

T.C.
BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU

BİYOÇARIN LİTYUM-İYON PİLLERDE ANOT MALZEMESİ
OLARAK İNCELENMESİ

Proje No: 2018-02.BŐEÜ.03-01

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY
PROJE DANIŐMANI : Prof. Dr. Servet TURAN
ARAŐTIRMACI : Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN
Dr. Öğr. Üyesi Adife Őeyda YARGIÇ
Dr. Öğr. Üyesi Rahmiye Zerrin YARBAY ŐAHİN
AraŐ. Gör. Dr. Kamil Burak DERMENCİ

RAPOR DÖNEMİ :14.08.2019-16.02.2021

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ	2
2.1. Fiziksel Süreçler	2
2.1.1. Öğütme	2
2.1.2. Kurutma.....	2
2.1.3. Filtrasyon.....	3
2.1.4. Ekstraksiyon	3
2.1.5. Briketleme	3
2.2. Termokimyasal Süreçler.....	4
2.2.1. Doğrudan Yakma	4
2.2.2. Gazlaştırma.....	4
2.2.3. Sıvılaştırma.....	5
2.2.4. Karbonizasyon ve Piroliz	5
4. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
4.1. Hammadde Temini ve Karakterizasyonu	17
4.1.1. Boyut küçültme ve parçacık boyut analizi	17
4.1.2. Yığın yoğunluğu tayini	18
4.1.3. Nem miktar tayini	18
4.1.4. Kül miktar tayini	18
4.1.5. Uçucu madde miktar tayini	19
4.1.6. Sabit karbon miktarı.....	19
4.1.7. Holoselüloz miktar tayini.....	20
4.1.8. Ekstraktif miktar tayini	20
4.1.9. Hemiselüloz miktar tayini	21
4.1.10. Lignin miktar tayini	21
4.1.11. Selüloz miktarı tayini	22
4.1.12. Elementel analiz.....	22
4.1.13. FT-IR analizi	22
4.2. Piroliz Deneyleri	23
4.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu	24

4.4. Biyokütle/Biyoçarın H ₃ PO ₄ ve KOH ile Aktivasyonu	24
4.5. Biyokütle/Biyoçara Silisyum Yüklenmesi	25
4.6. Silisyum Yüklenmiş Biyoçar ve Biyokütlenin Karakterizasyonu	25
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
5.1. Hammaddenin Analiz Sonuçları	27
5.2. Piroliz Sonuçları	30
5.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu	32
5.3.1. Piroliz katı ürününün elementel analiz sonuçları	32
5.3.2. Piroliz katı ürününün FT-IR spektrumları	32
5.4.1. XRD Analizi	34
3.2. SEM-EDX Analizi	38
6. MALİ ETKİNLİKLER	51
7. SONUÇ	52
KAYNAKLAR.....	53

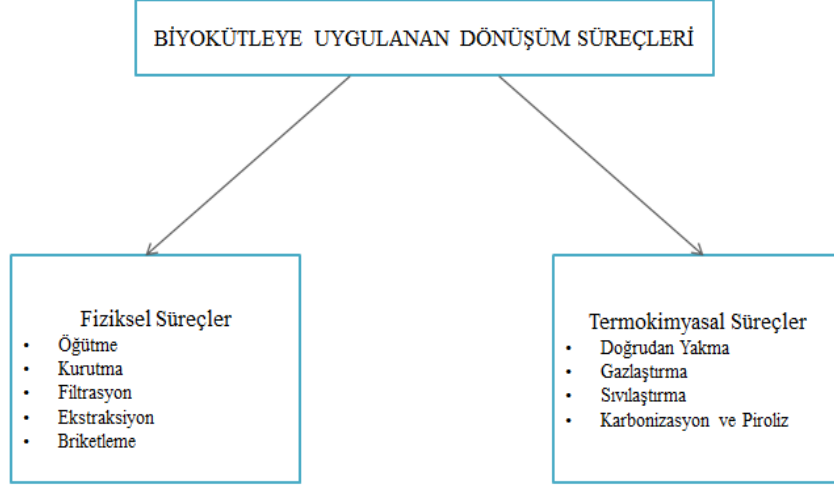
1. GİRİŞ

Li-iyon piller yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle Li-iyon piller taşınabilir elektronik devreler, elektrikli aletler ve elektrikli veya hibrit araçlar için tercih edilir. Elektrikli araçlar petrole çalışan araçların yerini aldığı anda Li-iyon piller CO₂ emisyonunu önemli derecede azaltacaktır. Li-iyon pillerin yüksek enerji verimliliği bu pillerin rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin kalitesini artırmada kullanılan elektrik nakil uygulamalarında da kullanılmasını sağlamaktadır (Nitta vd., 2015). Yüksek kapasitelerine rağmen grafitte alternatif elektrot malzemelerinde şarj esnasında anotta Li ile meydana gelen alaşımlama olayı, elektrotta hacim genişlemesine ve deşarj esnasında olan de-alaşımlama ise elektrotta hacim büzülmesine sebep olur. Bu da elektrotun pulverizasyonuna veya parçalanmasına neden olur. Bu yüzden alaşımlar ve metaller saf halleri yerine çoğunlukla bir karbon esaslı malzeme ile hibrit malzeme yapısı oluşturarak kullanılır. Lityum iyonları ile interkalasyon özelliği olan alaşım ve metaller ile hibrit yapı oluşturmak için grafitte alternatif olarak karbonun bir allotropu olan karbon nano tüpler ve grafen son yılların dikkat çeken malzemesidir. Karbon nano tüplerin ve grafenin, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimler sırasındaki basınç etkilerini karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri, kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek nano tüp yapıları ve çok geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı takviye malzemesi olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır (Du vd., 2016).

Proje kapsamında, lityum iyon piller için biyoçar esaslı anot malzemesi üretimi incelenmiştir. Projenin ilk altı aylık döneminde, hammadde karakterizasyonu ve yavaş piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, karbon esaslı biyoçarın hazırlanması ve karakterize edilmesi üzerinde çalışılmıştır. Sonraki dönemde, biyoçarın kimyasal olarak aktive edilmiş, anot malzemesi olarak kullanılmak üzere biyoçar destekli Si yüklü karbon malzemeler hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Biyokütle dönüşüm teknolojileri; fiziksel, termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm prosesleri olarak üç gruba ayrılır. Fiziksel süreçler; öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketlemedir. Termokimyasal süreçler; uygulandığında sıvı ürünler, gaz ürünler ve katı ürünler elde edilir (Bay, 2006).



Şekil 1.1. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

2.1. Fiziksel Süreçler

Fiziksel süreçler; öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketleme gibi beş başlıkta incelenebilir.

2.1.1. Öğütme

Öğütme; tabii minerallerin tabiattan çıkarıldıkları gibi kullanılmayacağı için gerekli olan boyut küçültme işlemidir. Öğütme işlemi tane boyutunun azaltılması olayıdır. Öğütme işleminin temel amacı az enerji kullanarak tane boyut dağılımının maksimum olmasını sağlamaktır (Küçükler, 2009; Richerson, 1982; Dinger, 1994).

2.1.2. Kurutma

Kurutma işlemi doğada kendiliğinden gerçekleşen bir işlemdir. İnsanoğlunun doğayı gözlemleyerek bu işlemi gıdaların muhafazası için kullanabileceğini düşünmesi neticesinde insanlar elde ettikleri tarım ürünlerini doğal yollarla güneş altında kurutmaya başlamıştır. Günümüzde ise kurutma makineleşmenin artmasıyla endüstriyel olarak ve daha hızlı ve sağlıklı şekilde yapılmaktadır (Sarıkulak, 2017; Gürlek vd., 2015; Demiray ve Tülek, 2012). Kurutma;

ortamdaki su aktivitesini (a_w) gıda için tercih edilen bir değerin altına indirerek, ürünü mikrobiyolojik, kimyasal ve enzimatik bozulmalara karşı dayanıklı hale getirmektir (Sarıkulak, 2017; Demiray ve Tülek, 2012).

2.1.3. Filtrasyon

Ruth tarafından geliştirilen klasik filtrasyon teorisi sezgisel benzeşime dayanır. Filtrasyon oranının ilişkili olduğu Ohm Kanunu ile itici güç oranına, yani, filtre boyunca toplam basınç düşüşüne (ΔP_T), toplam dirence ve filtre ortam direncine (R_m) bağlıdır (Yükseler, 2007).

2.1.4. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon bir ayırma işlemidir. Bir veya daha fazla bileşenin, ekstraksiyon katkı maddesi ile farklı veya aynı faz karışımından ayrılması işlemidir. Ekstraksiyon ilaç, petrol, kozmetik, gıda ve diğer birçok endüstride kullanılmaktadır (Şengün, 2018). İki farklı ekstraksiyon yöntemi vardır:

- Sıvı – sıvı ekstraksiyon
- Katı – sıvı ekstraksiyon (Şengün, 2018; Perry, 1985)

Modern teknikler solvent kullanımını azaltmak ve zaman kazanmak için geliştirilmiştir:

- Ultrasonik ekstraksiyon
- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
- Basınçlı sıvı ekstraksiyonu
- Mikrodalga destekli ekstraksiyon (Şengün, 2018)

2.1.5. Briketleme

Briketleme, kompakt, dayanıklı ve yüksek kaliteli bir yakıt elde etmek için işe yaramaz yakıt malzemelerine basınç uygulanmasıyla basit bir yoğunlaştırma işlemidir. Briketleme işlemi kurutma, öğütme, eleme, sıkıştırma, soğutma ve paketleme aşamalarından oluşur. Bu aşamalar sırasında, ham maddenin nem içeriği elimine edilir. Kurutulmuş malzeme taşlanmış, bir elek içinden geçirilmiş ve briketlenmiştir. Elde edilen briketler sırasıyla soğutulur ve paketlenir (Gönen, 2010).

2.2. Termokimyasal Süreçler

Termokimyasal süreçler; doğrudan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve karbonizasyon ve piroliz olmak üzere dört alt başlıkta incelenir.

2.2.1. Doğrudan Yakma

Biyokütlerdeki enerji ya yanma sistemlerinde doğrudan kullanılabilir veya daha değerli ve kullanılabilir yakıta, gaza ya da kimyasal endüstri için oldukça değerli ürünlere iyileştirilebilir. Doğrudan yanmada ucuz hammadde kullanılmalıdır. Doğrudan yanma için hammadde olarak kullanılan biyokütlenin kuru olması gerekir. Nemli hammadde de yanabilir, ancak üretilen enerjinin bir kısmı hammaddenin nemini buharlaştırmada kullanılacağı için yanma verimi düşer (Demiral, 2004; Hall, 1982). Ayrıca yanma; biyokütlenin parçacık boyutu, yoğunluğu, nem içeriği ve ısı değeri gibi faktörlere bağlıdır. Biyokütle ısınma amaçlı kullanımının yanında, elektrik üretiminde kullanılacak buharı elde etmek için yakılabilir. Biyokütlenin yakıt olarak doğrudan kullanımındaki en büyük sıkıntı onun fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında düşük enerji içeriğidir. Bu yüzden biyokütlenin piroliz, sıvılaştırma veya gazlaştırma ile iyileştirilmesi daha çekici bir hal almıştır (Demiral, 2004; Klose and Struke, 1993).

2.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Bu işlem sırasında denetimli bir şekilde yakıt hücresine verilen hava ile biyokütle yakılır ve çıkan ürünler arasında; hidrojen, metan gibi yanabilir gazların yanı sıra; karbon monoksit, karbondioksit ve azot gibi gazlarda bulunur.

Gazlaştırma, gaz ürün veriminin önemli olduğu ısı dönüşüm sürecidir ve düşük ısı değere sahip gazları veren hava ile gazlaştırma, sentez gazı üreten oksijen ile gazlaştırma ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen ile gazlaştırma olmak üzere üç alt başlıkta incelenebilecek ısı dönüşüm süreçlerini içerir. Gazlaştırma için genellikle odun ve tahıl atıkları gibi selüloz içerikli hammaddeler kullanılır. Doğrudan yanmada olduğu gibi hammaddenin, daha yaş hammaddeler üzerinde yapılan çalışmalar geliştirilmesine rağmen genellikle kuru olması gerekir (Demiral, 2004; Matthew, 1989). Gazlaştırmada kullanılan biyokütle kaynakları; mısır sapları, buğday, pirinç, ayçiçeği vb. bitkilerin samanları gibi tarım atıkları, ceviz kabuğu, erik ve kayısı çekirdekleri gibi gıda işleme sonrası atıklar ve orman ürünleri atıkları gibi üç ayrı sınıfta incelenebilir (Demiral, 2004; Türe, 2001).

2.2.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma; düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürün elde edilen bir ısıl süreçtir (Demiral, 2004; Demirbaş, 2001). Sıvılaştırma yöntemi kullanılarak biyokütleden %2-10 gaz, %50-80 sıvı ürün ve %5-10 katı ürün elde edilebilir (Demiral, 2004; Matthew, 1989). Biyokütlenin direkt sıvılaştırılması ya da pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün oksijen içeriğinin yüksek olduğu (%20-30 arasında) yapılan değişik çalışmalarda belirtilmiştir. Sıvı ürünlerde oksijen içeriğinin %10'dan fazla olması durumunda sıvı ürünün hidrojenlenmesi ile dizel yakıtı eşdeğer bir yakıtın elde edilebileceği belirtilmektedir (Demiral, 2004; Shafizadeh, 1982).

2.2.4. Karbonizasyon ve Piroliz

Piroliz; organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı ve sıvı vermek üzere bozundurulması işlemidir. Bu bozundurma işlemi; katı açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır (Demiral, 2004; Soltes, 1981; Tuck, 1981; Knight, 1979; Lewis, 1983; Gerçel, 1997). Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkiler. Sıvı ürün oluşumu 300 °C'de başlamakta ve 550-600 °C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000 °C'ye kadar devam eder. Karbonizasyon işlemi kendi içinde düşük (600 °C'ye kadar), orta (900 °C'ye kadar) ve yüksek (900 °C'den yüksek) sıcaklık karbonizasyonu olarak üç kısma ayrılır.

