etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC), (1:1 hacim oranında) içinde çözölen ağırlıkça %5 FEC katkılı 1 M LiPF₆ tuzu, katot olarak saf lityum, anot olarak karbon numuneleri kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 6.5: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı “glove-box”.

Negatif muhafaza kabı içerisinde düğme pil boyutunda kesilen numune konulur, üzerine kısa devreyi önlemek amacıyla elektrolitle iyice ıslatılan separatör yerleştirildikten sonra separatör üzerine düğme şeklinde kesilen Li yerleştirilir ve üzerine akım toplayıcı ve yay sırası ile yerleştirilerek pozitif muhafaza kapağı ile kapatılır. Son olarak, pilin iyice kapanması ve içindeki elektrolitin sızdırmaması için, “glove-box” içerisinde bulunan hidrolik pres ile 50 kg/cm^2 basınç uygulanarak pil kapatılır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: GTÜ Nanoteknoloji batarya laboratuvarı hidrolik pres.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

7.1. Karbon Anot Elektrot Malzemelerinin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonları

Anot elektrot malzeme sentezlenmesi için glikoz, glikozamin, kitosan malzemelerinden 0,25 g ve 0,5 g malzemeler tartılmış ve ayrı ayrı 10 ml saf su içinde çözündürülmüştür. Çözeltiler 30 ml hacimli mikrodalga tüplerine alınarak her bir tüp ayrı ayrı 30 dk, 1 sa ve 2 sa 200 °C mikrodalga sentezine tabii tutulmuştur. Mikrodalga sentezi sonrası malzemeler, berraklık görünene kadar önce saf su ile sonra etanol ile santrifüj edilerek yıkanmıştır. Berraklığı sağlanan malzemeler etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır. 0,25 g glikozun 10ml saf suda çözündürülmesi sonrası ayrı ayrı 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulduğu deneylerde; santrifüj sonrası pil üretimi için malzeme elde edilememiştir.

0,5 g glikozun 10 ml saf suda çözündürülmesi sonrası 30 dk mikrodalga sentezine tabii tutulduğu deneylerde; santrifüj sonrası kalıntı elde edilememiş, 1 sa mikrodalga sentezine tabii tutulduğu deneylerde; santrifüj sonrası çok az madde miktarı elde edilmiştir ve dolayısıyla sentez sürelerinin yetersiz olduğuna karar verilmiştir. 0,5 g glikozun 10 ml saf suda çözündürülmesi sonrası 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulduğu deneylerde; santrifüj sonrası, pil üretimi için yeterli madde miktarı elde edildiği ve yeterli yanma gözlemlenebildiği için 0,5 g glikoz deneylerine 2 sa mikrodalga sentezi yapılmasına karar verilmiştir.

Şekil 7.1.'de, 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikoz malzemesine ait görüntüler verilmiştir.

Şekil 7.2.'de 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikoz malzemelerinden yıkama ve kurutma sonrası kalan malzemelere ait görüntüler verilmektedir.



Şekil 7.1: a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikoz malzemesine ait görüntüler.

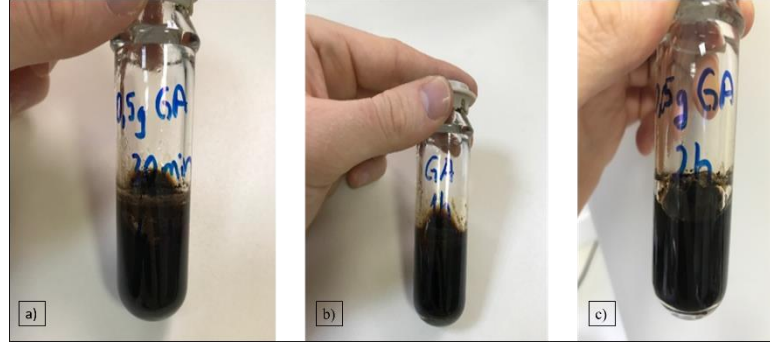


Şekil 7.2: a) 1 sa ve b) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikoz malzemesi kalıntı görüntüleri.

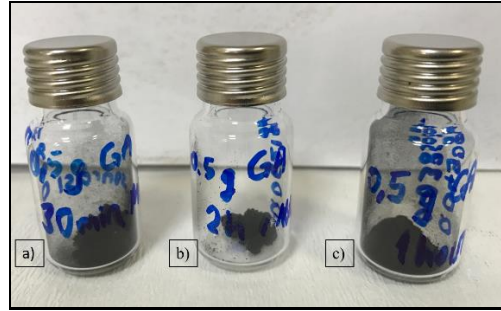
0,5 g glikozaminin 10 ml saf suda çözündürülmesi sonrası ayrı ayrı 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulduğu deneylerde; santrifüj sonrası pil üretimleri için yeterli madde miktarları elde edilmiştir. 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemelerinin görüntüleri karşılaştırıldığında 30 dk mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesinde yeterli parçacık oluşumu gözlemlenememiş ancak 1 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesinde yeterli parçacık oluşumu gözlemlenebilmiş ve pil üretimi için yeterli madde miktarı elde edilmiştir. 0,5 g glikozamin deneylerine 1 sa mikrodalga sentezi yapılmasına karar verilmiştir.

Şekil 7.3’de 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesine ait görüntüler verilmiştir.

Şekil 7.4’de 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemelerinden yıkama ve kurutma sonrası kalan malzemelere ait görüntüler verilmektedir.



Şekil 7.3: a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesine ait görüntüler.

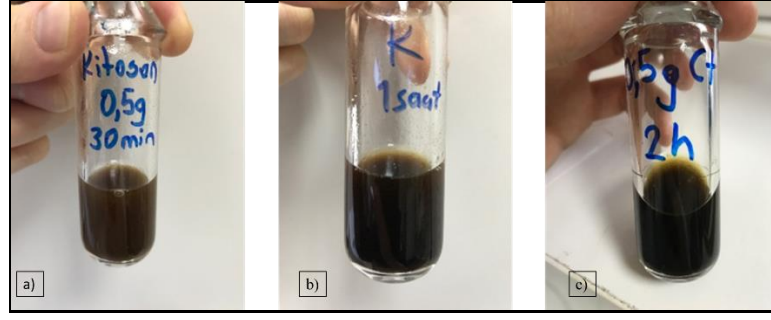


Şekil 7.4: a) 30 dk, b) 1 sa, c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan glikozamin malzemesi kalıntı görüntüleri.

Glikoz ve glikozamin başlangıç malzeme miktarları 0,5 g alındığı için kitosan malzeme deneylerinde kitosan malzemesi de 0,5 g alınarak deneylerin yapılmasına karar verilmiştir. 0,5 g kitosanın 10 ml saf suda çözündürülmesi sonrası ayrı ayrı 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulduğu deneylerde; santrifüj sonrası pil üretimleri için yeterli madde miktarları elde edilmiştir. 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemelerinin yanma görüntüleri karşılaştırıldığında yeterli yanmanın 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosanda gözlemlenebilmiş ve 0,5 g kitosan deneylerine 2 sa mikrodalga sentezi yapılmasına karar verilmiştir.

Şekil 7.5’de 30 dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemesine ait görüntüler verilmiştir.

Şekil 7.6.’da 30dk, 1 sa ve 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemelerinden yıkama ve kurutma sonrası kalan malzemelere ait görüntüler verilmektedir.



Şekil 7.5: a) 30 dk, b) 1 sa ve c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemesine ait görüntüler.



Şekil 7.6: a) 30dk, b) 1 sa ve c) 2 sa mikrodalga sentezine tabii tutulan kitosan malzemesi kalıntı görüntüleri.

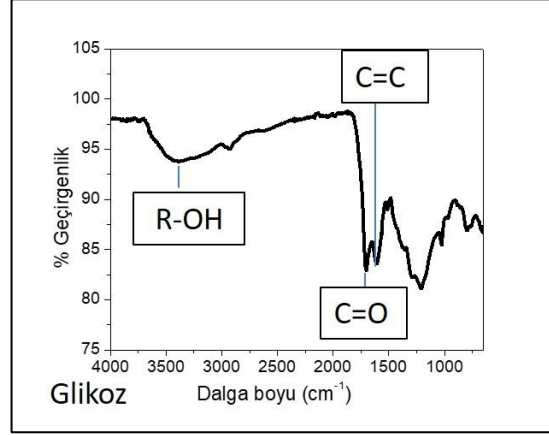
0,5 g malzemelerin farklı sürelerde mikrodalga sentezine tabii olduğu deneyler sonrası kalan malzeme miktarları tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1: 0,5 g malzemeler ile yapılan mikrodalga sentezi sonrası kalan malzeme miktarları.

		30 dk. Mikrodalga Sentezi		1 sa Mikrodalga Sentezi		2 sa Mikrodalga Sentezi	
Malzeme	Deney No	Tartım Kütlesi (g)	Ort. Kütle (g)	Tartım Kütlesi (g)	Ort. Kütle (g)	Tartım Kütlesi (g)	Ort. Kütle (g)
Glikoz	1	0,0000	0,0000	0,0012	0,0010	0,0212	0,0210
	2	0,0000		0,0009		0,0208	
	3	0,0000		0,0010		0,0212	
Glikoz- amin	1	0,0514	0,0512	0,0490	0,0484	0,0621	0,0588
	2	0,0573		0,0480		0,0559	
	3	0,0451		0,0482		0,0584	
Kitosan	1	0,4341	0,4259	0,3826	0,3962	0,3153	0,3167
	2	0,4153		0,4116		0,3202	
	3	0,4284		0,3946		0,3147	

7.1.1. Glikoz Kullanımı ile Elde Edilen Karbon Anot Elektrot

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan glikoz malzemesine ait FTIR grafiği şekil 7.7’de verilmiştir. Şekilde, 3386 cm^{-1} piki hidroksil grupları, 1690 cm^{-1} ’de görülen pik C=O bağı ve 1620 cm^{-1} ’de görülen pik C=C bağı olarak atfedilebilir.