Piroliz endotermik bir tepkimedir ve bu süreçte düşük sıcaklıkların kullanılması enerjik açıdan pozitif olan sistem için enerji girdisini düşürür. Bununla birlikte reaksiyon sıcaklığı düştüğünde toplam gaz verimi azalır ve sıvı ürün verimi artar (Demiral, 2004; Garcia vd., 2001). Piroliz teknolojileri; geleneksel piroliz ve ileri piroliz teknolojileri olmak üzere ikiye ayrılır. İleri piroliz teknolojilerinde hızlı, flash, hidropiroliz ve vakum gibi teknikler yer almaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan biyokütle piroliz teknolojileri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Piroliz teknoloji değişkenleri (Demiral, 2004; Bridge ve Bridgwater, 1990)

	Alıkonma süresi	Isıtma hızı	T_{maks} (°C)	Ana ürün
Karbonizasyon	Saatlerce-günlerce	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, aktif kömür ve gaz
Hızlı	0,5-5 sn	Yüksek	650	Biyoyakıt
Flash				
Sıvı	<1 sn	Yüksek	<650	Biyoyakıt
Gaz	<1 sn	Yüksek	<650	Kimyasallar ve yakıt gazı
Ultra	<0,5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve yakıt gazı
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 sn	Yüksek	<500	Biyoyakıt ve kimyasallar

Geleneksel piroliz süreçleri; yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, katı ve sıvı ürünüdür. Gaz ürün için 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir (Demiral, 2004; Bridgwater ve Cottam, 1992a; Bridge ve Bridgwater, 1990). Geleneksel piroliz yüksek katı ürün verimi için uygulanır (düşük ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun alıkonma süresi) (Demiral, 2004; Encinar vd., 1998). Piroliz işlemlerinde yüksek ısıtma hızlarında (1000 °C/s'den daha fazla), oluşan buharların hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ile yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesi önlenir ve bu şekilde hızla yoğunlaşması sağlanır. Bu şekilde uygulanan yüksek reaksiyon hızlarında minimum katı ürün oluşur ve hatta bazı şartlar altında katı ürün oluşmaz. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça gaz ürün verimi artar ve ana ürünü oluşturur. 600-1000 °C arasındaki sıcaklıklarda piroliz işlemi, alıkonma süresi ve ısıtma hızına göre hızlı, flash veya ultra piroliz olarak adlandırılır (Demiral, 2004; Bridge ve Bridgwater, 1989, Bridgwater, 1995). Son yıllarda piroliz yöntemi kullanılarak hem sıvı ürün hem de kimyasallar üretmek amacıyla pek çok proses araştırılmış ve geliştirilmiştir. Çalışmalarda reaktif ortama bağlı olarak ürünlerin yapısında değişiklikler olduğu ortaya çıkarılmıştır. Uygulanan başlıca teknolojiler ve kullanılan reaktörlerle ilgili örnekler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Piroliz teknolojilerine ait bazı teknolojiler (Demiral, 2004; Bridgwater ve Bridge, 1992a)

Reaktör, Piroliz teknolojisi	Ana ürün	Organizasyon, Ülke
Akışkan yatak, klasik	Sıvı	Alten (KT + Itallenergia), İtalya
Siklonik	Sıvı, gaz	Ensyn Engineering, Kanada
Sürüklemeli akış	Sıvı	Georgia Inst. Tech., ABD
Yukarı akış, vakum	Sıvı, kimyasallar	Laval University, Kanada
Çok kamaralı, ablativ	Sıvı, kimyasallar	Solar Energy Researc Inst., ABD
Vortex, düşük sıcaklık	Sıvı, aktif karbon	Tübingen Univ., Batı Almanya
Akışkan yatak, hızlı	Sıvı	Waterloo Univ., Kanada
Sabit yatak, klasik	Aktif karbon, sıvı	Bio-Alternative SA, İsviçre
Sürüklemeli akış	Gaz, kimyasallar	Brookhaven National Lab., ABD
Otoklav, hidrojen pirolizi	Gaz, hidrokarbonlar	Toronto Unv., Kanada
İkiz akışkan yatak, hızlı	Gaz, sıvı	TNEE, Fransa
Akışkan yatak	Gaz, sıvı	Univ. Of Zaragosa, İspanya

- ***Piroliz Katı Ürünü (Biyochar)***

Biyochar terimi; toprak amenajmanı ve karbon (C) zenginleşmesi konuları ile ilişkili olarak ortaya çıkan nispeten yeni bir terimdir (Günel, 2018; Lehman vd., 2006). Odun, sapsaman, yapraklar ve hayvan gübresi gibi çeşitli biyokütlenin çok az oksijenin bulunduğu veya oksijenin hiç olmadığı kapalı bir ortamda ısıtılması ile elde edilen karbon bakımından zengin olan materyallere biyochar adı verilmektedir. Daha teknik anlamda, kısıtlı miktarda oksijenin olduğu ve göreceli olarak düşük sıcaklıklarda (<700 °C) organik materyallerin sıcaklıkla değişimi/pirolizi ile üretilen materyale biyochar denilmektedir (Günel, 2018; Lehmann ve Joseph, 2009). Biyochar tanımları yapılırken kullanılan piroliz terimi, oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıkta organik maddenin termo-kimyasal bozunması işlemine verilen isimdir. Ortamda oksijenin bulunmaması materyalin yanıp küle dönüşmesini engellemektedir. Piroliz olayı hem kimyasal hem de fiziksel durumun geri dönüşümsüz olarak değişmesine neden olur. Biyokütlenin termal bozunması işlemi ile katı kömürleşmiş materyal (biyochar), sıvı biyo-yağlar, katran ve gaz halindeki singazlar (yanabilen sentetik gazlar) ortaya çıkmaktadır. Piroliz esnasında hammaddedeki karbonun çoğu korunur ve CO₂ olarak uzaklaşmaz (Günel, 2018).

Üretilen materyalin niteliği uygulanan sıcaklığa göre değişmektedir. Nispeten düşük olan 400-500 °C gibi sıcaklıklarda kullanılan biyokütle ile daha fazla biyochar üretilirken yüksek sıcaklıklarda (>700 °C) biyokütle daha fazla sıvı ve gaz ürünlere dönüşmektedir. Bu ürünlerin tipik oluşum oranları %60 biyo-yağ, %20 biyochar ve %20 gaz şeklindedir. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen yavaş piroliz işleminde ise üretilen biyochar miktarı %50 civarındadır

(Günel, 2018; Winsley, 2007). Modern sistemler piroliz ünitesinden üretilen singazın, piroliz sistemi için gerekli olan tüm enerjiyi üretmesini sağlayacak şekilde tasarlanmaktadır. Kuru biyokütlenin hızlı piroliz işlemini gerçekleştirmek için gerekli olan enerji bu sistemden kazanılan enerjinin sadece %15'ine denk gelmektedir (Günel, 2018; Laird, 2008). Biyokütle kaynakları odunsu ve otsu türler, odun atıkları, enerji ürünleri, küspe, tarımsal ve endüstriyel atıklar, atık kâğıtlar, katı şehir atıkları, talaş, biyo-katılar, çimler, tarımsal ürün işleme atıkları, hayvan atıkları, su bitkileri ve algler gibi çeşitli doğal ve doğal ürünlerden elde edilmiş materyallerdir (Günel, 2018; Yaman, 2004). Karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren karbonhidratlı her materyal biyo-kütle kaynağı olarak kullanılabilir. Biyo-kütle içerisinde önemli miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi organik bileşenler yer almaktadır (Günel, 2018; Klass, 1998). Hammadde içerisindeki selüloz ve ligninin bozulma sıcaklıkları 240-350 °C ve 280-500 °C arasında gerçekleşmektedir (Günel, 2018; Demirbas, 2004). Bir kısım biyokütle çeşitlerinin önemli miktarlarda inorganik bileşenler içerdiği de rapor edilmiştir. Odunsu bitkilerde inorganik maddenin miktarı %1 gibi düşük düzeylerde iken, bu oranın tarımsal atıklarda ve otsu biyo-kütlerde %15'ler civarında olduğu rapor edilmektedir (Günel, 2018; Yaman, 2004). Mineral içeriği yüksek olan çeltik kavuzu, sap, saman atıklarının pirolizi ile kül içeriği yüksek biyochar üretildiği bildirilmiştir (Günel, 2018; Demirbas, 2004). Bu materyallerden çeltik kavuzu %24 ile %41 gibi çok yüksek kül içerebilmektedir (Günel, 2018; Amonette ve Joseph, 2009).

Organik karbon açısından oldukça zengin olan biyocharın aksine, biyokütlenin oksijenli bir ortamda yakılması ile organik materyal çoğunlukla kalsiyum, magnezyum ve inorganik karbonatlardan oluşan bir kül haline dönüşür. Birçok yangında, oksijenin kısıtlı olduğu durumlarda materyalin küçük bir kısmının kömürleştiğini görmek mümkündür. Oldukça farklı materyallerden çeşitli koşullar altında biyochar üretildiğinden dolayı biyocharın kimyasal olarak genel bir tanımının yapılması oldukça güçtür. Biyocharın genel olarak tanımlanabilen ortak özelliği oksijen ve hidrojen olmadan altı karbon atomunun oluşturmuş olduğu aromatik yapısındaki yüksek karbon içerikli bir materyal olmasıdır (Günel, 2018; Lehmann ve Joseph, 2009).

Biyochar toprağın özelliklerinde iyileşmeye katkı sağlayan farklı bir kompost veya hayvan gübresi benzeri materyal olmasının yanında, toprağın kalitesinin artırılması adına diğer organik katkı maddelerinin tamamından daha etkilidir. Bunun nedenleri oldukça büyük olan yüzey alanı, yüksek yük yoğunluğu (Günel, 2018; Liang vd., 2006) buna bağlı yüksek besin elementi tutma kapasitesi (Günel, 2018; Lehman vd., 2003) ve spesifik kimyasal ve kolloidal

yapısından (Günel, 2018; Lehmann vd., 2005) dolayı diğer organik materyallere göre mikrobiyal parçalanmaya karşı olan direnci (Günel, 2018; Cheng vd., 2008) gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerdir.

3. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Akgül (2017), enerjiyi kullanma ve depolama ihtiyacı, enerji kaynaklarının farklı şekillerde kullanıma hazır hale getirilmesine ve tasarlanmasına yol açmaktadır. Enerji depolamada genellikle kimyasal piller ve özellikle de ağır metalleri içeren kuru piller kullanılmaktadır. Biyochar karbonu elektrokimyasal enerji depolama araçlarında da kullanılmaktadır. Süperkapasitörler, bu teknolojiler arasında en fazla gelecek vaat eden elektrokimyasal enerji depolama teknolojisidir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj ve deşarj özellikleri olan enerji depolama araçlarıdır. Pil ve bataryalara göre daha fazla şarj/deşarj döngüsü, yüksek ve hızlı güç yoğunluğu, geniş çalışma sıcaklığı, düşük iç direnç gibi özellikler gösterirler. Biyocharın sahip olduğu amorf yapıdaki karbon materyali son zamanlarda lityum-iyon pili uygulamalarında dikkat çekmeye başlamıştır, çünkü bu materyal yüksek lityum emilimi yapabilir, geri dönüştürülebilir ve yapıları; organik biyokütlenin çeşidi, uygulanan piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi gibi parametrelerle çeşitlendirilebilir. Biyokömür karbonu düzenli kristal yapısı olmayan, çoğunlukla planar hekzagonal yapılar içeren bir karbondur ve hala yapıda hidrojen içerir. Bu hidrojen içeriği lityum-iyon pillerinde yüksek lityum kapasitesi oluşturulmasında etkilidir. Diğer yandan biyocharın yüzey fonksiyonel grupları özellikle oksijen içeren asidik karboksil ve fenol grupları, tersinir redoks reaksiyonlarının oluşumu ile spesifik kapasitansı artırır. Karbon materyali yüksek iyon kapasitesi de sağlamaktadır. Ayrıca H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH gibi kimyasallarla aktivasyon, karbon materyalinin kapasite performansını artırmaktadır.

Li vd. (2016), yaptıkları çalışmada, Fe_3O_4 yükledikleri biyocharın lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmasını incelemiştir. Fe_3O_4 kendi başına anot malzemesi olarak kullanıldığında, hacim artışı ve aglomerasyon dezavantajlarından dolayı lityum iyon pillerde verimli olarak kullanılamamaktadır. Yapılan bu çalışmada Fe_3O_4/C kompozit malzemesi üretilmiş ve biyocharın elektriksel iletkenliğinin iyi olmasından ve Fe_3O_4 'ün ise kapasitesinin yüksek olmasından yararlanmışlardır.

Yu vd. (2018), lityum iyon pillerde kullanılmak üzere yüksek kapasiteli aktif karbon anot malzemesini pirinç kabuğu kullanarak sentezlemiştir. Malzeme sentezlenirken $NaOH$ aktivatör olarak kullanılmış ve elde edilen aktif karbon XRD, SEM, Raman spektroskopisi, BET ve TEM metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun elektrokimyasal özellikleri aktivasyon sürecinden sonra belirlenen yüzey ve yapı özellikleri ile

değişmektedir. Aktive edilmemiş malzemelerle kıyaslandığında, NaOH ile aktive edilen aktif karbonun elektrokimyasal özelliklerinin oldukça geliştiği görülmüştür.

Arie vd. (2018), biyokütleden aktif karbon üreterek bu aktif karbonu sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanmışlardır. Biyokütle olarak Endozenya'da yetişen yılan meyvesinin kabuklarını kullanan araştırmacılar ön karbonizasyon ve 800 °C'de KOH ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirmişlerdir. SEM, XRD, BET ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilen aktif karbon mikro-yapılıdır ve homojen bir mikro/mezo gözenek dağılımına sahiptir. Malzemenin elektrokimyasal karakteristiği cyclic voltometri (CV), galvanostatik charge/discharge ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarına göre, biyokütleden sentezlenen aktif karbonun sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmasının ekonomik ve verimli bir yöntem olduğu görülmektedir.

Izanzar vd. (2018), hurma çekirdeğinden elde ettikleri karbonlu malzemenin sodyum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmasını araştırmışlardır. 800-1400 °C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi ile elde edilen karbonlu malzemelerin elektrokimyasal performansları ölçülmüş ve hurma çekirdeğinden elde edilen karbonlu malzemeler içerisinde en yüksek başlangıç kolomb verimi (ICE) değerini elde etmişlerdir.

Rios vd. (2018), farklı biyokütle tiplerinden elde ettikleri biyocharı sodyum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanmayı denemişlerdir. Karbon malzeme elde etmek için yavaş piroliz yöntemini kullanmışlar ve elde edilen malzemelerin yapısal/yüzeysel özelliklerini belirlemişlerdir. Karbonlu malzemelerin elektriksel performansını da inceleyen araştırmacılar, biyokütlenin bileşiminin yapısal, yüzeysel ve elektrokimyasal özelliklere olan etkisini belirlemişlerdir. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarına göre, biyokütlenin ana bileşenleri olan hemiselüloz, selüloz ve lignin kadar biyokütlenin içerdiği inorganik bileşenler de bu özellikler üzerinde oldukça etkilidir.

Chu vd. (2018), pirinç kabuğundan elde ettikleri silisyum/karbon ve SiO₂/karbon nanocomposit malzemelerin lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Elde edilen malzemeler yapısal kararlılık bakımından oldukça avantajlıdır. Ayrıca karbonizasyon sıcaklığının artırılması ile elde edilen karbonlu kompozit malzemenin daha iyi elektrokimyasal performansa sahip olduğu belirlenmiştir.

Demirel vd. (2015), Na_{0.44}MnO₂ nano çubukları, büyük yüzey alanı ve tek kristal yapıları sayesinde Na-iyon pilleri için umut veren bir katot materyalidir. Yapılan bir çalışmada katı hal sentezi ile hazırlanan Na_{0.44}MnO₂ nano çubuklarının yapısı ve morfolojisi X ışını kırınımı (XRD), elektron mikroskopları (SEM ve TEM) ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Çubukların büyüme mekanizması araştırılmış ve buhar basıncı ile Na-zengini bölgelerin kısmi erimesinin etkileri tartışılmıştır. Manyetik ölçümler, 25 K'de antiferromanyetik faz geçişi gösterir ve χ etkinliği, $\chi - T$ eğrisinden ve teorik hesaplamadan sırasıyla 3.41 ve 3.24 μ B olarak belirlenmiştir. Mn³⁺ ve Mn⁴⁺'nin elektronik konfigürasyon ve spin durumu ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Nanorodlar kullanılarak üretilen hücrenin elektrokimyasal özellikleri araştırılmış ve voltammogramdaki pikler, farklı bölgelerden Na iyonlarının difüzyonuna bağlanmıştır.

Demirel vd. (2015), fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi, araştırmacıların özellikle elektrikli araçlar ve akıllı elektrik şebekeleri için büyük ölçekli enerji depolama sistemleri geliştirmeye odaklanmasını sağlamıştır. Bununla birlikte, özellikle büyük ölçekli uygulamalar için sınırlı miktarda Li tedarik etmek, bol miktarda malzeme kullanan enerji depolama cihazları için bir talep yaratmıştır. Düşük maliyetli elektrot malzemelerine olan talepler, araştırmacıların maliyet, güvenlik ve sürdürülebilirlik açısından avantajlar sunan Na-iyon pilleri geliştirmelerini sağlamıştır. Na ve Li, her ikisi de benzer kimyası olan alkali elementler olmasına rağmen, Na iyonları Li iyonlarından yaklaşık %70 daha büyüktür ve bu büyük boyut farkı, aynı yapı içindeki iyonların farklı stabiliteye yol açar. Araştırmacıların yapısal stabiliteyi korurken, hızlı iyon ekleme ve ekstraksiyona izin verecek uygun bir katot materyali bulmaları ilginç ve zordur. Na_xMO₂ (M = Co, Ni, Ti) ve Na_xMPO₄ (M = Fe, Mn, Co) gibi Na-iyon pilleri için bilinen birçok katot materyali vardır. Bunların arasında Na_{0.44}MnO₂, geniş tünel yapısı nedeniyle Na-iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyonuna ve yüksek teorik spesifik kapasitesine (121 mAhg⁻¹) olanak tanıyarak oldukça yaygın olarak çalışılmıştır.

Mery vd. (2019), burada, bir polyisoindigo türevinin (P (izo)), Li-ion piller için bir karbon kabuk (Si@C) ile kaplanmış silikon nanopartiküller içeren elektrot formülasyonları içinde yeni bir iletken bağlayıcı olarak başarıyla kullanıldığını bildirmektedir. Karbon kabuğunun beklenen rolü, taşlama işlemleri sırasında nanoparçacık hacmi değişimlerinde çatlamasını önlemek için Katı Elektrolit Arası Katman katmanını (SEI) stabilize etmektir. P (izo) ileten polimer, normal karbonlu katkı maddelerinin değiştirilmesinde hem mekanik bağlayıcı hem de n tipi iletken bileşen olarak görev yapmak için kullanılmaktadır. Sonuçta, iki elektrotlu bileşen formülasyonundaki (Si@CeP (izo)) her iki malzemenin kümülatif katkıları, silikon elektrotları tarafından sıkça karşılaşılan stabilite sakıncalarını gidermeyi

amaçlamaktadır. Fiziko-kimyasal karakterizasyonların Si@C nanopartiküllerinin polimerik matriksin içine düzgün şekilde gömüldüğü ortaya çıkarıldı. Yarım hücrelerde elektrokimyasal ölçümler periyodik işletmelerde LieSi alaşımlarının oluşumunu açıkça göstermektedir Ayrıca, 500 devir elde edilinceye kadar dikkate değer bir stabilite ile 1400 mAh/g'ye kadar spesifik kapasiteler, bu iletken polimerin karbonlu katkı maddeleri ile karıştırılmış klasik polimerik bağlayıcılara geçerli bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar, polyiso indigo ailesinin, Li-ion pil uygulamaları için Si@C elektrot formülasyonları içindeki yeni iletken bağlayıcılar olarak kullanılmasını vurgulamaktadır.

Zhang vd. (2019), Li-ion piller için Si bazlı anotların düşük iletkenlik ve genişleme sorunlarını belirlemek için, CNTs çevresinde çift karbon kaplı silikon nanopartikülleri ile dağıtılmış bir şekilde üç boyutlu yapısal kompozit tasarlanıp, üretilmiştir ve karakterize edilmiştir. Çapraz bağlanmış CNT sistemi, silikon nanopartiküllerin genişlemesini iletirmek için elektriksel iletken yolun yanı sıra boşluk bırakmıştır. Çift katmanlı karbon kaplaması, silikon parçacık yüzeyinde koruma sağlayan kükürt yardımı ile oluşturulmuştur. Si/CNTs@(S)-C elektrotları, C/5 oranında 1000 döngüden sonra 943 mAhg⁻¹ yüksek geri dönüşümlü bir kapasite sergilemiştir. Mükemmel döngü performansı, hacim genişlemesi sırasında silikon partikülünü stabilize edebilen ve aynı anda elektrik bağlantısını tutan benzersiz yapıya bağlanmıştır.

Hu vd. (2019), Si, son derece yüksek teorik kapasitesi nedeniyle en ilgi çekici anot malzemelerinden biridir. Burada, anottaki (111) kristalin Si düzleminde 100 döngüden sonra hala mevcut olduğunu ve Li⁺ iyonlarının birleşme bölgesi olduğu ortaya çıkarılmıştır. Li⁺ iyonlarının, kristalin Si'nin tetrahedral bölgelerine ve (111) Si düzleminin çöktüğü yere eklendiği belirlenmiştir ve (220) kristal oryantasyonuna paralel genişleme meydana gelmiştir. Lityumasyondan sonra, Si kristali amorf silisyuma dönüştürülür. Si / kompozit anotta, amorf karbon ilavesi Si anodun döngü performansını artırabilse de, aktivasyon işlemi, amorf karbon miktarı arttıkça uzamıştır. Amorf karbonun, sıcaklık artışını artıran ve doymuş Li/Si alaşımının daha az oluşumuna yol açan Li⁺'nin difüzyonunu azaltabileceği tespit edilmiştir.

Ahn vd. (2019), Burada, karbon nanotüpleri (CNT'ler) kullanarak yapısal stabilize Si-O-C kompoziti sentezlenmiştir. SiO-C/CNT'ler, LiCoO₂ katoduna monte edilmiş lityum iyon piller (LIB'ler) için bir anot olarak kullanılmış ve test edilmiştir. CNT'lerin kullanımı sayesinde, yapısal stabiliteyi arttırarak döngüselligi ve kapasite tutma oranını iyileştirmek

mümkündür. CNT'lere sahip $\text{LiCoO}_2//\text{Si-O-C}$ tam hücrelerinin gelişmiş elektrokimyasal performansı, yüksek performanslı LIB'leri üretmenin bir yolu olarak görülmektedir.

Hsieh vd. (2019), Bu çalışmada, azot katkılı silikon/karbon kompozit malzemesinin lityum-iyon piller için bir anot malzemesi olarak sentezlenmesi için tek adımlı bir yöntem izlenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar, Si'deki karbon ve katkılı azot içeriğinin, elektronik iletkenliğini ve yapısal stabilitesini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. X ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları, yaklaşık %0.73, 3.67 mol azot atomunun Si/C kompozitine başarıyla katılmıştır. Azot katkılı Si/C kompozit, 0.5 C'de 100 devirden sonra 1238 mAhg^{-1} yüksek geri dönüşümlü bir kapasite sergiledi; bu, katkısız Si/C'den (690 mAhg^{-1}) oldukça yüksektir. Ayrıca, azot katkılı Si/C kompozit, katkısız Si/C'den daha yüksek bir hız kabiliyeti sergilemiştir. Ayrıca, dört noktalı prob testleri kullanılarak, azot katkılı Si/C kompozit ve çıplak elektrotların elektronik iletkenliği sırasıyla 19100 ve 14298 Scm^{-1} olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, silikon elektrotun elektrokimyasal performansının, azot kombinasyonu ile önemli ölçüde geliştirilebileceğini göstermektedir.

Izawaa vd. (2019), lityum iyon pilin kapasitesinde %30'luk bir gelişme; ağırlıkça %15'lik bir SiO_x nanoparçacık yüklemesine sahip bir C/ SiO_x nanokompozit elektrotu sokularak gösterilmiştir. Nanokompozit, mikrodalga ışınlamaya maruz kaldığında bir C/ SiO_2 ara maddesi üretmek üzere sırasıyla eşzamanlı olarak hidroliz yoğunlaştırması, polimerizasyonu yapılan tetraetil ortosilikat (TEOS) ve 3-aminofenolden uyarlanılmıştır. SiO_2 karbon yüzeyinde nanoparçacıklar olarak mevcuttur, bu da kolay indirgemeye izin vermiştir. Hafif bir indirgeme katkı maddesi altında, 3-aminofenol polimerinin eşzamanlı karbonizasyonu ve SiO_2 nanopartiküllerinin azaltılması gerçekleştirildi. Sentezlenen C/ SiO_x içerisindeki x değeri, Si 2p x ışını fotoelektron spektroskopi spektrumundan gelen bağlanma enerjisine göre 1.24'dür. Sentezlenen C/ SiO_x nanokompozit, lityum pil anot olarak yalnızca karbon elektrodunda %30'luk bir gelişme olarak 383 mAh/g geri dönüşümlü bir kapasite vermiştir. Şarj-deşarj döngüleri, 100 döngüden sonra %84 kapasite alıkonması gösterir.

Zhu vd. (2019), Nöron benzeri Si-CNT kompoziti, sırasıyla $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve kinolinik asidin katalizör ve karbon kaynağı olarak görev yaptığı, değiştirilmiş bir kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle gerçekleştirilir. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de Ar/ H_2 gazı altında, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, nikel nanopartiküllerine indirgenir ve kinolinik asit, karbon atomlarına ayrıştırılmıştır. Nikel nanopartiküllerinin katalizinde, karbon yapılarının rekombinasyonu yoluyla silikon partikülleri arasında karbon nanotüpleri üretilmiştir. Nöron benzeri Si-CNT kompozit, yalnızca silikon

anotunun yüksek elektronik iletkenliğine ve mekanik stabilitesine katkıda bulunmakla kalmaz, aynı zamanda Si parçacıklarının büyük hacimli değişimini de etkili bir şekilde desteklemiştir. Si anot tasarımının hızlı ve döngüsel stabilitesi, fiziksel Si-CNT karışımınıninkine kıyasla daha da artmıştır. 200 döngüden sonra, kapasitenin verimi %96'ya kadar çıkar, bu da gelişmiş lityum iyon pil endüstrilerinde pratik uygulama için büyük bir potansiyel göstermiştir.

Luna-Lama vd. (2019), Lityum-iyon piller (LIB'ler) için arzu edilen özelliklere sahip olan bir karbonlu malzeme, harcanmış kahve öğütülerinin mekanokimyasal kuru öğütülmesine (SCG) dayanan düşük maliyetli ve eko-çevresel bir yaklaşım kullanılarak başarılı bir şekilde elde edildi, ardından 800 °C'de daha fazla karbonizasyon yapılmıştır. Harcanan kahve tozu ile türetilmiş karbon malzeme (C-SCG), 0.1 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda, ikinci çevrimde belirli bir 360 mAhg⁻¹ kapasitesini sağlayan anodik bir materyal olarak kullanılmıştır. Ek olarak, C-SCG malzemesi, 285 mAhg⁻¹'lik geri dönüşümlü bir kapasiteye ve 2. çevreden yaklaşık %100'e kadar dikkate değer bir coulombik verime sahip kompetitif bir anot performansı sergilemiştir. Elde edilen LIB'ler, döngü başına % 0.23'lük bir bozunma oranı ile 100 döngü boyunca dikkate değer kapasite tutma özelliği göstermiştir. Bu çalışma, enerji depolama taleplerini arttırmak için umut verici bir çözüm olarak düşük maliyetli malzemeleri kullanarak eko çevresel pillerin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır.