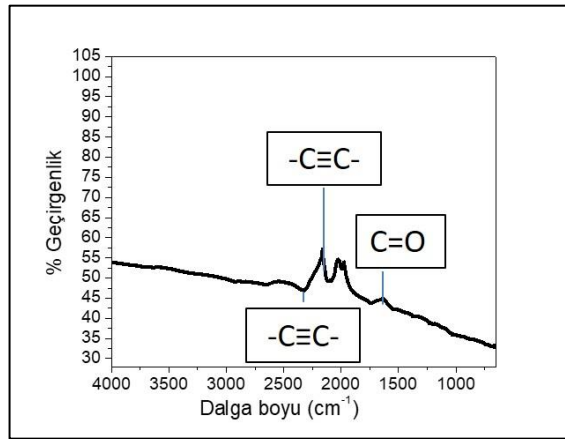


Şekil 7.7: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan glikoz malzemesi FTIR grafiği.

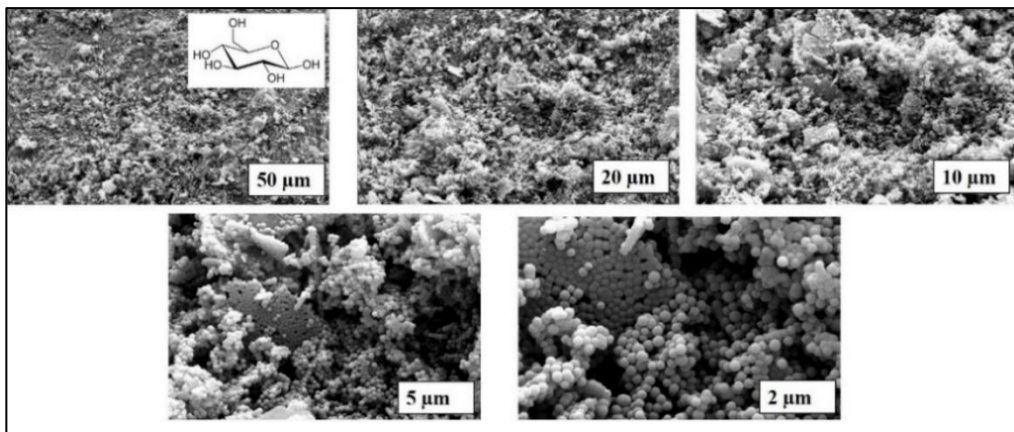
2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikoz malzemesine ait FTIR grafiği şekil 7.8’de verilmiştir. Şekilde, 2325 cm^{-1} ve 2213 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler karbondioksit (CO_2) piki olarak atfedilir; analiz ve ortam koşullarına bağlı olarak bu pikler görünebilmektedir, 1690 cm^{-1} ’de görülen pik ise C=O bağı olarak atfedilebilir. 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi (MW) ve sonrasında 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon (FT) yapılan glikoz malzemelerine ait FTIR grafiğine bakıldığında ileri karbonizasyon sonrası hidroksil gruplarının kaybolduğu görülmektedir. Bu fonksiyonel grupların kaybolması iletkenliği artırıcı yönde rol oynamaktadır.

2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikoz malzemesine ait SEM görüntüleri şekil 7.9’da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde hidrotermal sentez ile elde edilen malzemenin, küresel morfoloji sergilediği görülmektedir. Bu durum emülsiyon polimerizasyonunun bir sonucu olarak yorumlanabilir. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı misel denilen küçük tanecikler oluşturmak üzere biraraya toplanır, küçük bir kısmı ise suda moleküler halde çözünür. Miseli

oluşturan moleküller, hidrokarbon kuyrukları (hidrofobik) miselin içine, iyonik uçları (hidrofilik) ise suya doğru yönelmek üzere düzenlenir. Bu esnada suda çözünmüş başlatıcı parçasına bağlı ilk monomerik radikaller ortaya çıkar. Oluşan bu radikallerden bir kısmı daha fazla büyümek suretiyle su fazındaki monomerler ile tepkimeye girerlerken, bir kısmı da ortamdaki misellerin içine doğru diffüzenerek büyümelerini miseller içinde sürdürür. Reaksiyon bu şekilde ilerlerken önce ortamdaki çözünmüş miseller kaybolur, sonra ortama monomer pompalayan monomer damlacıkları yok olur ve son olarak miselleri oluşturan yüzey aktif maddeler monomerle şişmiş küresel parçacıklar şeklinde çökelirler ve SEM görüntülerinde görüldüğü gibi monomer adsorplamış parçacıklar meydana gelir.



Şekil 7.8: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikoz malzemesi FTIR grafiği.

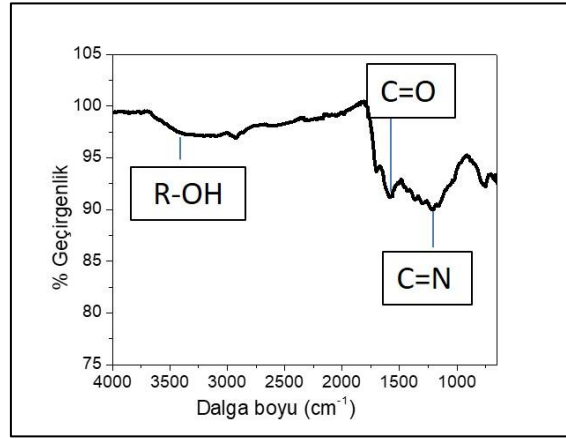


Şekil 7.9: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan glikoz malzemesinin 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

7.1.2. Glikozamin Kullanımı ile Elde Edilen Karbon Anot Elektrot

1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan glikozamin malzemesine ait FTIR grafiği şekil 7.10’da verilmiştir. Glikozaminden elde edilen karbon numunelerinin FTIR analizleri incelendiğinde glikoz numunesinden farklı olarak azot (N) bağları görünmektedir.

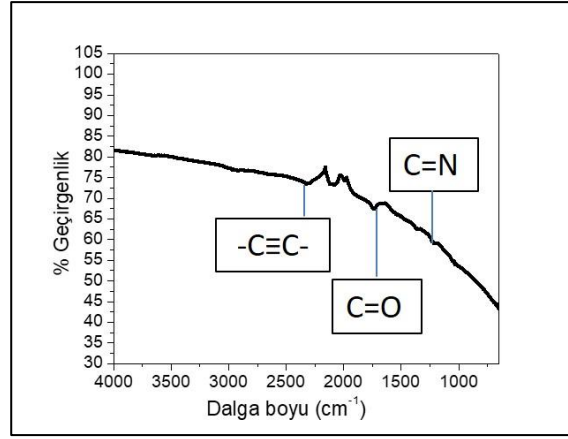
Şekil 7.10’da görünen 3396 cm⁻¹ piki hidroksil gruplarına, 1690 cm⁻¹ piki C=O bağına, 1216 cm⁻¹ piki C=N bağına atfedilebilir. Azot elementi, elektronegativitesi yüksek bir element olduğu için glikozamin malzemesinin iletkenliğini arttırıcı yönde rol oynamaktadır.



Şekil 7.10: 1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan glikozamin malzemesi FTIR grafiği.

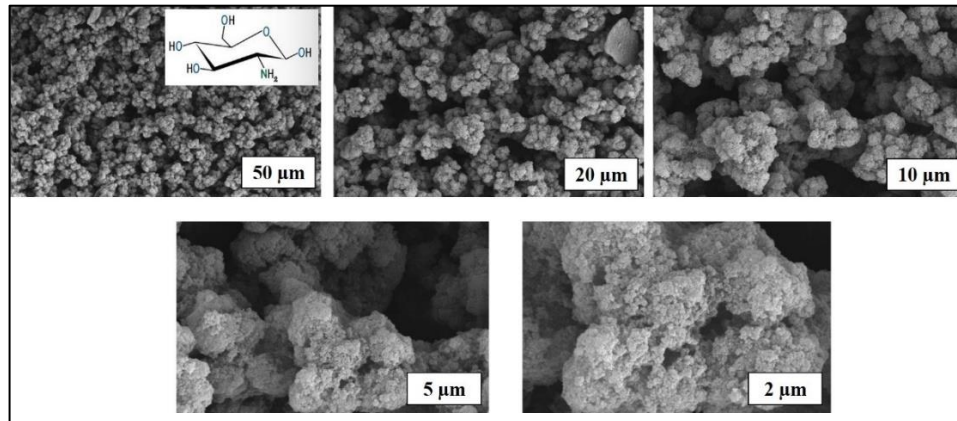
1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi (MW) ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon (FT) yapılan glikozamin malzemesine ait FTIR grafiği şekil 7.11’de verilmiştir. Glikoz ile benzer şekilde ısıtılma işlem sonrasında fonksiyonel gruplarda azalmalar görünmektedir. Glikoz karakterizasyonlarında yorumlandığı gibi fonksiyonel grupların azalması iletkenliği arttırıcı yönde pozitif katkı sağlamaktadır.

Şekil 7.11’de, 2345 cm⁻¹ dalga boyundaki pik CO₂, 1690 cm⁻¹ dalga boyundaki pik C=O bağı, 1236 cm⁻¹ piki C=N bağına atfedilebilir.



Şekil 7.11: 1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikozamin malzemesi FTIR grafiği.