Gan vd. (2019), polimerik karbonun (SiNPs-PC) içine yerleştirilmiş Si nanoparçacıklarının lityum iyon piller için anot malzemeleri olarak hazırlanması için kolay bir yöntem önerilmiştir. Ortalama çapı 125 nm olan Si nanopartikülleri (SiNPs) hazırlanmıştır. Silan bağlama maddesi yardımı ile SiNPs fenolik reçine ile kaplanmış ve karbonizasyon sonrası SiNPs-PC kompozit hazırlanmıştır. Ağırlıkça %63.7 oranında SiNPs-PC anot, büyük ölçüde güçlendirilmiş elektronik iletkenlik ve nispeten kararlı elektrot arayüzü sergilemiştir. SiNP-PC anot, 1 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 800 devirden sonra 0.1 Ag⁻¹ ve 710 mAhg⁻¹ akım yoğunluğunda 100 devirden sonra %84 kapasite tutma ile 984 mAhg⁻¹ geri dönüşümlü bir kapasite sunmuştur. 10 Ag⁻¹'lik mevcut akım yoğunluğunda çevrildiğinde, 404 mAhg⁻¹'lik iyi bir tersinir kapasite elde edilebilir ki bu hala ticari grafit anotun teorik kapasitesinden daha yüksektir. Elektrokimyasal performansları, elektrot malzemelerinin mikro yapısı ve morfolojisi üzerine sistematik olarak tartışılmaktadır. SiNP'lerin hammaddesi, Si atıklarından geri dönüştürülür ve SiNPs-PC kompozitinin hazırlanması, endüstriyel üretimin büyük potansiyelini gösteren, ekonomik, ekonomik ve çevre açısından iyi yönlüdür.

Hu vd. (2019), sarı kabuk yapılı Si/C kompozitlerin kavramsal tasarımı, Si bazlı anot malzemelerinin geri dönüştürülebilirliğini ve iletkenliğini arttırmanın etkili bir yolu olarak kabul edilmiştir. Si/C kompozitini yapılandırmış yeni bir yumurta kabuğu tipi, rasyonel mühendislik ve hassas kontrol tarafından akıllıca tasarlanmıştır. Yeni yapıda, küçük boyutlu çoklu Si nanoparçacıkları, HF'nin güçlü dağlama etkisinden yararlanan çift katmanlar ile gözenekli karbon kabukları içinde başarılı bir şekilde kapsüllenmiştir. Hazırlanan TSC-PDA-B ürünü, lityum iyon piller (LIB'ler) için anot malzemeleri olarak değerlendirilmiştir. TSC-PDA-B ürünü, 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 2108 mA hg^{-1} yüksek kapasiteye ve 200 çevrimin üzerinde 1113 mA hg^{-1} üstün çevrim performansına sahip yüksek başlangıç kapasitesiyle mükemmel bir lityum depolama performansı sergilemiştir. Lityum depolama performansının arttırılması, küçük Si nanoparçacıkları, yüksek yüzey alanı ve sadece elektrik iletkenliğini arttırabilen değil, aynı zamanda Si nanopartikülleri ile yakın elektrik temasını da sağlayabilen çift karbon kabukları içeren hibrit yapının yapısına bağlanmıştır. Mevcut bulgular, gelişmiş Si bazlı anot malzemelerinin enerji depolama alanlarındaki tasarım ve uygulamalarına dair bazı bilimsel bilgiler sağlamıştır.

4. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

Proje kapsamında öncelikle, biyoçarın üretimi ve anot malzemesi olarak kullanılan karbon esaslı malzemeler hakkında literatür araştırması yapılmış, deney koşulları ve ürün karakterizasyonu ile ilgili bilgi elde edilmiştir. Anot malzemesi üretimi için biyokütle kaynağı olarak ladin talaşı seçilmiştir. Biyokütle 10 °C/dk ısıtma hızında 400, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Piroliz işlemi sonunda elde edilen sıvı, katı ve gaz ürünlerin dağılımları belirlenmiş, en yüksek katı ürün verimine sahip optimum piroliz sıcaklığı belirlenmiş ve bu sıcaklıktaki biyoçarın karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra, biyokütle/biyoçar örnekleri kimyasal olarak aktive edilmiş, aktive edilen bu numunelere %40 oranında silisyum yüklenmiştir. Elde edilen Si yüklenmiş numuneler Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji-Dağılımlı X-Işını (SEM-EDX) ve X-Işını Difraksiyonu (XRD) teknikleri ile karakterize edilmiştir.

4.1. Hammadde Temini ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan biyokütle (ladın talaşı) laboratuvar ortamında kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır. Öncelikle; boyut küçültme ve parçacık boyut analizi yapılmış, ardından yığın yoğunluğu, nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, ekstraktif madde miktarı, holoselüloz miktarı, lignin miktarı, hemiselüloz miktarı ve selüloz miktarı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra hammaddenin ısıl bozunma davranışını incelemek amacıyla termogravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin ısıl değerini belirlemek için elementel analizi ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için de FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile hammaddenin yüzey morfolojisi incelenmiştir.

4.1.1. Boyut küçültme ve parçacık boyut analizi

Hammadde, “Armfield FT-7A” çekiçli değirmende 20 dakika öğütüldükten sonra, Uslu Lab. marka elek setinde altı farklı parçacık boyutu (0,250-0,425-0,600-0,850-1,0-1,8 mm) elde etmek üzere elenerek ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

4.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulmuştur. Örnek ve kutu tartıldıktan sonra, yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (ASTM E 873-83).

$$Yığın\ yoğunluğu\ (g/cm^3) = (g_2 - g_1)/V \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

4.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, sabit tartıma getirilmiş saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2 °C'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, desikatörde soğutularak tartım işlemi tekrarlanmıştır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E 871-82).

$$Nem\ (\%) = [(g_1 - g_2)/g_1] * 100 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örnek ağırlığı, (g)

4.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, yaklaşık 2,0 g tartılmıştır ve 600 °C'de sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş, üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiş ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580-600 °C arasında

ayarlanmış fırında yakılmıştır. Isıtma işleminin, yavaş olmasına ve yakılan örneğin alev almamasına dikkat edilmiştir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$Kül\ miktarı\ (\%) = (g_1/g_2) * 100 \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3'de;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

4.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1,0 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına konulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilerek, kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E 872-82).

$$Uçucu\ madde\ miktarı\ (\%) = \{[(g_1 - g_2)/g_1] - M\} * 100 \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'de;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

4.1.6. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten bulunmuştur (ASTM E 870-82).

$$Sabit\ Karbon\ Miktarı\ (\%) = 100 - (\% Nem + \% Kül + \% Uçucu\ madde) \quad (4.5)$$

4.1.7. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmış ve bu örnek kaynatma kabında 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanmış ve etanol ile suyu giderilmiştir. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınmış ve 103±2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra 550±15 °C’de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (TS 4431).

$$\text{Holoselüloz miktarı(\%)} = [(g_1 - g_2)/g_0] * 100 \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6’da;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

4.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan g_0 gram biyokütle örneği alınmış ve etanol:toluen (1,0 L etanol: 427 mL tolue) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = [(g_0 - g_1)/g_0] * 100 \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7’de;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

4.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen g_1 gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiş ve 3,5 saat reflaks edilmiştir. Kaynama işleminden sonra çözelti süzölmüş ve çökelek, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmıştır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2)/g_0] * 100 \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8'de;

g_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)

4.1.10. Lignin miktar tayini

Nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten 1,0 gram alınmış ve küçük bir behere konulmuştur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H_2SO_4 çözeltisi yavaşça eklenmiş, en az 1 dk süreyle karıştırılmıştır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılmıştır. Örnek bir behere alınmış, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilmiş ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Süzme işleminden sonra, çökelek içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanmıştır. Katı sabit tartıma gelinceye kadar 100-105 °C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = (g_4/g_3) * 100 \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9'da;

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son Kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

4.1.11. Selüloz miktarı tayini

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik 4.10 yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (4.10)$$

Toplam selüloz miktarı holoselüloz ve hemiselüloz miktarı kullanıldığında ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik 4.11 yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \text{ Hemiselüloz} \quad (4.11)$$

4.1.12. Elementel analiz

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Leco CHN628, S628 cihazında gerçekleştirilmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenen maddelerin üst ısıl değerleri Dulong eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8[H - (O/8)] + 94,2S \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12'de C, H, O ve S kuru külsüz bazda karbon, hidrojen, oksijen ve kükürdün ağırlıkça yüzdeleridir.

4.1.13. FT-IR analizi

Hammaddenin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre cihazından alınmıştır. Hammaddenin FT-IR spektrumu, 4000-400 cm⁻¹ bant aralığında 4 cm⁻¹ spektral çözünürlüğü ile ATR tekniği (Azaltılmış Toplam Reflektans-Attenuated Total Reflectance) kullanılarak alınmıştır.

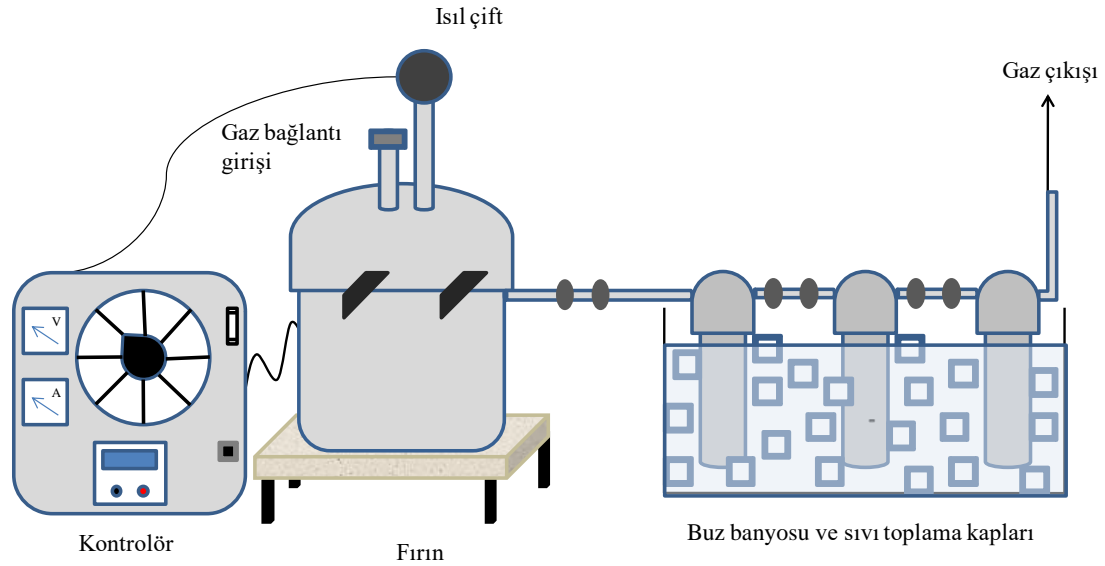
4.1.14. SEM analizi

Hammaddenin yüzey morfolojik analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP 40)

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, örnekler Qourum Q 150 R ES DC Sputter cihazında vakum altında platin kaplanmıştır.

4.2. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri ısıtma hızı 10 °C/dk olmak üzere statik ortamda 400-600 °C'de gerçekleştirilmiştir. Ladin talaşının yavaş pirolizinde Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 316 paslanmaz çelikten yapılmış reaktör ve reaktörü çevreleyen rezistanslı fırın kullanılmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, fırının üst kısmından reaktörün içine ısıl-çift yerleştirilmiştir. Isıl-çiftin ölçtüğü sıcaklık değerleri kontrol panelinde bulunan sayısal gösterge ile izlenmiştir.



Şekil 4.1. Yavaş piroliz deney düzeneği

Yavaş pirolizde, hammaddeden 15 g tartılarak sabit yataklı reaktörün içine yerleştirilmiş, reaktör ve sıvı toplama kapları birbirine bağlanmıştır. Reaktör fırın içine ve sıvı toplama kapları buz banyosuna yerleştirilmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantılı elemanlardır. Daha sonra kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanmıştır. Isıtma hızının kontrol edilmesinde, kontrol panelindeki %varyak istenilen düzeye getirilerek sisteme verilecek voltaj ayarlanmıştır. İstenilen piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra tepkimenin tamamlanması için 20 dakika boyunca beklenmiş, deney sonlandırılmış ve reaktör soğumaya alınmıştır.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı (katran-su), diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı

belirlenmiştir. Sıvı ürün (katran) sodyum sülfattan geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücüsünden kurtarılmış ve sıvı ürün verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char) doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden bulunmuştur.

4.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün karakterizasyonu FT-IR, elementel analiz, SEM ve XRD yöntemleri ile yapılmıştır. FT-IR, elementel analiz ve SEM analizlerinin ayrıntıları Bölüm 4.2’de verilmiştir.

4.3.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Biocharın XRD analizi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan X-Işını Kırınım Cihazı (XRD, Panalytical-Empyrean) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizinde $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15405$ nm) radyasyonu kullanılarak, 2θ açısı $5-75^\circ$ olacak şekilde $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

4.4. Biyokütle/Biyoçarın H_3PO_4 ve KOH ile Aktivasyonu

Ladin ağacı talaşının $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 400°C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen biyoçar, karbonlu malzeme tabanı olarak kullanılmıştır. Biyokütle ve biyoçar iki farklı aktivasyon ajanı (KOH ve H_3PO_4) kullanılarak aktive edilmiştir:

- i) 15 gram biyokütle/biyoçara 300 ml 1,5 M H_3PO_4 eklenmiş ve 2 saat boyunca 70°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra süzgeç kağıdında süzme işlemi tamamlandıktan sonra 100°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan biyokütle/biyoçar, oda sıcaklığına gelinceye kadar nem kapmadan soğuması için desikatörde yarım saat bekletilmiştir. Biyokütle/biyoçar çelik reaktör ile birlikte $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında oda sıcaklığından 700°C 'ye çıkarılan tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Süpürücü gaz olarak azot (N_2) gazının kullanıldığı işlemde, numune bu sıcaklıkta 2 saat fırın içerisinde bekletilmiştir. H_3PO_4 ile aktive edilmiş biyokütle/biyoçar olarak adlandırılan bu örnek silisyum yükleme basamağına hazır hale getirilmiştir.