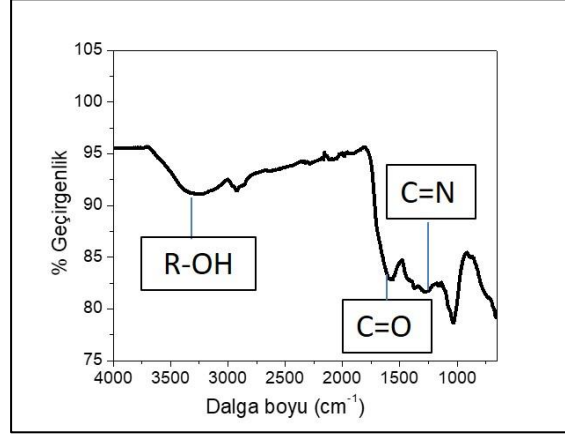
1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan glikozamin malzemesine ait SEM görüntüleri Şekil 7.12’de verilmiştir. Azotun varlığının çekirdeklenmeyi katalizleyerek karbonizasyon süresini hızlandırdığı düşünülebilir. Bunun bir sonucu olarak glikoz 200 °C’de mikrodalgada hidrotermal karbonizasyonunu 2 saatte tamamlarken; glikozamin için aynı sıcaklıkta bu süre 1 saattir. Aynı zamanda azotun varlığı karbonizasyon esnasında sterik etki (molekülleri oluşturan atomların bir miktar fiziksel alan kaplamasından ve atomların birbirine çok yaklaşması ile aynı fiziksel alanı işgal etmesi sonucu kalabalık oda gibi 'kalabalık' etki olarak düşünülebilir) oluşturmaktadır ve sterik etkinin bir sonucu olarak SEM görüntülerinde birbirine bağlı sık yapıda küçük parçacıkların olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.12: 1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan glikozamin malzemesinin 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

7.1.3. Kitosan Kullanımı ile Elde Edilen Karbon Anot Elektrot

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezine tabii olan kitosan malzemesine ait FTIR grafiği şekil 7.13’de verilmiştir. Şekilde, 3384 cm^{-1} piki hidroksil gruplarına, 1690 cm^{-1} piki C=O bağına, 1228 cm^{-1} piki C=N bağına atfedilebilir.

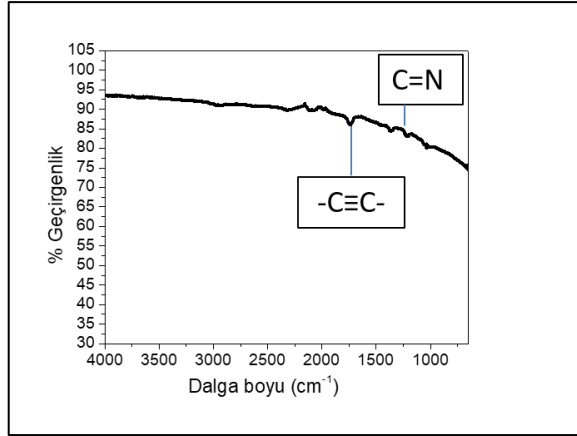


Şekil 7.13: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan kitosan malzemesi FTIR grafiği.

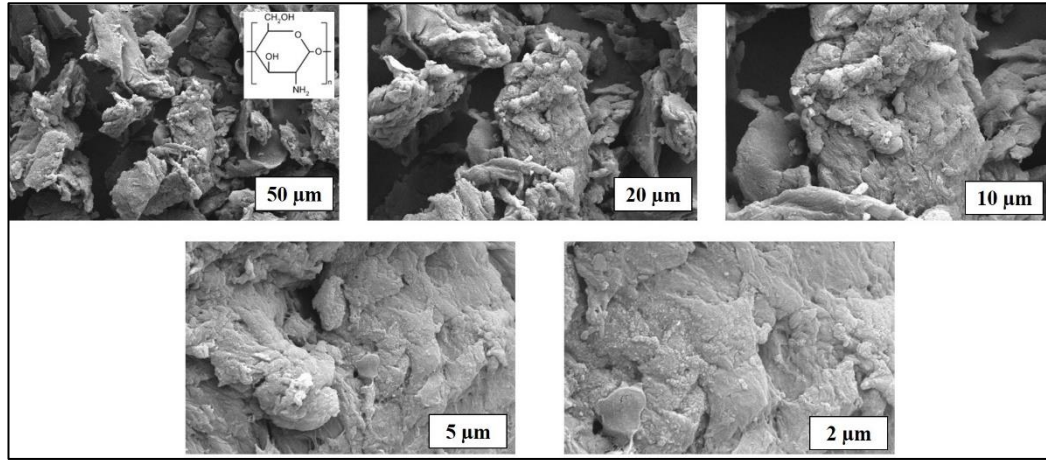
2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii olan kitosan malzemesine ait FTIR grafiği şekil 7.14’de verilmiştir. Şekilde, 2318 cm^{-1} dalga boyundaki pik CO_2 , 1216 cm^{-1} pik ise C=N bağı olarak atfedilebilir. 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve sonrasında 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan kitosan malzemesine ait FTIR grafiklerine bakıldığında ileri karbonizasyon sonrası glikoz ve glikozamin ile benzer şekilde ısı işlem sonrasında fonksiyonel gruplarda azalmalar görülmektedir ve bu durum aynı şekilde iletkenliği artırıcı yönde pozitif katkı sağlamaktadır.

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan kitosan malzemesine ait SEM görüntüleri, şekil 7.15’de verilmiştir.

Kitosan bileşikleri yapısında “n” tane glikozamin molekülünü barındırdıkları için polimer yapıdadırlar. İleri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde kitosan malzemesinin polimerik yapısının bir etkisi olarak küresel yapıli karbon mikro parçacıkların aksine düzensiz yığın şekiller oluşturduğu görülmektedir.

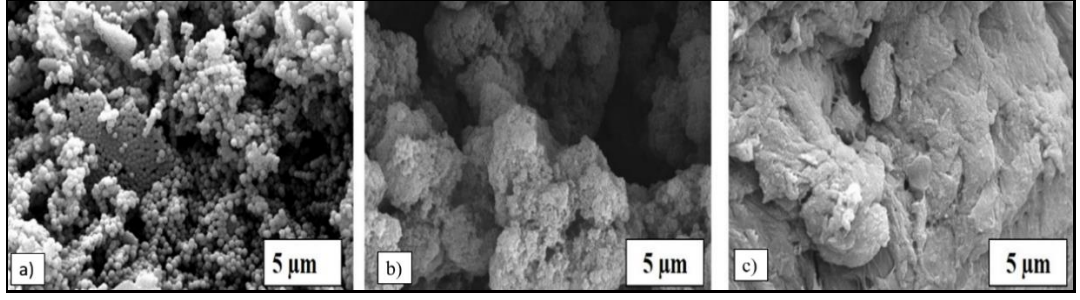


Şekil 7.14: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan kitosan malzemesi FTIR grafiği.



Şekil 7.15: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılan kitosan malzemesinin 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

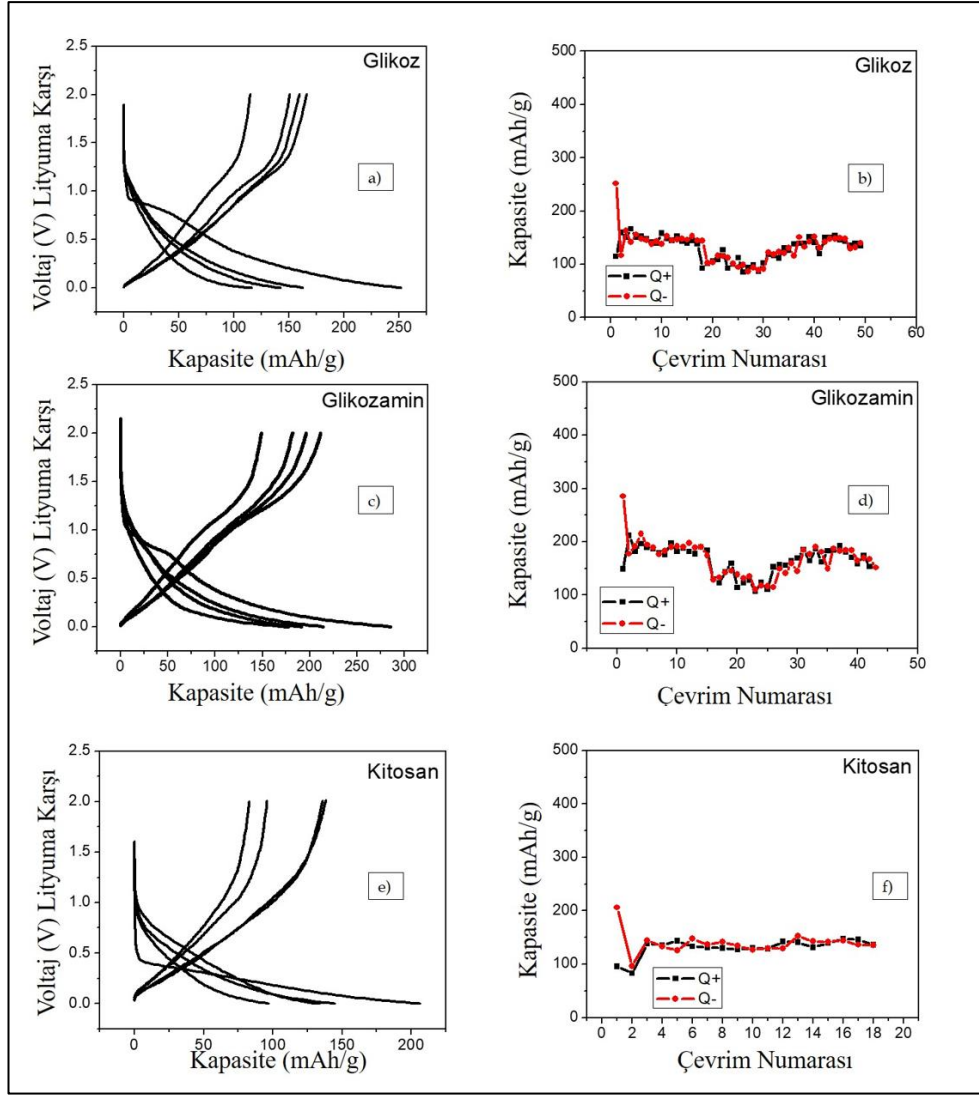
Glikoz, glikozamin ve kitosan malzemeleri SEM görüntüleri karşılaştırıldığında (şekil 7.16) glikoz malzemesinde tanecik boyutu küçük iken kitosan malzemesinde daha büyük taneler görünmektedir. Glikozamin malzemesi ise diğer malzemelere göre daha düzenli bir yapı sergilemektedir. Kitosan, glikozaminin polimer hali olduğu için SEM görüntülerinde “yığın” bir yapı sergilemektedir. Bu özelliği nedeni ile kitosanın HTC süresi daha uzun olmaktadır. Glikozaminin yapısındaki azotun varlığının hidrotermal karbonizasyonu hızlandırması düşünülebilir.



Şekil 7.16: Mikrodalga sentezi sonrası 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon yapılan a) glikoz, b) glikozamin, c) kitosan malzemeleri SEM görüntüleri (5 µm).

7.2. Karbon Anot Elektrot Malzemeleri Elektrokimyasal Sonuçları

Glikoz, glikozamin ve kitosan malzemeleri ile yapılan pillerin galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri oda sıcaklığında C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. Grafikler, şekil 7.17’de verilmiştir.



Şekil 7.17: a) 2 saat 200 °C mikrodalga sentezine tabii tutulmuş glikoz malzemesi, c) 1 saat mikrodalga sentezine tabii tutulmuş glikozamin malzemesi, e) 2 saat 200 °C mikrodalga sentezine tabii tutulmuş kitosan malzemesi ile yapılan pillere ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite grafikleri, b) 2 saat 200 °C mikrodalga sentezine tabii tutulmuş glikoz malzemesi, d) 1 saat mikrodalga sentezine tabii tutulmuş glikozamin malzemesi, f) 2 saat 200 °C mikrodalga sentezine tabii tutulmuş kitosan malzemesi ile yapılan pillere ait kapasite-çevrim grafikleri.

Kapasite-çevrim grafikleri incelendiğinde; glikoz malzemesi ile yapılan pil ilk çevrimde 251,74 mAh/g deşarj 114,96 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir, kolombik verimi %45'tir. Glikozamin malzemesi ile yapılan pil ilk çevrimde 285,39 mAh/g deşarj 148,93 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir ve kolombik verimi %52'dir. Kitosan malzemesi ile yapılan pil ilk çevrimde 206,18 mAh/g deşarj 95,66 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir ve kolombik verimi %46'dır.

Glikoz malzemesi yapılan pilin üçüncü çevrimde sonrası 162 mAh/g kapasiteye ulaştığı, pilin ömrü boyunca bu değeri geçmediği ve 53. çevrimde pilin

ömrünü tamamladığı ve bu çevrimde kolombik veriminin %92 olduğu, glikozamin malzemesi ile yapılan pilin dördüncü çevrimde 214 mAh/g kapasiteye ulaştığı, pilin ömrü boyunca bu değeri geçmediği ve 43. çevrimde pilin ömrünü tamamladığı ve bu çevrimde kolombik veriminin %92 olduğu, kitosan malzemesi ile yapılan pilin on üçüncü çevrim sonrası 153 mAh/g kapasiteye ulaştığı, pilin ömrü boyunca bu değeri geçmediği, 18. çevrimde pilin ömrünü tamamladığı ve bu çevrimde kolombik veriminin %99 olduğu görülmektedir.

7.3. Si-Karbon Anot Elektrot Malzemelerinin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonları

7.3.1. Si-Karbon Kompozitlerini Hazırlama

Anot elektrot malzemedeki kapasite yükseltme için nano boyuttaki Si ile kompozitler sentezlenmiştir.

Glikoz, glikozamin, kitosan malzemelerinin her biri mikrodalga sentezi sonrası ayrı birer kapta toplanarak 6 saat 750 °C’de azot ortamında ileri karbonizasyona tabii tutulmuştur. Malzemelere ait ileri karbonizasyon öncesi ve sonrası malzeme tartımları, tablo 7.2’de gösterilmiştir.

Tablo 7.2: İleri karbonizasyon sonrası kalan malzeme miktarları.

		1 sa Mikrodalga Sentezi		2 sa Mikrodalga Sentezi	
Malzeme	Deney No	Tartım Kütlesi-Önce (g)	Tartım Kütlesi-Sonra (g)	Tartım Kütlesi-Önce (g)	Tartım Kütlesi-Sonra (g)
Glikoz	1	-	-	0,0808	0,0424
Glikozamin	1	0,1999	0,1136	-	-
Kitosan	1	-	-	0,3333	0,1252

Glikoz malzemesi ileri karbonizasyon sonrası kütlesinin ~%47 kadarını kaybetmektedir.

Glikozamin malzemesi ileri karbonizasyon sonrası kütlesinin ~%43 kadarını kaybetmektedir.

Kitosan malzemesi ileri karbonizasyon sonrası kütlesinin ~%62 kadarını kaybetmektedir.

Kompozitlerdeki Si ve karbon içerikli malzemelerin ağırlıkça oranları belirlenirken; tablo 7.2 karbon içerikli malzemelerin ileri karbonizasyon sonrası kalan miktarları esas alınarak ağırlık yüzdeleri hesaplanmıştır.

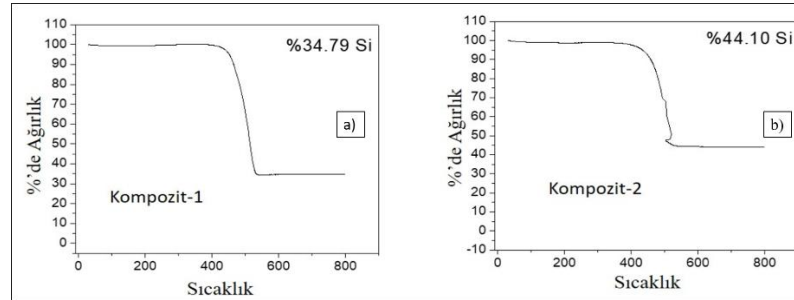
Kompozitlerde ağırlıkça %50 Si ve %40 Si olacak şekilde kompozitler hazırlanmış ve hazırlanan kompozitlerde Si ağırlık yüzdeleri TGA analizi ile doğrulanmıştır.

Glikoz ve Si malzemelerinden ağırlıkça %40 Si içeren kompozit malzeme (Kompozit-1) hazırlamak için 0,5 g glikoz ile 0,0073 g Si; ağırlıkça %50 Si içeren kompozit malzeme (Kompozit-2) hazırlamak için 0,5 g glikoz ile 0,0110 g Si karıştırılmıştır (Tablo 7.3).

Tablo 7.3: Si-glikoz kompozit karışım oranları.

Malzeme	Kompozit-1	Kompozit-2
Glikoz	0,5000 g	0,5000 g
Si	0,0073 g	0,0110 g

Kompozit ağırlık yüzdeleri TGA analizi ile doğrulanmıştır ve Kompozit-1’de ağırlıkça %34,79 Si olduğu, Kompozit-2’de ağırlıkça %44,1 Si olduğu görülmüştür (Şekil 7.18).



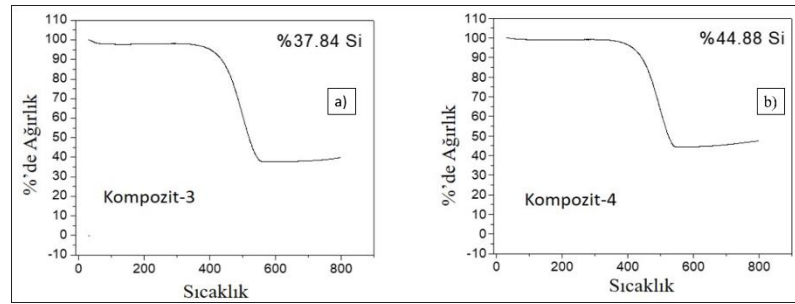
Şekil 7.18: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılmış Si-glikoz a) Kompozit-1, b) Kompozit-2 anot elektrot malzemeleri 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası TGA sonuçları.

Glikozamin ve Si malzemelerinden ağırlıkça %40 Si içeren kompozit malzeme (Kompozit-3) hazırlamak için 0,5 g glikozamin ile 0,0182 g Si; ağırlıkça %50 Si içeren kompozit malzeme (Kompozit-4) hazırlamak için 0,5 g glikozamin ile 0,0273 g Si karıştırılmıştır (Tablo 7.4).

Tablo 7.4: Si-glikozamin kompozit karışım oranları.

Malzeme	Kompozit-3	Kompozit-4
Glikozamin	0,5000 g	0,5000 g
Si	0,0182 g	0,0273 g

Kompozit ağırlık yüzdeleri TGA analizi ile doğrulanmıştır ve Kompozit-3’de ağırlıkça %37,84 Si olduğu, Kompozit-4’de ağırlıkça %44,88 Si olduğu görülmüştür. (Şekil 7.19).



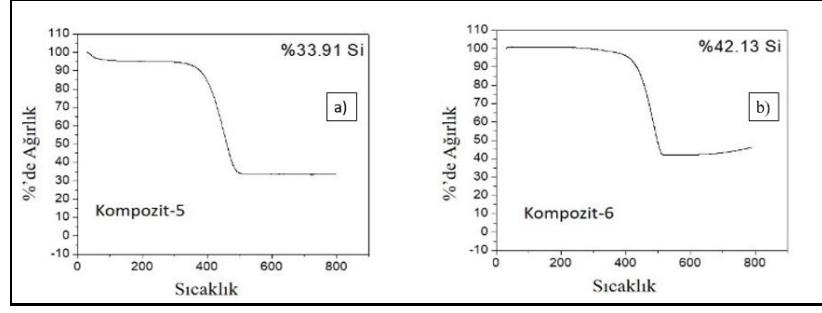
Şekil 7.19: 1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılmış Si-glikozamin a) Kompozit-3, b) Kompozit-4 anot elektrot malzemeleri 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası TGA sonuçları.