- ii)* 15 gram biyokütle/biyoçara 500 ml 2 M KOH eklenmiş ve 2 saat boyunca 70 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra süzgeç kağıdında süzme işlemi tamamlandıktan sonra 100 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan biyokütle/biyoçar, oda sıcaklığına gelinceye kadar nem kapmadan soğuması için desikatörde yarım saat bekletilmiştir. Biyokütle/biyoçar çelik reaktör ile birlikte 10 °C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığından 700 °C'ye çıkarılan tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Süpürücü gaz olarak azot (N₂) gazının kullanıldığı işlemde, numune bu sıcaklıkta 2 saat fırın içerisinde bekletilmiştir. KOH ile aktive edilmiş biyokütle/biyoçar olarak adlandırılan bu örnek silisyum yükleme basamağına hazır hale getirilmiştir.

4.5. Biyokütle/Biyoçara Silisyum Yüklmesi

Aktive edilmiş biyokütle/biyoçara kuru emdirme yöntemi ile kütlece %40 silisyum yüklenmek üzere TEOS damla damla eklenmiştir. Kuru emdirme yöntemine göre, yükleme sırasında karbonlu malzeme 105 °C'deki etüvde 30 dakika bekletilerek kurutulmuş ve 20 dakika desikatörde soğutulmuştur. Soğuması sağlandıktan sonra işlem tekrarlanmıştır.

TEOS ile silisyum yüklemesi tamamlanan biyoçar ve biyokütle cam reaktörde tüp fırın kullanılarak 5 °C/dk ısıtma hızında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon süresi ve kalsinasyon sıcaklığını kapsayacak şekilde kalsinasyon koşulları Çizelge 4.1'de numune kodları ile birlikte verilmiştir.

4.6. Silisyum Yüklmiş Biyoçar ve Biyokütlenin Karakterizasyonu

Silisyum yüklenerek elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu SEM-EDX-Haritalama ve XRD yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlere ait bilgiler ve analiz koşulları Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3 altında ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. TEOS kullanılarak üretilen silisyum yüklü karbonlu malzemelerin kodları

Şartlar	Numunenin kodu
Biyokütle + H ₃ PO ₄ %40 Si - 550°C - 6h	YE-1
Biyochar + H ₃ PO ₄ %40 Si - 600°C - 8h	YE-2
Biyokütle + KOH %40 Si - 700°C - 8h	YE-3
Biyochar + KOH %40 Si - 700°C - 8h	YE-4
Biyokütle + H ₃ PO ₄ %40 Si - 700°C - 8h	YE-5
Biyokütle + H ₃ PO ₄ %40 Si - 700°C - 8h N ₂ ortamı	EKA-1
Biyochar + KOH %40 Si - 700°C - 8h N ₂ ortamı	EKA-2
Biyokütle + KOH %40 Si - 700°C - 8h N ₂ ortamı	EKA-3

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada biyokütle olarak ladin talaşı seçilmiş; kısa analizleri gerçekleştirilerek nem, kül, uçucu madde içerikleri belirlenmiş; bileşen analizi ile ekstraktif, lignin, selüloz, hemiselüloz içerikleri tespit edilmiş; elementel analizi yapılarak ısı değeri bulunmuştur. Termogravimetrik analiz ile ısı bozunması incelenmiştir. Hammaddeye uygulanan FT-IR analizi ile içerdiği fonksiyonel gruplar belirlenmiş, SEM analizi ile yüzey morfolojisi görüntülenmiştir. Özellikleri belirlenen hammaddeye sabit yataklı reaktörde düşük ısıtma hızında piroliz işlemi uygulandığında elde edilen piroliz katı ürününün FT-IR, elementel analiz, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu bölümde sırasıyla hammaddenin özellikleri, piroliz katı ürününün özellikleri incelenecektir.

5.1. Hammaddenin Analiz Sonuçları

Piroliz işlemi uygulanacak hammadde havada kurutulmuş, öğütülmüş, altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutundaki hammaddenin elementel, kısa ve bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1’de hammaddeye uygulanan ön analiz ve elementel analiz sonuçları verilmiştir.

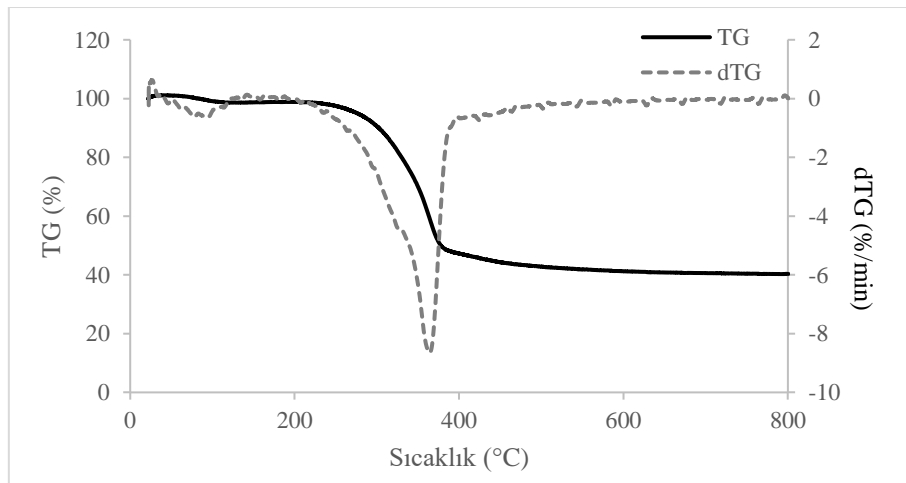
Çizelge 5.1. Hammaddenin analiz sonuçları

<i>Elementel Analiz</i>	
Bileşen (%)	
C	46,55
N	4,56
H	5,16
O^a	43,73
Molar gösterim	CH _{1,33} N _{0,08} O _{0,71}
H/C	1,33
O/C	0,71
HHV (MJ/kg)	19,20
<i>Kısa analiz (%ağırlıkça)</i>	
Nem	7,46
Kül	1,41
Uçucu Madde	78,61
Sabit Karbon^a	12,52
<i>Bileşen analizi (%ağırlıkça)</i>	
Holonselüloz	54,78
Hemiselüloz	26,27
Ekstraktif madde	8,61
Lignin	35,21
Selüloz^a	28,51
Ortalama parçacık boyutu (mm)	0,753
Yığın yoğunluğu (g/cm³)	0,22

^a Farktan hesaplanmıştır.

Hammaddenin ısıl ve pirolitik davranışını belirlemek için termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Biyokütlerin ısıl bozunmaları kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır ve genel olarak biyokütlerin ısıl bozunma eğrisi üç ana bölüme ayrılabilir. 80-120 °C arasında görülen birinci kütle kaybı hammaddede bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. İkinci bölüm ise piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150 °C'den başlayan kütle kaybı 400 °C'ye kadar devam eder. Son bölümde ise kütle kaybı giderek azalır ve neredeyse sabit bir hal alır. Bu şekilde ifade edilebilen kütle kaybının daha detaylı açıklanması için biyokütlerin esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluştuğu göz önüne alınır. Her bir bileşen için yapılan termogravimetrik analiz deneyleri bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları hakkında bilgi verir. Hemiselüloz 250-350 °C arasında, selüloz 325-400 °C arasında ve lignin 200-720 °C arasında bozunur (Apaydın-Varol, 2007).

Şekil 5.1'de verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde, hammaddenin içeriğindeki nem uzaklaştırıldıktan sonra piroliz reaksiyonunun gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrisinden görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre, 100 °C civarında hammaddenin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Piroliz reaksiyonunun 200 °C civarında başladığı ve burada kütle kaybının hızlı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Uçucu bileşiklerin oluşumundan sorumlu olan selüloz ve hemiselüloz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaşırlar. Ani kütle kayıplarının 450 °C civarında sonlandığı bulunmuştur. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlamış ve 550 °C civarında neredeyse sabitlemiştir. Bu yavaş bozunmanın lignine ait olduğu bilinmektedir. Lignin bileşenler içinde en son bozunandır ve katı ürün oluşumunda etkilidir. Ağırlık kayıplarından sonra kalan kalıntı, kül ve bozunmayan karbona karşılık gelmektedir.

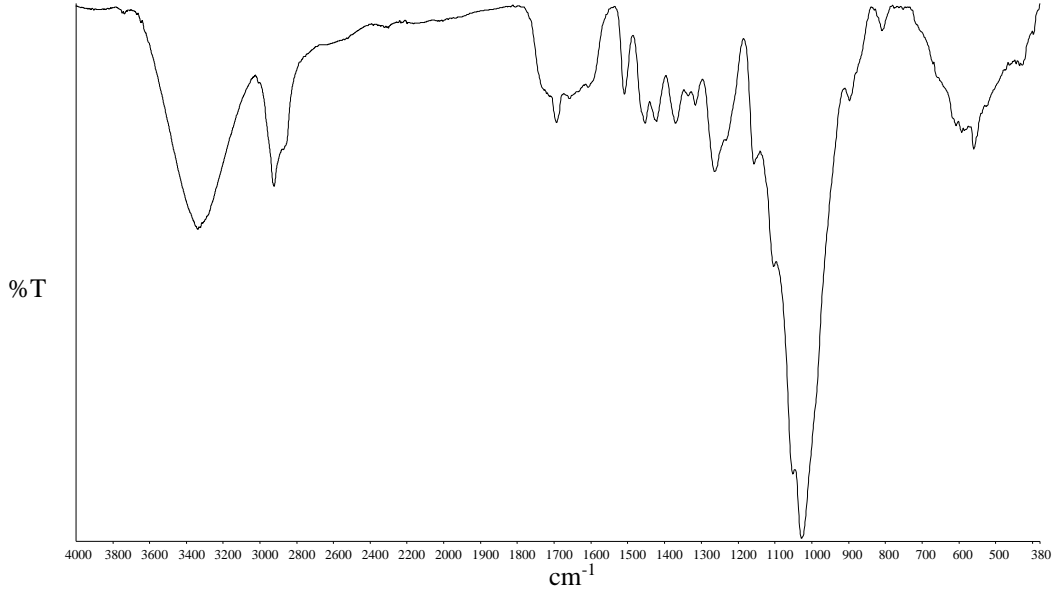


Şekil 5.1. Ladin talaşının termogravimetrik analizi.

Hammaddenin kimyasal yapısının incelenmesi için FT-IR analizi yapılmış ve FT-IR spektrumları Şekil 5.2’de verilmiştir. Lignoselülozik yapıya sahip hammaddenin kimyasal yapılarındaki fonksiyonel gruplar ve FT-IR sonuçları Çizelge 5.2’de gösterilmiştir. Çizelge 5.2 incelendiğinde, 3600-3300 cm^{-1} civarındaki geniş ve yayvan -OH bandı alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 cm^{-1} aralığında görülen pikler asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1770-1500 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmakta olup; bu pikler esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığına işaret etmektedir. 1480-1420 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik yapılardaki C-H eğilme titreşimlerini belirtmektedir. 1430-1200 cm^{-1} bant aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, doymamış eterlerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır. 1060-1020 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler biyokütlenin yapısındaki ligninin varlığını gösteren C-O gerilim bandını ifade etmektedir.

Çizelge 5.2. Hammaddenin FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları.

Dalga Sayısı ($1/\text{cm}$)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	Ladin talaşı
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3337
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik Halka	3015
2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik CH_3 ve CH_2	2922 2852
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu	1694
1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	-
1600,1580,1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1600 1508
1450 ve 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH_3	1422 1370
1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH_2	1455
1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler	1264
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1159
1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik Eter/ Birincil veya ikincil alkol	1028
900-700		Aromatik Halkaya Bağlı Sübstitüentler	897 809

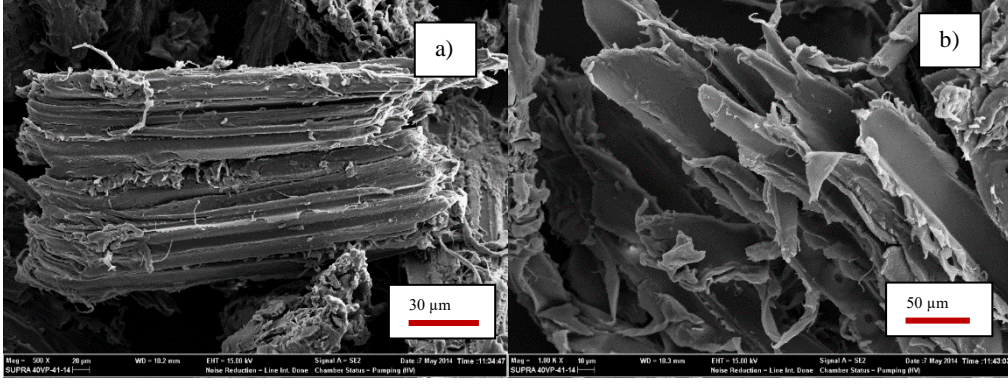


Şekil 5.2. Ladin talaşı FT-IR spektrumu.