Kitosan ve Si malzemelerinden ağırlıkça %40 Si içeren kompozit malzeme (Kompozit-5) hazırlamak için 0,5 g kitosan ile 0,0255 g Si; ağırlıkça %50 Si içeren kompozit malzeme (Kompozit-6) hazırlamak için 0,5 g kitosan ile 0,0400 g Si karıştırılmıştır (Tablo 7.5).

Tablo 7.5: Si-kitosan kompozit karışım oranları.

Malzeme	Kompozit-5	Kompozit-6
Kitosan	0,5000 g	0,5000 g
Si	0,0255 g	0,0400 g

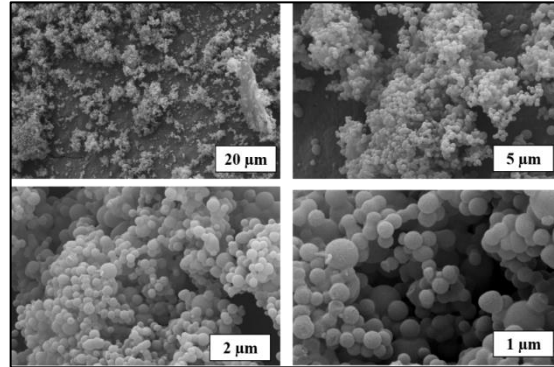
Kompozit ağırlık yüzdeleri TGA analizi ile doğrulanmıştır ve Kompozit-5’de ağırlıkça %33,91 Si olduğu, Kompozit-6’da ağırlıkça %42,13 Si olduğu görülmüştür (Şekil 7.20).



Şekil 7.20: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi yapılmış Si-kitosan a) Kompozit-5, b) Kompozit-6 anot elektrot malzemeleri 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası TGA sonuçları.

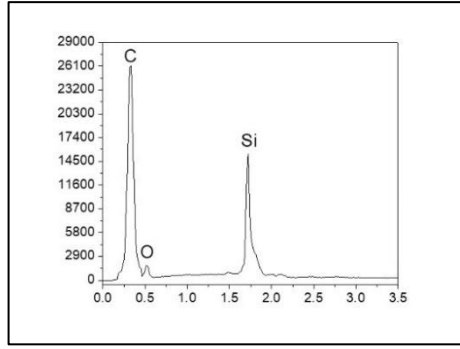
7.3.2. Glikoz Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ağırlıkça %34,79 Si içeren Si-glikoz (kompozit-1) anot elektrot malzemesine ait 7.21’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde sık yapılı küresel yapılar görünmektedir. Bu durum, glikoz malzemesi SEM yorumlarında anlatıldığı gibi HTC süresinde emülsiyon polimerizasyonun bir sonucu olarak kompozit parçacık boyutlarının küresel şekil aldığı şeklinde yorumlanabilir.



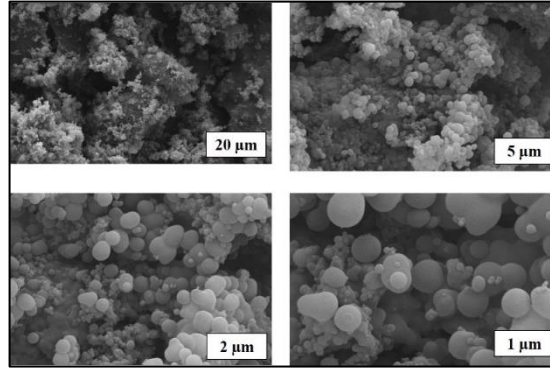
Şekil 7.21: Kompozit-1 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-1 anot elektrot malzemesine ait şekil 7.22’de EDX datası incelendiğinde yapısında Si, C ve O olduğu görünmektedir.



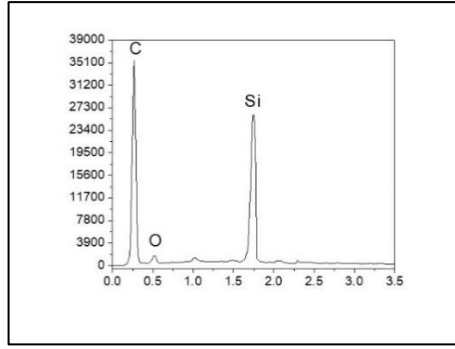
Şekil 7.22: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-1 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ağırlıkça %44,10 Si içeren Si-glikoz (kompozit-2) anot elektrot malzemesine ait SEM görüntüleri şekil 7.23’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde kompozit-2 malzemenin küresel yapı gösterdiği görülmektedir. Bu durum kompozit-1 ile aynı şekilde, glikoz malzemesi SEM yorumlarında anlatıldığı gibi HTC süresinde emülsiyon polimerizasyonun bir sonucu olarak kompozit parçacık boyutlarının küresel hal aldığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 7.23: Kompozit-2 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

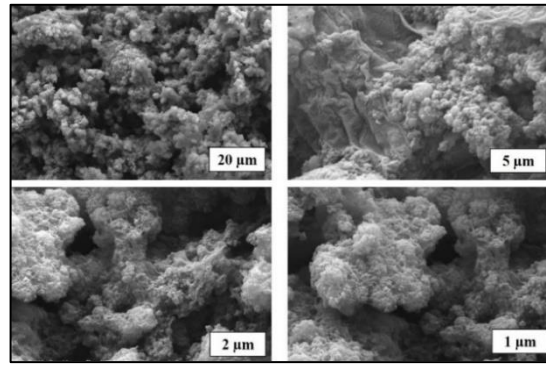
2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-2 anot elektrot malzemesine ait 7.24’de EDX datası incelendiğinde; yapısında Si, C ve O olduğu görülmektedir.



Şekil 7.24: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-2 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.

7.3.3. Glikozamin Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot

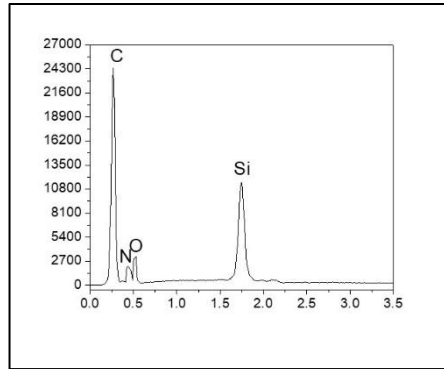
1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ağırlıkça %37,84 Si içeren Si-glikozamin (kompozit-3) anot elektrot malzemesine ait SEM görüntüleri 7.26’de verilmiştir. Glikozamine ait SEM analizinde anlatıldığı gibi glikozaminin yapısında bulunan azotun karbonizasyon esnasında sterik etki oluşturduğu düşünülmektedir ve bu sterik etkinin bir sonucu olarak şekil 7.25’de SEM görüntülerinde görüldüğü gibi farklı mikron seviyelerinde ağ örgülü birbirine bağlı sık yapıda küçük parçacıkların oluştuğu gözlenmektedir.



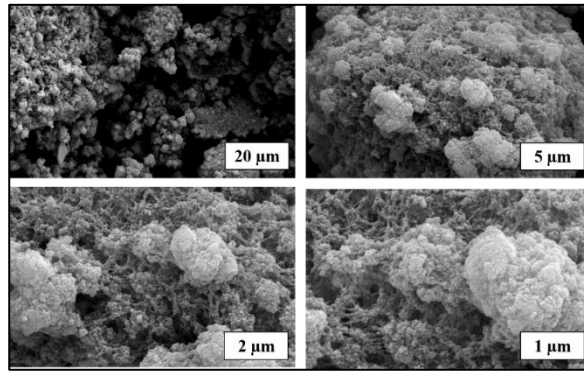
Şekil 7.25: Kompozit-3 anot elektrot malzemesinin 1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-3 anot elektrot malzemesine ait EDX datası şekil 7.26’da verilmiştir. EDX datası incelendiğinde kompozit-3 malzemesinin yapısında Si, C, O ve N olduğu görülmektedir.

1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ağırlıkça %44,88 Si içeren Si-glikozamin (kompozit-4) anot elektrot malzemesine ait SEM görüntüleri şekil 7.29’da verilmiştir. Glikozamine ait önceki SEM analizi karakterizasyonlarında yorumlandığı gibi glikozaminin yapısında bulunan azotun karbonizasyon esnasında sterik etki oluşturması sonucu kompozit-4 malzemesinin şekil 7.27’de verilen SEM görüntülerinde sarmal ağ yapı içinde farklı mikron seviyelerinde sık küresel yapılar sergilediği gözlenmektedir.

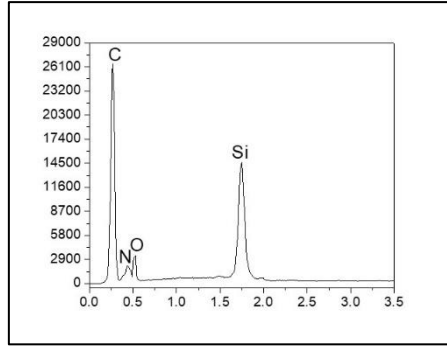


Şekil 7.26: 1 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-3 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.



Şekil 7.27: Kompozit-4 anot elektrot malzemesinin 1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

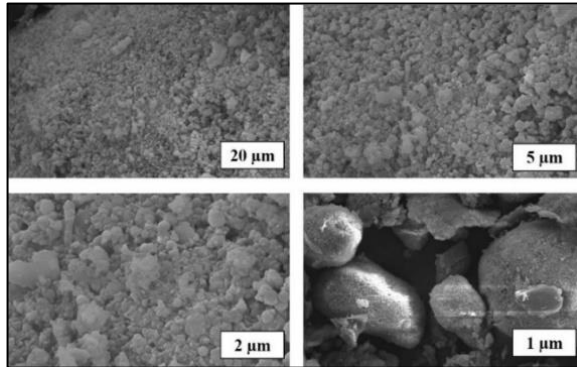
1 saat mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-4 anot elektrot malzemesine ait EDX datası Şekil 7.28’de verilmiştir. EDX datası incelendiğinde kompozit-4 malzemesinin yapısında Si, C, O ve N olduğu görünmektedir.



Şekil 7.28: 1 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-4 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.

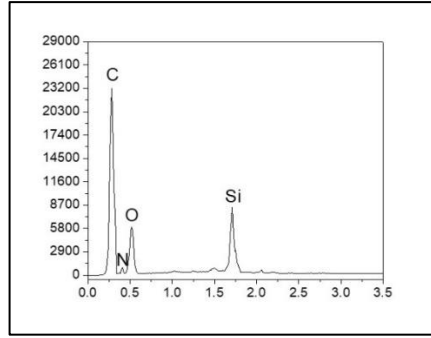
7.3.4. Kitosan Kullanımı ile Elde Edilen Silisyum-Karbon Anot Elektrot

2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ağırlıkça %60,57 Si içeren Si-kitosan (kompozit-5) anot elektrot malzemesine ait şekil 7.29’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde dağınık ve yığın bir yapılar görünmektedir. Bu durum, kitosan bileşikleri SEM karakterizasyonlarında yorumlandığı gibi kitosan malzemesi yapısında “n” tane glikozamin molekülünün varlığının bir etkisi olarak yorumlanabilir.



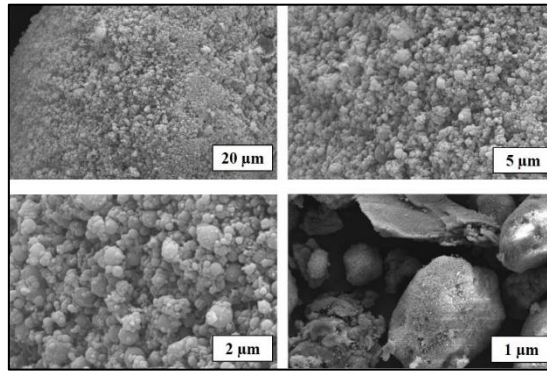
Şekil 7.29: Kopolit-5 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-5 anot elektrot malzemesine ait 7.30’da verilen EDX datası incelendiğinde malzemenin yapısında Si, C, O ve N olduğu görünmektedir.



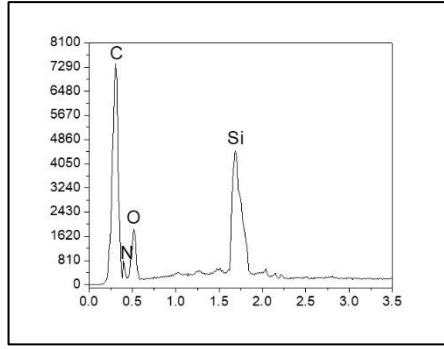
Şekil 7.30: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş Kopozit-5 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş ağırlıkça %68,70 Si içeren Si-kitosan (kompozit-6) anot elektrot malzemesine ait SEM görüntüleri şekil 7.31’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde kompozit-5 malzemesinde olduğu gibi kompozit-6 malzemesinin dağınık ve yığın bir yapı sergilediği görülmektedir. Bu yığın yapıların oluşumu, kitosan bileşikleri SEM karakterizasyonlarında yorumlandığı gibi kitosan malzemesinin yapısında “n” tane glikozamin molekülünün varlığının bir etkisi olarak yorumlanabilir.



Şekil 7.31: Kompozit-6 anot elektrot malzemesinin 2 saat 200 °C mikrodalga sentezi 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyon sonrası SEM görüntüleri.

2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-6 anot elektrot malzemesine ait EDX datası şekil 7.32’de verilmiştir. EDX datası incelendiğinde kompozit-6 malzemesinin yapısında Si, C, O ve N olduğu görülmektedir.



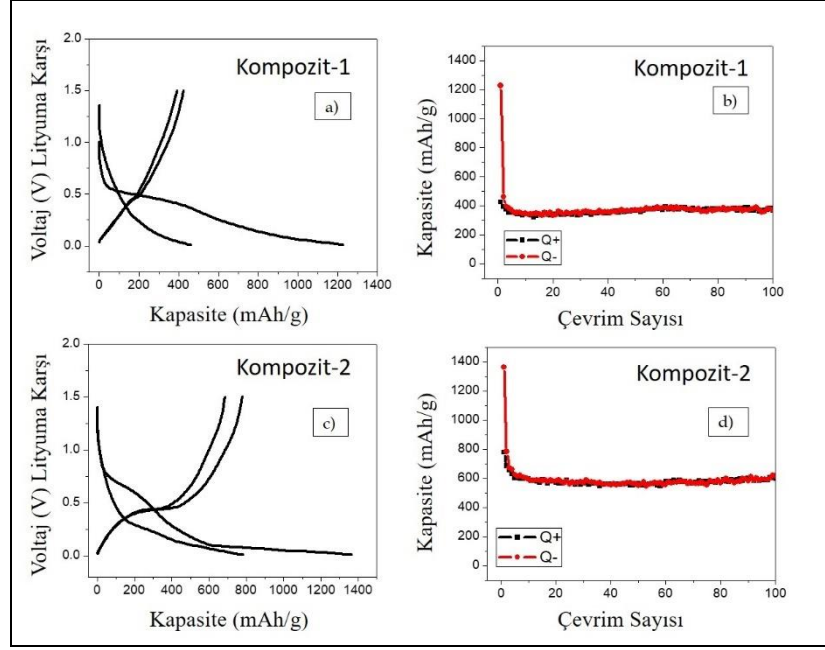
Şekil 7.32: 2 saat 200 °C’de mikrodalga sentezi ve 6 saat 750 °C’de ileri karbonizasyona tabii tutulmuş kompozit-6 anot elektrot malzemesine ait EDX datası.

7.4. Si-Karbon Anot Elektrot Malzemeleri Elektrokimyasal Test Sonuçları ve Değerlendirilmesi

7.4.1. Si-Glikoz Anot Elektrot Malzemeleri Elektrokimyasal Sonuçları

Si-glikoz anot elektrot malzemeleri ile yapılan pillerin galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri oda sıcaklığında C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. Grafikler, şekil 7.33’de verilmiştir.

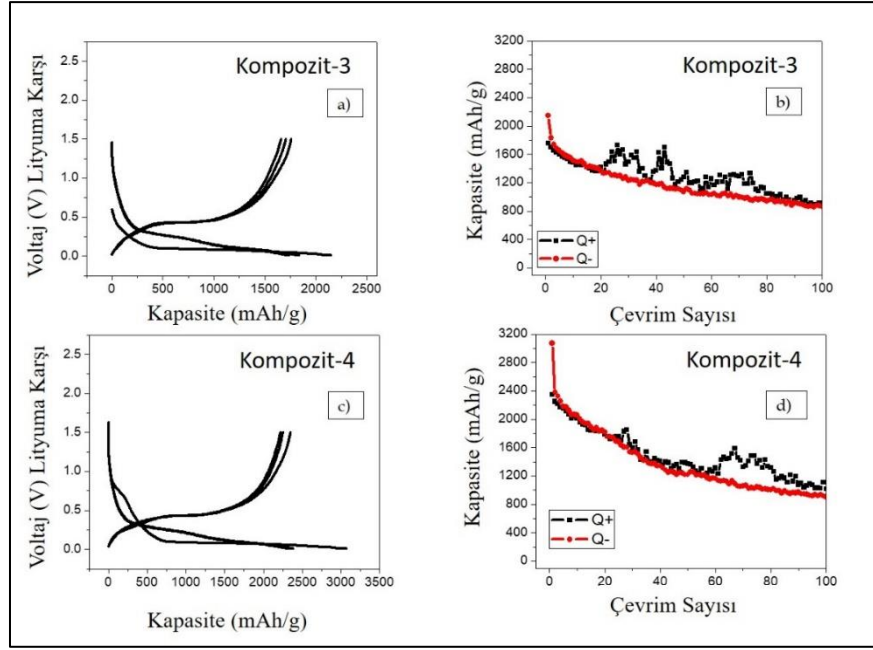
Kapasite-çevrim grafikleri incelendiğinde; %34,79 Si içeren (kompozit-1) pil ilk çevrimde 1226 mAh/gdeşarj, 425 mAh/g şarj kapasitesi vermiştir, kolombik verimi %35’tir. 100 çevrim sonunda kapasite değerinin 367 mAh/g olduğu görülmektedir. %44,10 Si içeren (kompozit-2) pil ilk çevrimde 1362 mAh/gdeşarj, 778 mAh/g şarj kapasitesi vermiştir, kolombik verimi %57’dır. 100 çevrim sonunda kapasite değerinin 615 mAh/g olduğu görülmektedir.



Şekil 7.33: a) Kompozit-1 (ağırlıkça %34,79 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot) malzemesi, c) Kompozit-2 (ağırlıkça %44,10 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot) malzemesi ile yapılan pillere ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite grafikleri, b) Kompozit-1 (ağırlıkça %34,79 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot) malzemesi, d) Kompozit-2 (ağırlıkça %44,10 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot) malzemesi ile yapılan pillere ait kapasite-çevrim grafikleri.

7.4.2. Si-Glikozamin Anot Elektrot Malzemeleri Elektrokimyasal Sonuçları

Si-glikoz anot elektrot malzemeleri ile yapılan pillerin galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri oda sıcaklığında C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. Grafikler, Şekil 7.34'de verilmiştir.