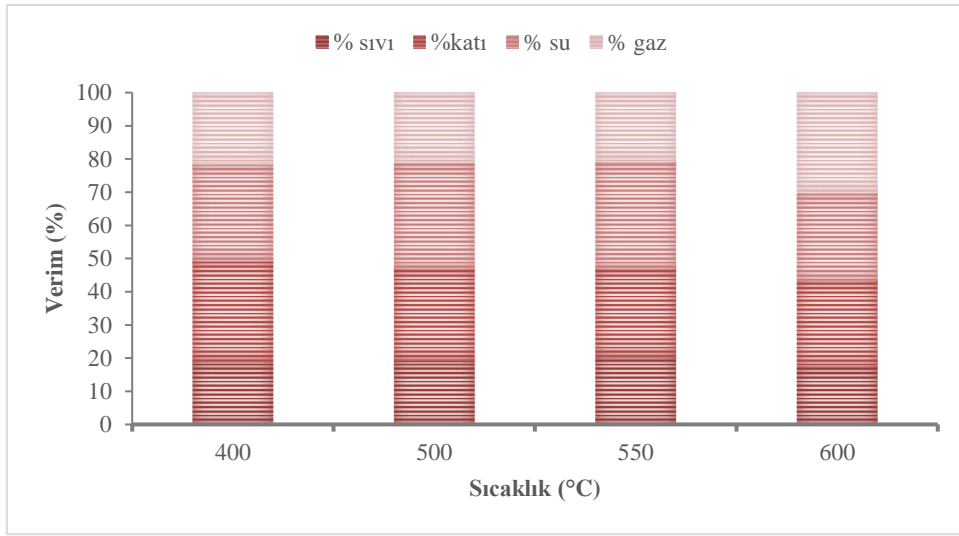
Hammaddenin fiziksel morfolojisi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu tekniği kullanılmış olup, Şekil 5.3’de 500x ve 1000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Ladin talaşının SEM görüntülerine göre, lifli bir görünüme sahip olduğu, yan yana dizilmiş içi dolu kanallardan meydana geldiği saptanmıştır.

5.2. Piroliz Sonuçları

Hammaddeye uygulanan yavaş piroliz deneylerinde ortalama parçacık boyutundaki hammaddeden 15 g alınarak, statik ortamda 10 °C/dk’lık ısıtma hızında piroliz sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı, gaz ürünler ile oluşan su verimleri hesaplanmış, sonuçlar Şekil 5.4’de verilmiştir. Piroliz sıcaklığı 400-600 °C arasında değiştirildiğinde en yüksek katran verimine 550 °C sıcaklıkta ulaşıldığı; katı ürün veriminin artan sıcaklıkla azaldığı ve gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir. En yüksek katı ürün verimi (%30,25) ise 400 °C’de elde edilmiş ve elektrot olarak kullanılacak malzemenin üretiminde 400 °C’den elde edilen katı ürün kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Ladin talaşının SEM görüntüsü a) 500x b) 1000x.



Şekil 5.4. Ladin talaşı için sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi.

Şekil 5.4 incelendiğinde, ladin talaşı için 400 °C’de %30,25 olan katı ürün verimi, 600 °C’de %25,78’e düşmüştür. Bununla beraber 400 °C’de %21,68 olan gaz ürün veriminin, 600 °C’de %30,19’a kadar yükseldiği görülmüştür. 400 °C’de %19,05 olan katran verimi piroliz sıcaklığı 550°C’ye çıkarıldığında %20,50’ye yükselmiş, ancak sıcaklık 600 °C’ye çıkarıldığında %17,69’a düşmüştür.

Bu sonuçlar, artan sıcaklıkla beraber yüksek molekül ağırlıklı pirolitik sıvı bileşenlerinin parçalanması ile gaz ürün veriminin artmasından kaynaklanmaktadır. Hammaddenin yapısında bulunan lignin selüloz ile kıyaslandığında daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. Bu nedenle lignin içeriğinin yüksek olması halinde, piroliz sonucu elde edilen katı ürün veriminin de fazla olduğu bilinmektedir. Artan sıcaklık ile katı ürün verimindeki

azalma ise yüksek sıcaklıklarda ikincil bozunma reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir.

5.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünün FT-IR, elementel analiz, SEM ve XRD analiz sonuçları bu bölüm altında verilmiştir.

5.3.1. Piroliz katı ürününün elementel analiz sonuçları

Piroliz katı ürününün elementel analiz sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir. Biyokütlenin karbon miktarı kütlece %46,55 olarak belirlenmiş iken biyoçarın karbon miktarı kütlece %83,51 olarak belirlenmiş ve karbon miktarı piroliz işlemi sonrasında artmıştır.

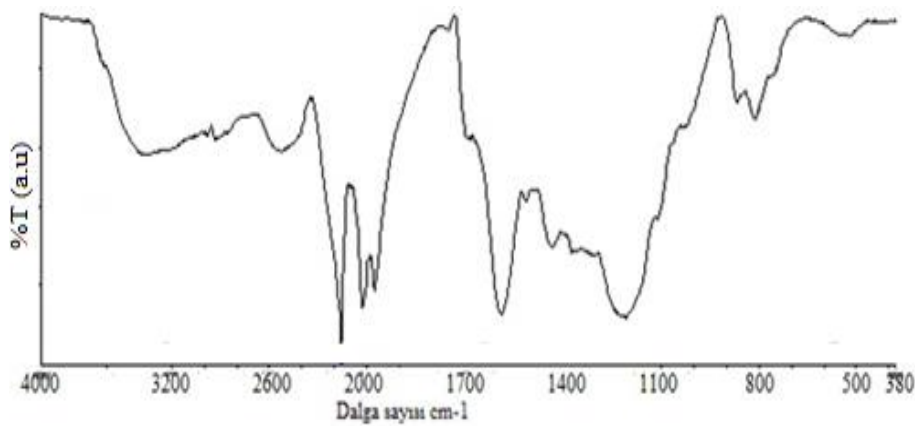
Çizelge 5.3. Biyoçarın elementel analiz sonucu

	C	H	N	O*
Biyoçar	85,41	4,20	0,19	10,2

*Farktan

5.3.2. Piroliz katı ürününün FT-IR spektrumları

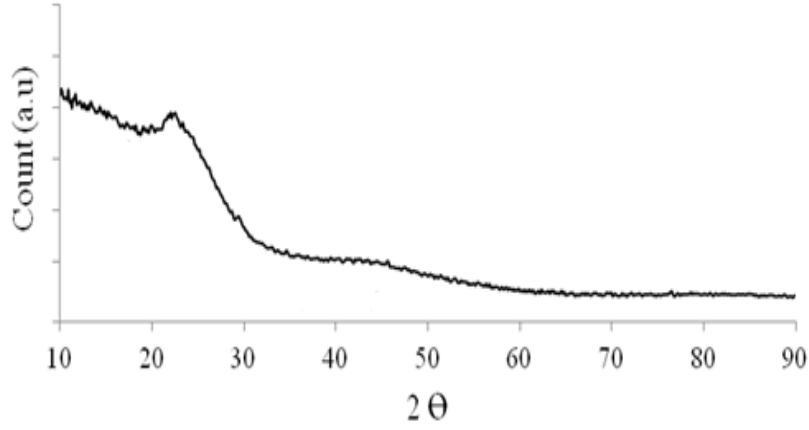
Biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin nedeniyle, piroliz sonucu elde edilen ürünler farklı yapıda organik bileşikleri içermektedir. Biyoçarın sahip olduğu fonksiyonel grupların incelenmesi için elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5. Biyoçarın FT-IR spektrumu

5.3.3. Piroliz katı ürününün XRD analiz sonucu

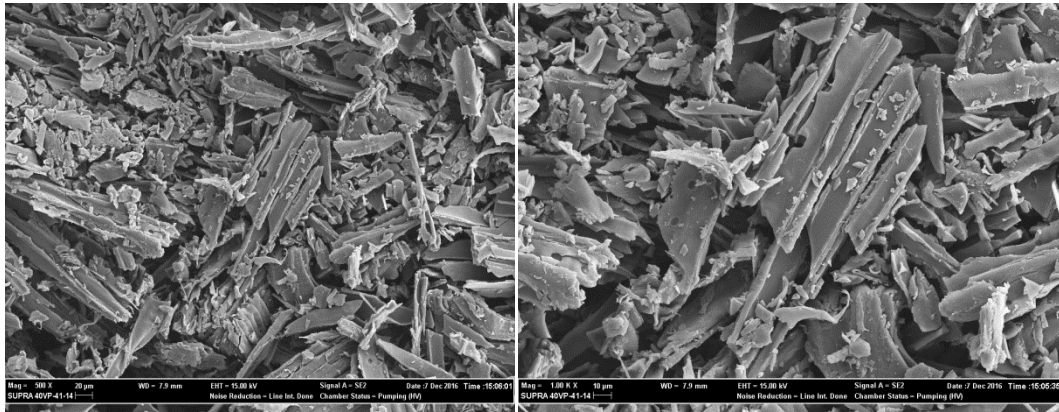
Biyoçarın XRD analiz sonucu Şekil 5.6'da verilmiş ve amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.6. Biyoçarın XRD kırınım deseni

5.3.4. Piroliz katı ürününün SEM analiz sonucu

Biyoçara ait 500x ve 1000x büyütmede alınan SEM görüntüleri Şekil 5.7'de verilmiştir. Elde edilen biyoçarın tabakalı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 5.7. Boyutu küçültülmüş biyoçara ait (a) 500x ve (b) 1000x büyütmede alınan SEM görüntüleri

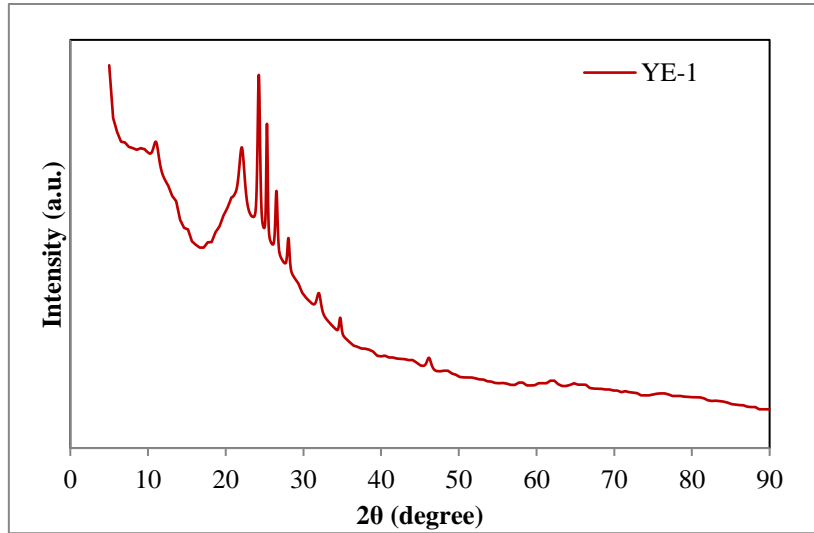
5.4. TEOS Kullanılarak Üretilen Silisyum Yüklü Karbonlu Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

Çizelge 4.1’de kodlarının açıklamaları verilen Si yüklü karbonlu malzemelerin karakterizasyon sonuçları bu Bölüm 5.4 altında verilmiştir.

5.4.1. XRD Analizi

Biyokütle ve biyoçarın iki farklı kimyasal aktivasyon ajanı ile aktive edilmesi sonucu üretilen karbonlu malzemelere Si yüklendiğinde elde edilen potansiyel anot malzemelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.8-5.15’de verilmiştir.

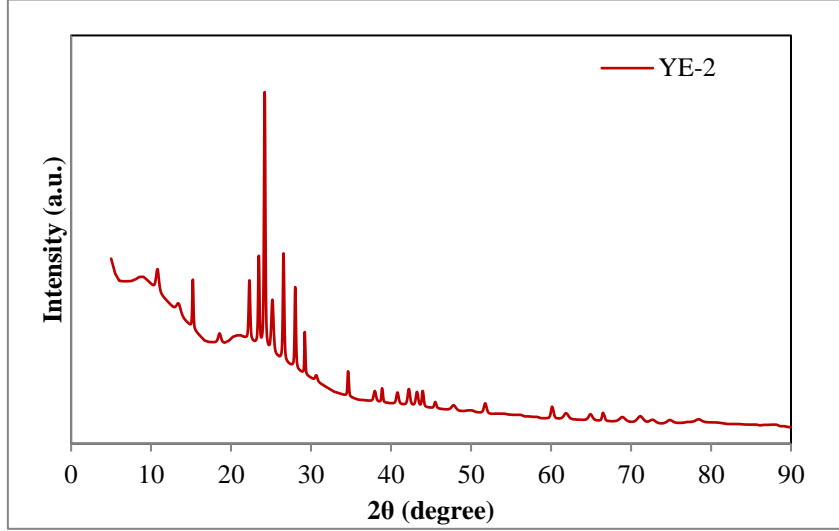
Biyokütlenin H_3PO_4 ile muamelesi sonrası %40 Si yüklenerek üretilen numunenin $550\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 6 h boyunca kalsinasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemenin XRD deseni Şekil 5.1’de sunulmuştur. YE-1 numunesinin XRD analiz sonucundaki 2θ değerinin 20° - 30° olduğu aralıktaki geniş pik numunede amorf yapının, 2θ değerinin 25° olduğu değerdeki pik ise malzemede kristal yapıların olduğunu göstermektedir. X-ışını kırınım deseninde, 24° , 28° ve 34° civarındaki pikler tetragonal kristalolit alfa (SiO_2), 26° ve 46° civarındaki pikler ise hegzagonal grafit yapısının varlığına işaret etmektedir.



Şekil 5.8. YE-1 numunesinin XRD kırınım deseni

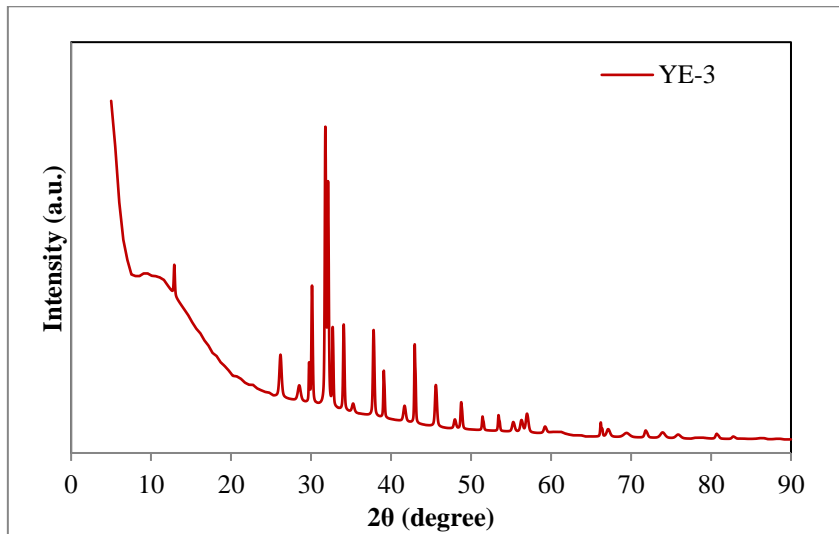
Biyoçarın H_3PO_4 ile muamelesi sonrası %40 Si yüklenerek üretilen numunenin $600\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 8 h boyunca kalsinasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemenin XRD deseni Şekil 5.9’de sunulmuştur. YE-2 numunesinin XRD analiz sonucundaki 2θ değerinin 20-30 olduğu aralıktaki geniş pik numunede amorf yapının varlığını kanıtlamaktadır. $2\theta = 24^\circ$, 25° , 26° ve

29° de gözlenen yüksek şiddetli pikler YE-2 numunesinin YE-1 numunesine göre kristalliğinin arttığını göstermektedir. X-ışını kırınım deseninde, 24°, 28°-30°, 37°-40°, 43°, 47°-78° aralıklarındaki pikler monoklinik kristabolit (SiO₂) ve monoklinik koezit (SiO₂), 26° civarındaki pik ise hegzagonal grafit yapısının varlığına işaret etmektedir.



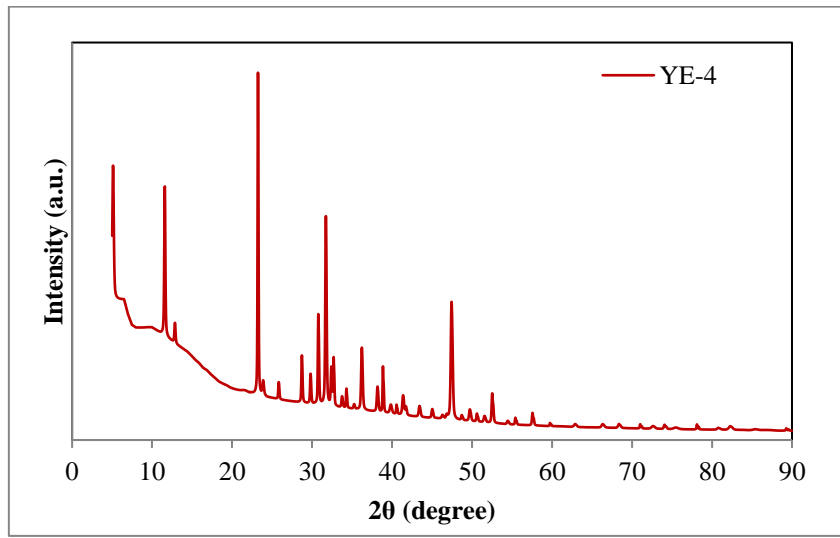
Şekil 5.9. YE-2 numunesinin XRD kırınım deseni

Biyokütlenin KOH ile muamelesi sonrası %40 Si yüklenerek üretilen numunenin 700 °C’de 8 h boyunca kalsinasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemenin XRD deseni Şekil 5.10’da sunulmuştur. YE-3 numunesinin XRD sonucu, bu kalsinasyon şartlarının en iyi kristal yapının elde edilmesini sağladığını göstermektedir. X-ışını kırınım deseninde, 31°, 37°, 56° ve 66° civarındaki pikler hegzagonal SiO₂, 26° civarındaki pik ise hegzagonal grafit yapısının varlığına işaret etmektedir.



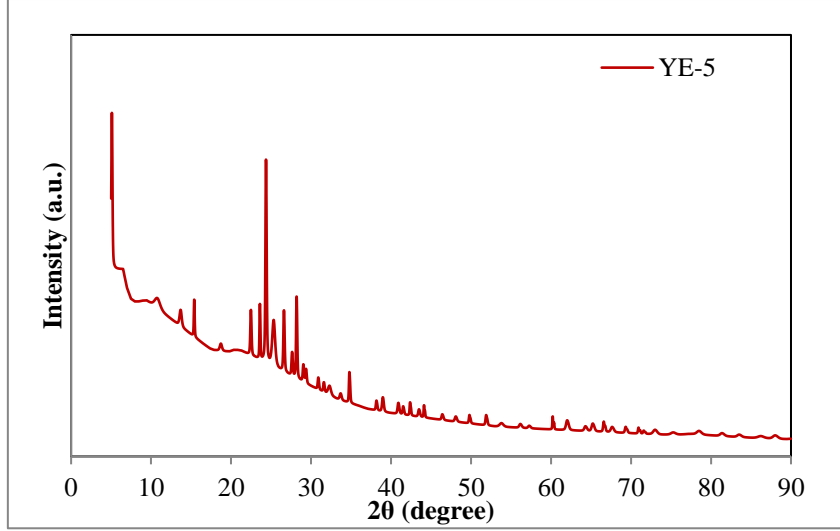
Şekil 5.10. YE-3 numunesinin XRD kırınım deseni

Biyoçarın KOH ile muamelesi sonrası %40 Si yüklenerek üretilen numunenin 700 °C'de 8 h boyunca kalsinasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemenin XRD deseni Şekil 5.11'de sunulmuştur. YE-4 numunesinin XRD sonucu, kristal yapının bulunduğunu kanıtlamaktadır. YE-3 ve YE-4 numunelerinin XRD desenlerinden görüldüğü üzere, KOH ile aktivasyon işlemi yapıldığında elde edilen numunelerin H₃PO₄ ile aktivasyon işlemi yapılan numunelere göre daha iyi kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınım deseninde, 23°, 32°-33°, 38°, 40°, 41°, 45°, 47°, 50°, 54°, 66°, 68°, 74°, 78° ve 85° civarındaki pikler tetragonal kristobalit (SiO₂) ve monoklinik koezit (SiO₂), 31°, 33°, 41°, 46°, 51°, 55°, 62°, 66° ve 72° civarındaki pikler ise ortorombik grafit yapısının varlığına işaret etmektedir.



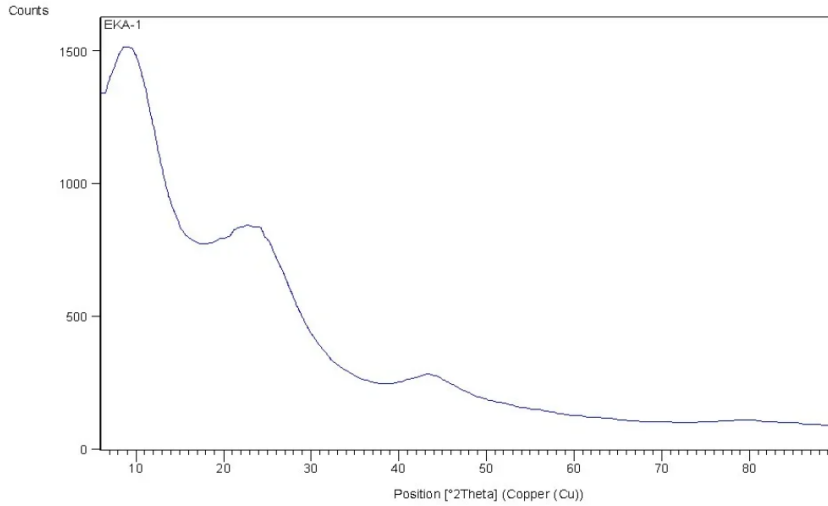
Şekil 5.11. YE-4 numunesinin XRD kırınım deseni

Biyokütlenin H₃PO₄ ile muamelesi sonrası %40 Si yüklenerek üretilen numunenin 700 °C'de 8 h boyunca kalsinasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemenin XRD deseni Şekil 3.12'de sunulmuştur. YE-5 numunesinin XRD sonucu YE-1 numunesininki ile kıyaslandığında, aktivasyon sıcaklığının artırılması ile kristal yapının iyileştiği sonucuna ulaşılmıştır. X-ışını kırınım deseninde, 13°, 22°, 24°-25°, 28°-29°, 32°, 38°, 41°, 44°, 48°-49°, 60°, 66°, 69°-70°, 75°, 81°-83° civarındaki pikler tetragonal kristobalit (SiO₂) ve monoklinik koezit (SiO₂), 26°, 43° ve 46° civarındaki pikler ise hegzagonal grafit yapısının varlığına işaret etmektedir.

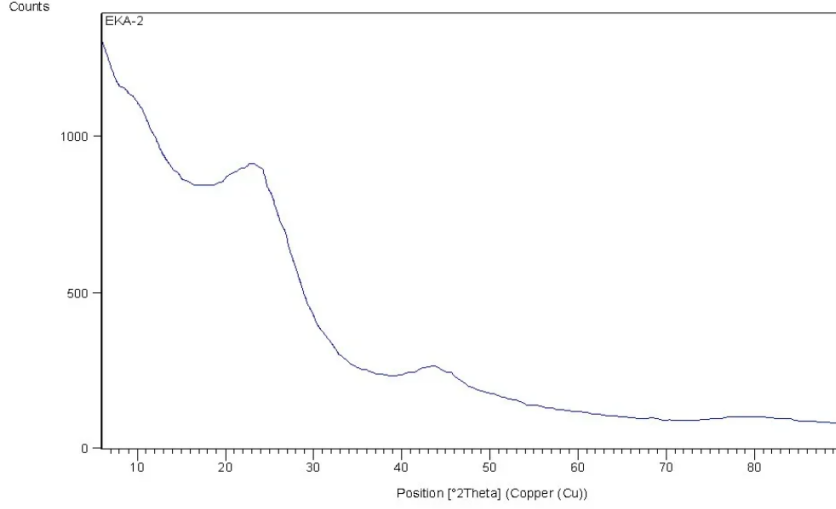


Şekil 5.12. YE-5 numunesinin XRD kırınım deseni

Biyokütlenin ve biyoçarın yüksek sıcaklıkta muamelesine gaz ortamının etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneme sonuçlarının XRD grafikleri EKA-1, EKA-2 ve EKA-3 numuneleri için sırasıyla Şekil 5.13, 5.14 ve 5.15’de verilmiştir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 incelendiğinde kristal yapıların elde edilemediği ve numunelerin amorf yapıda olduğu görülmektedir.

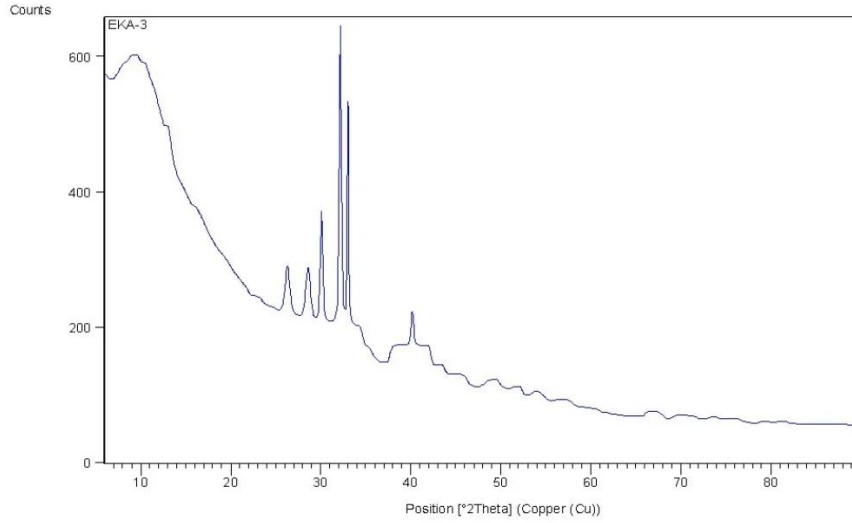


Şekil 5.13. EKA-1 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 5.14. EKA-2 numunesinin XRD kırınım deseni

EKA-3 örneğinde biyokütlenin KOH ile aktive edilmesinden dolayı numune üzerinde oluşan K_2O yapıları kübik kristal formda 26° ve 30° civarında gözlenen pikler ile belirlenmiştir. X-ışını kırınım deseninde, 28° , 32° , 33° ve 40° civarındaki pikler ise anorthic (Si) kristal yapısının varlığına işaret etmektedir.

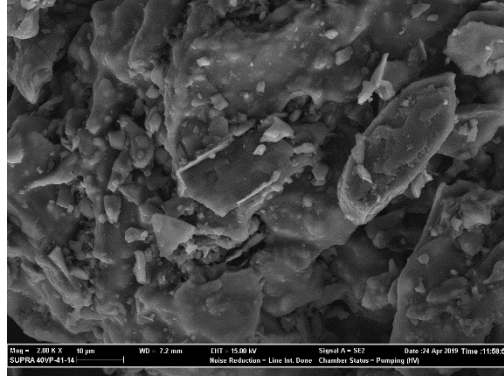


Şekil 5.15. EKA-3 numunesinin XRD kırınım deseni

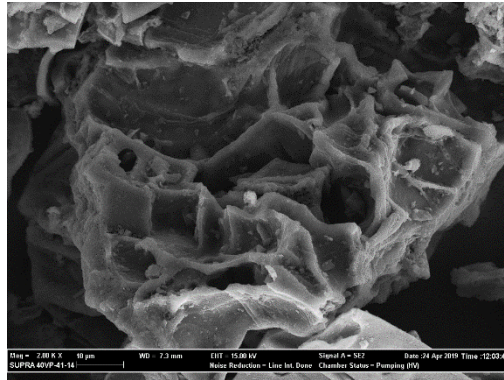
3.2. SEM-EDX Analizi

Si-yüklü potansiyel anot malzemelerinin yüzey özelliklerini gösteren SEM görüntüleri Şekil 5.16-5.23'de verilmiştir. Elde edilen görüntüler numunelerin tabakalı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere, biyoçarın her iki

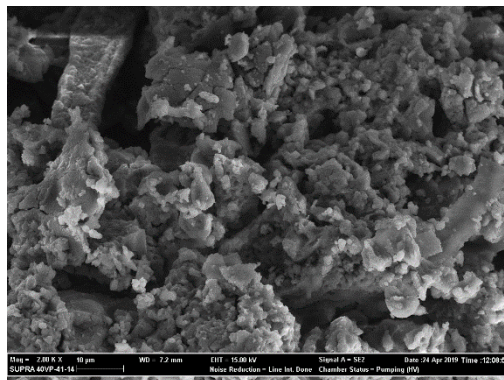
ajan ile aktivasyonu sonucu elde edilen örneklerin (YE-2 ve YE-4) kafes benzeri gözenekli yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. KOH ile aktivasyon yapılan EKA-3 numunesinde ise biyoçar örneği köpüğümsü yapıya sahiptir.



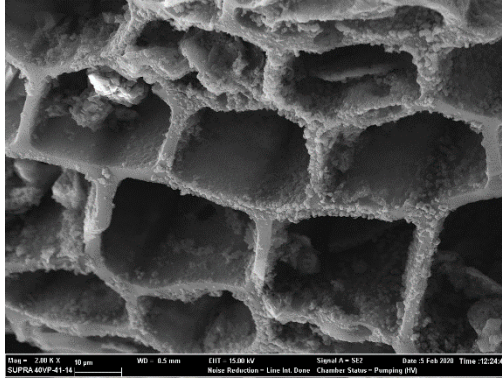
Şekil 5.16. YE-1 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü



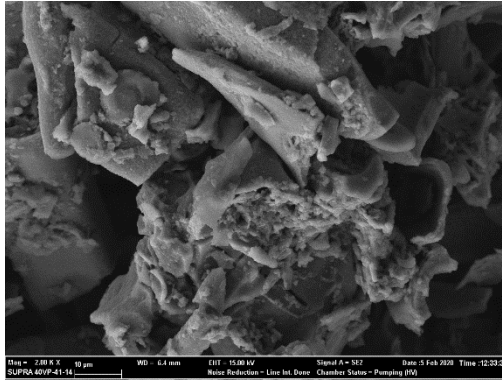
Şekil 5.17. YE-2 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü



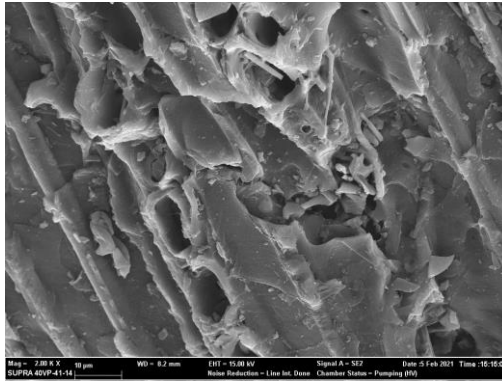
Şekil 5.18. YE-3 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü



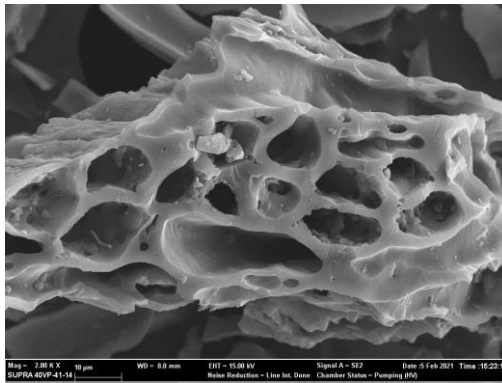
Şekil 5.19. YE-4 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü



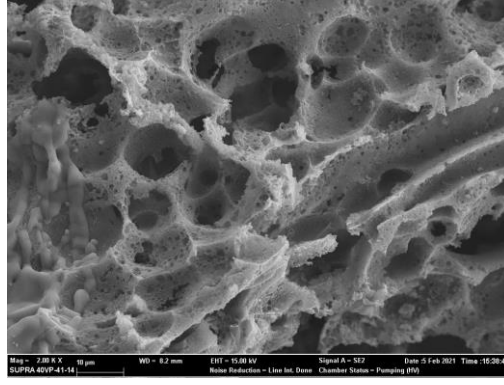
Şekil 5.20. YE-5 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü



Şekil 5.21. EKA-1 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü

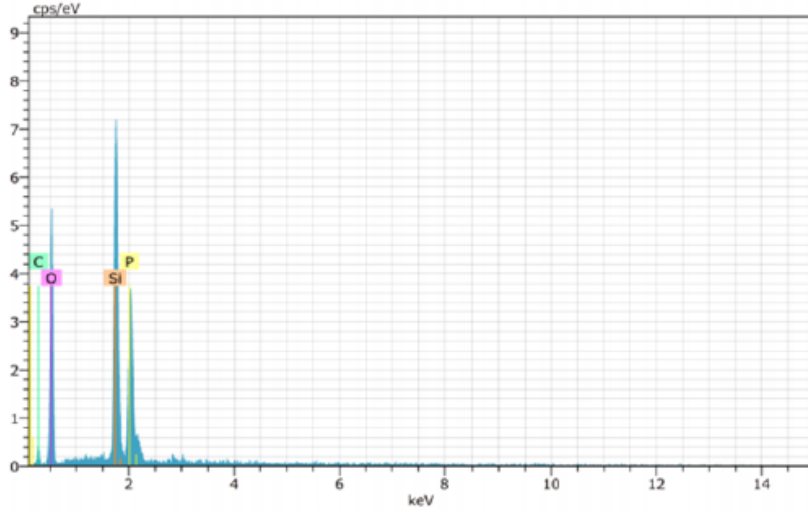


Şekil 5.22. EKA-2 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü



Şekil 5.23. EKA-3 numunesinin 2kx büyütmede alınan SEM görüntüsü

YE-1 numunesinin EDX spektrumu ve analiz sonucu Şekil 5.24 ve Çizelge 5.1’de verilmiş olup YE-1 numunesinin içerdiği en yüksek element kütlece %46,91 ile oksijendir. YE-1 numunesinin içerdiği silisyum miktarı ise kütlece %27,43 olarak belirlenmiştir.

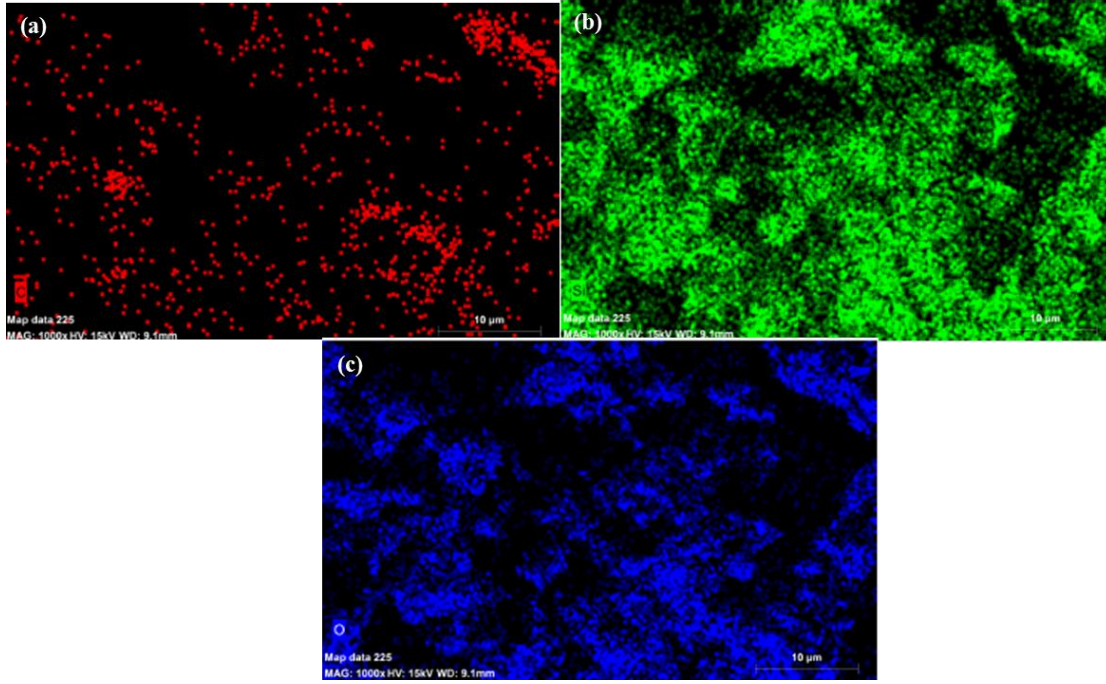


Şekil 5.24. YE-1 numunesinin EDX spektrumu

Çizelge 5.4. YE-1 numunesinin EDX analiz sonucu

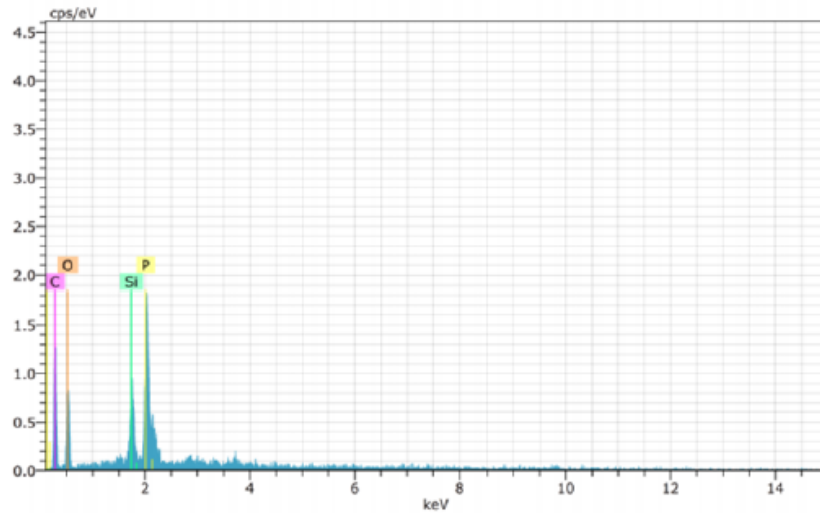
Element	Kütlece yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	27,43	18,94
Oksijen	46,91	56,83
Karbon	8,28	13,36
Fosfor	17,38	10,88

YE-1 numunesine ait haritalama analiz sonucu Şekil 5.25’de verilmiştir. Silisyumun biyoçar yüzeyinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.25. YE-1 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları

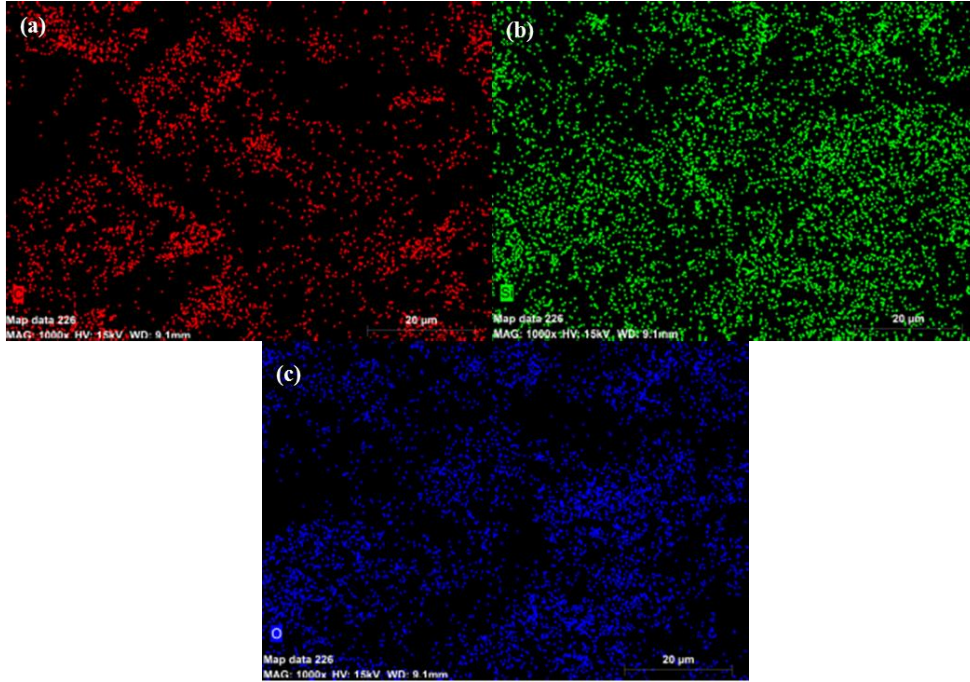
YE-2 numunesinin EDX spektrumu ve analiz sonucu Şekil 5.26 ve Çizelge 5.2’de, elementel haritalama ile elde edilen karbon, silisyum ve oksijen dağılımları Şekil 5.27’de verilmiştir. YE-2 numunesinin içerdiği silisyum miktarı kütlece %10,33 olup, biyoçar yüzeyinde homojen dağılım göstermiştir.



Şekil 5.26. YE-2 numunesinin EDX spektrumu

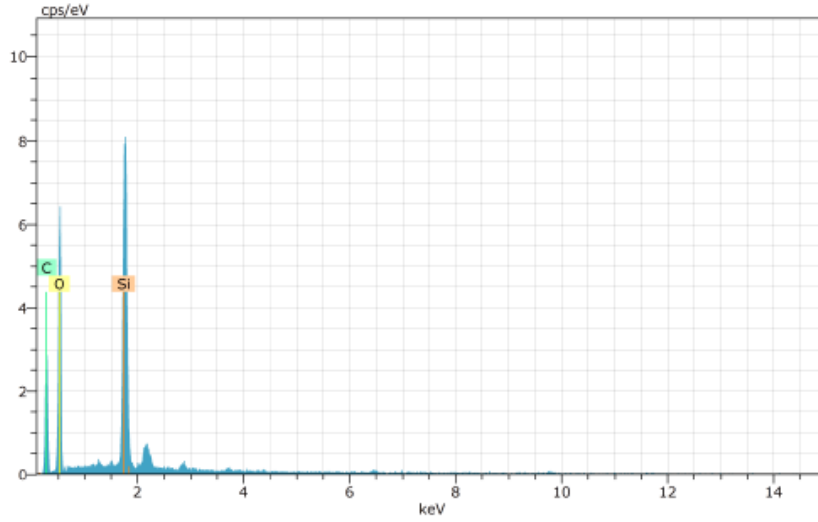
Çizelge 5.5. YE-2 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlece yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	10,33	5,61
Oksijen	38,42	36,65
Karbon	41,78	53,08
Fosfor	9,47	4,67



Şekil 5.27. YE-2 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları