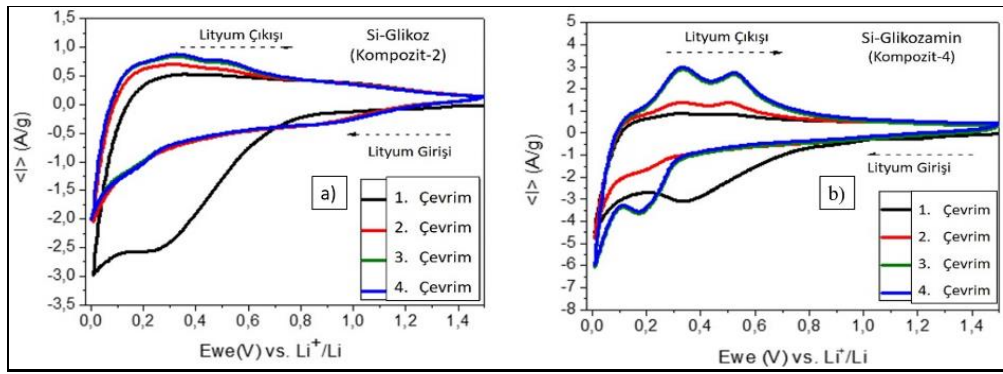


Şekil 7.34: a) Kompozit-3 (ağırlıkça %37,84 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) malzemesi, c) Kompozit-4 (ağırlıkça %44,88 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) malzemesi ile yapılan pillere ait voltaj (Li'ye karşı)-kapasite grafikleri, b) Kompozit-3 (ağırlıkça %37,84 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) malzemesi, d) Kompozit-4 (ağırlıkça %44,88 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) malzemesi ile yapılan pillere ait kapasite-çevrim grafikleri.

Kapasite-çevrim grafikleri incelendiğinde; %37,84 Si içeren (kompozit-3) pil ilk çevrimde 2149 mAh/g deşarj, 1759 mAh/g şarj kapasitesi vermiştir, kolombik verimi %82'dir. 100 çevrim sonunda kapasite değerinin 859 mAh/g olduğu görülmektedir. %44,88 Si içeren (kompozit-4) pil ilk çevrimde 3070 mAh/g deşarj, 2350 mAh/g şarj kapasitesi vermiştir, kolombik verimi %77'dir. 100 çevrim sonunda kapasite değerinin 905 mAh/g olduğu görülmektedir.

Si-GA kompozit malzemesinin, %5 FEC içeren 1 M LiPF₆ elektrolit içerisinde Si-G kompozit malzemesine göre elektrokimyasal olarak daha iyi bir performans sergilemesi çevrimsel voltmetre analizi ile açıklanabilir. Şekil 7.37, Si-glikoz (Si-G) ve Si-glikozamin (Si-GA) kompozisyonundan oluşan anot malzemelerinin çevrimsel voltmetre grafiklerini göstermektedir. Si-G anot malzemesi için 1.2V ve 0.3V (lityuma karşı) değerlerinde gözlemlenen indirgenme pikleri, Si-GA anot malzemesi için 1.2V ve 0.36V da gözlemlenmektedir ve elektrolit ile elektrot arasında meydana gelen katı elektrolit ara yüzeyi (SEI)'nin oluşumu ile Li iyonlarının Si yapısına girişine atfedilmektedir. Devamındaki pozitif yöndeki şarj sürecinde 0.35V ile 0.55V değerlerinde gözlemlenen geniş iki pik ise, Li_xSi yapısının kısmi dekompozisyonuna ve Si "host" yapısından Li iyonlarının ekstraksiyonuna atfedilmektedir. Devam eden

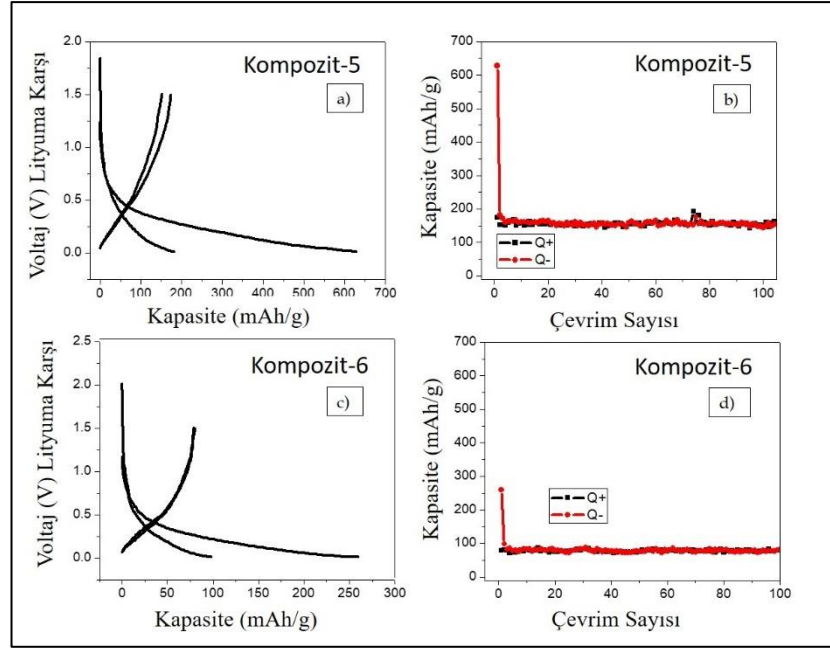
süreçte, ilk çevrimlerde gözlemlenen indirgenme piklerinin kaybolması SEI'nin oluştuğunu göstermektedir. Bu arada ikinci çevrimle beraber katotik bölgede 0.2V değerinde gözlemlenmeye başlanan indirgenme pikleri ise Li-Si alaşım fazının oluşmaya başladığının göstergesidir. Tarama süresinin artışı ile CV grafiklerinde daha belirgin hale gelen redoks pikleri, Si fazının daha fazla aktivasyonu ile ilişkilidir. Öte yandan Si-G ile Si-GA kompozitlerinin redoks performanslarını karşılaştırmak amacı ile kompozitlerden çekilen akımlar gram başına çizilerek değerlendirilmiştir. Şekil 7.35a ve 7.35b grafiklerinden görüleceği üzere, aynı voltaj aralığı içerisinde Si-GA elektrot malzemesinden çekilen akım, Si-G'ye göre daha fazladır. Bu durum Si-GA kompozit malzemesinin, %5 FEC içeren 1 M LiPF₆ elektrolit içerisinde elektrokimyasal olarak daha iyi bir performans sergilediğine işaret etmektedir.



Şekil 7.35: a) Si-glikoz, b) Si-glikozamin kompozit malzemelerinin çevrimsel voltmetre grafikleri.

7.4.3. Si-Kitosan Anot Elektrot Malzemeleri Elektrokimyasal Sonuçları

Si-glikoz anot elektrot malzemeleri ile yapılan pillerin galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri oda sıcaklığında C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. Grafikler, şekil 7.36'da verilmiştir.

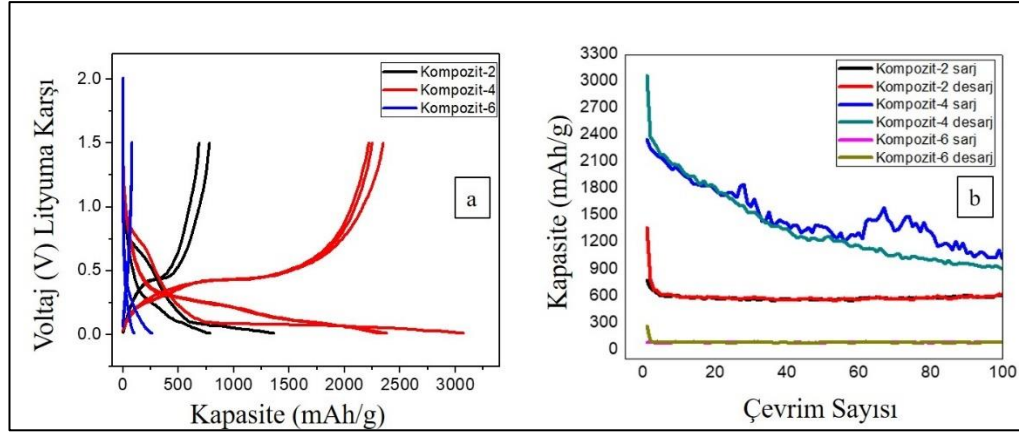


Şekil 7.36: a) Kompozit-5 (ağırlıkça %33,91 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemesi c) Kompozit-6 (ağırlıkça %42,13 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemesi ile yapılan pillere voltaj (Li'ye karşı)-kapasite grafikleri, b) Kompozit-5 (ağırlıkça %33,91 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemesi, d) Kompozit-6 (ağırlıkça %42,13 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemesi ile yapılan pillere ait kapasite-çevrim grafiği.

Kapasite-çevrim grafikleri incelendiğinde; %33,91 Si içeren (kompozit-5) pil ilk çevrimde 627 mAh/g deşarj, 173 mAh/g şarj kapasitesi vermiştir, kolombik verimi %28'dir. 100 çevrim sonunda kapasite değerinin 143 mAh/g olduğu görülmektedir.

%42,13 Si içeren (kompozit-6) pil ilk çevrimde 259 mAh/g deşarj, 79 mAh/g şarj kapasitesi vermiştir, kolombik verimi %30'dur. 100 çevrim sonunda kapasite değerinin 80 mAh/g olduğu görülmektedir.

Şekil 7.37'de, kompozit-2 (ağırlıkça %44,10 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot), kompozit-4 (ağırlıkça %44,88 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) ve kompozit-6 (ağırlıkça %42,13 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemeleri ile yapılan pillere ait kapasite sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.37: a) Kompozit-2 (ağırlıkça %44,10 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot), kompozit-4 (ağırlıkça %44,88 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) ve kompozit-6 (ağırlıkça %42,13 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemeleri ile yapılan pillerin voltaj (Li'ye karşı)-kapasite grafikleri, b) Kompozit-2 (ağırlıkça %44,10 oranda Si içeren Si-glikoz anot elektrot), kompozit-4 (ağırlıkça %44,88 oranda Si içeren Si-glikozamin anot elektrot) ve kompozit-6 (ağırlıkça %42,13 oranda Si içeren Si-kitosan anot elektrot) malzemeleri ile yapılan pillerin kapasite-çevrim grafikleri.

8. GENEL SONUÇLAR

Bu tezin amacı, silisyum temelli, düşük maliyetli ve yüksek kapasiteli anot yapılarının lityum pillerde kullanım potansiyellerinin araştırılmasıdır. Bu amaca ulaşmak için kompozit anotları sentezlenmiş ve sentez yöntemi olarak düşük maliyetli ve çevreci bir yöntem olan mikrodalga yöntemi kullanılmıştır.

Bölüm 6'da karmaşık işlem gerektirmeyen, ucuz ve çevreci bir yöntem olan mikrodalga sentezi ile karbon bileşikler sentezlenerek glikoz, glikozamin ve kitosan malzemeleri ile nano boyutta Si kullanılarak Si/C kompozitleri üretilmiştir. Sentezlenen malzemelerin santrifüj ile yıkanması ve azot ortamında ileri karbonizasyona tabii tutulmasının ardından bu malzemeler ile düğme piller yapılarak ağırlıkça farklı oranlarda Si'nin kompozit kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Düğme pillerde anot elektrot malzeme hazırlanırken 8:1:1 oranında sırasıyla aktif malzeme: bağlayıcı (CMC): süper karbon ve elektrolit olarak %5 FEC katkısı içeren 1 M LiFP₆ tuzunun EC: DMC (1:1) çözeltisi içinde çözündüğü çözelti kullanılmıştır. Bu kapsamda C/5 hızında gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj testleri sonucunda en iyi performanslar, tez içinde kompozit-3 ve kompozit-4 olarak adlandırılan sırasıyla ağırlıkça %37,84 ve %44,88 Si içeren kompozitlerden elde edilmiştir. Kompozit-3 malzemesi ilkdeşarj aşamasında (indirgenmede) 2149 mAh/g kapasite, ikinci çevrimde 1834 mAh/g ve 100 çevrim sonunda 859 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Kompozit-4 malzemesi ilkdeşarj aşamasında (indirgenmede) 3070 mAh/g kapasite, ikinci çevrimde 2380 mAh/g kapasite ve 100 çevrim sonunda 905 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Böylece test edilen malzemenin şarj/deşarj kabiliyetinin iyi olduğu ve yapı bütünlüğünün 100 çevrim sonunda korunduğu gözlenmiştir.

Si-glikoz kompoziteri de glikoz kompozitine göre çok daha iyi performans göstermiştir. Kompozit-1 ve kompozit-2 olarak adlandırılan ve sırasıyla ağırlıkça %34,79 ve 44,10 Si içeren kompozitlerden, kompozit-1 malzemesi ilkdeşarj aşamasında (indirgenmede) 1226 mAh/g kapasite, ikinci çevrimde 462 mAh/g kapasite ve 100 çevrim sonunda 367 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Kompozit-2 malzemesi ilkdeşarj aşamasında (indirgenmede) 1362 mAh/g kapasite, ikinci çevrimde 782 mAh/g kapasite değeri ve 100 çevrim sonunda 615 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Test edilen Si-glikoz malzemelerinin yapı bütünlüğünün 100 çevrim sonunda korunduğu gözlenmiştir.

Si-kitosan kompozitleri kompozit-5 ve kompozit-6 olarak adlandırılmış ve sırasıyla ağırlıkça %33,19 ve 42,13 Si içeren kompozitlerden, kompozit-5 malzemesi ilk deşarj aşamasında (indirgenmede) 627 mAh/g kapasite, ikinci çevrimde 181 mAh/g kapasite ve 100 çevrim sonunda 143 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Kompozit-6 malzemesi ilk deşarj aşamasında (indirgenmede) 259 mAh/g kapasite, ikinci çevrimde 98 mAh/g kapasite ve 100 çevrim sonunda 80 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Si-kitosan bileşiklerinde diğer Si kompozitlerine kıyasla çok daha düşük kapasite değerleri elde edilmiştir.

Li-iyon bataryaların öneminin her geçen gün arttırdığı günümüzde Si katkılı karbon malzemelerin anot elektrot olarak kullanım potansiyeli bu tez kapsamında detaylı olarak çalışılmış ve literatüre bu kapsamda faydalı bilgiler kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2014), <http://komhedos.com/volta/>, (Erişim Tarihi: 28/02/2018).
- [2] Web 2, (2016), <http://slideplayer.biz.tr/slide/9141529/>, (Erişim Tarihi: 28/02/2018).
- [3] Web 3, (2016), <http://med-space.org/irsec16/rachid-yazami/>, (Erişim Tarihi: 28/02/2018).
- [4] Ozawa K., 6-7-35 Kitashinagawa, Shinagawa-ku, (1994), “Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes in the LiCoO₂/C system”, Solid State Ionics, 69, 212-221.
- [5] Orecchini F., Santiangeli A., Dell’Era A., (2014), “EVs and HEVs using lithium- ion batteries”, Lithium-ion Batteries Advances and Applications, 10, 205-248.
- [6] Luo X., Wang J., Dooner M., Clarke J., (2015), “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”, Applied Energy, 137, 511-536.
- [7] Winter M., Brodd J. R., (2004), “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors”, Chemical Reviews, 104, 4245–69.
- [8] Courtney I. A. (1997), “The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries”, Doctoral Thesis, Dalhousie University.
- [9] Linden D., Reddy B. T., (2002), “Handbook of Batteries”, Third Edition, McGraw Hill Companies.
- [10] Linda F., (2002), “Design and Characterisation of New Anode Materials for Lithium-Ion Batteries”, Doctoral Thesis, Uppsala University.
- [11] Chan K. C., Ruffo R., Hong S. S., Cui Y., (2009), “Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes”, Journal of Power Sources, 189, 1132-1140.
- [12] Wu H., Cui Y., (2012), “Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries”, Nano Today, 7 (5), 414–429.
- [13] Yesibolati N., (2013), “Modification of SnO₂ Anodes by Atomic Layer Deposition for High Performance Lithium Ion Batteries”, Master Thesis, King Abdullah University.
- [14] Megahed S., Scrosati B., (1994), “Lithium-ion rechargeable batteries”, Journal of Power Sources, 51, 79–104.

- [15] Qi Y., Harris J. S., (2010), “In Situ Observation of Strains during Lithiation of a Graphite Electrode”, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (6), A741–A747.
- [16] Zhao M., (2001), “Electrochemical Studies of Lithium-Ion Battery Anode Materials in Lithium-Ion Battery Electrolytes”, Doctoral Thesis, Ohio University.
- [17] Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R., (2013), “Metal oxides and oxysalts as anode materials for li ion batteries”, *Chemical Reviews*, 113, 5364–5457.
- [18] Nesper R., Schnering V. G. H., (1987), “ $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a zintl phase as well as a homeothermy phase”, *Journal of Solid State Chemical*, 70, 48-57.
- [19] Li J., Quan X., Li G., Yin Y., Wan L., Guo Y., (2017), “Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries”, *Materials Chemistry Frontiers*, 1, 1691-1708.
- [20] Choi W. J. and Aurbach D., (2016), “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities”, *Nature Reviews Materials*, 1 (4), 16013.
- [21] C. K. Candace, R. Ricardo, H. S. Seung, C. Yi, (2009), “Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes”, *Journal of Power Sources*, 189, 1132–1140.
- [22] Ota H., Sakata Y., Inoue A., Yamaguchi S., (2004), “Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode”, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (10), A1659–A1669.
- [23] Ko M., Chae S., Cho J., (2015), “Challenges in accommodating volume change of Si anodes for li-ion batteries”, *ChemElectroChem Minireviews*, 2, 1645–1651.
- [24] Guiotoku M., Maia B. F. M. C., Rambo R. C., Hotza D., (2011), “Synthesis of Carbon-Based Materials by Microwave Hydrothermal Processing”, *Microwave Heating book* edited by Usha Chandra.
- [25] Web 4, (2015), [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_SpectrometerOperates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_SpectrometerOperates), (Erişim Tarihi: 23/04/2018).
- [26] National Bureau of Standards, (1981), “Energy Dispersive X-Ray Spectrometry”, 2 Temmuz 1981 tarih ve 604 numaralı NBS özel yayını.

- [27] Web 5, (1984), [https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=Dg_-BAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Russ,+J.+C.+\(1984\)+Fundamentals+of+Energy+Dispersive+X-ray+Analysis,+Butterworths.+London&ots=-hC-BMWF7n&sig=erkPaH14hPZ6UqfW-34ZJl02ACI&rediresc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=Dg_-BAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Russ,+J.+C.+(1984)+Fundamentals+of+Energy+Dispersive+X-ray+Analysis,+Butterworths.+London&ots=-hC-BMWF7n&sig=erkPaH14hPZ6UqfW-34ZJl02ACI&rediresc=y#v=onepage&q&f=false), (Erişim Tarihi: 23/04/2018).
- [28] Wang J., (2016), “Development of New Electrode Materials For Lithium Ion Batteries”, Doctoral Thesis, Wollongong University.
- [29] Web 6, (2016), https://ipfs.io/ipfs/QmXoypizjW3WknFiJnKLwHCnL72vedxjQkDDP1MXWo6uco/wiki/Scanning_electron_microscope.html, (Erişim Tarihi: 23/04/2018).
- [30] Akın N., (2015) “Modifiye Edilmiş Grafitin Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kullanımının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Ali ÜÇTEPE, 1985 yılında Bulgaristan’da doğmuştur. Lise öğrenimini Yahya Kaptan Anadolu Lisesi’nde tamamlamıştır. 2009 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini, 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi’nde yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamlamıştır.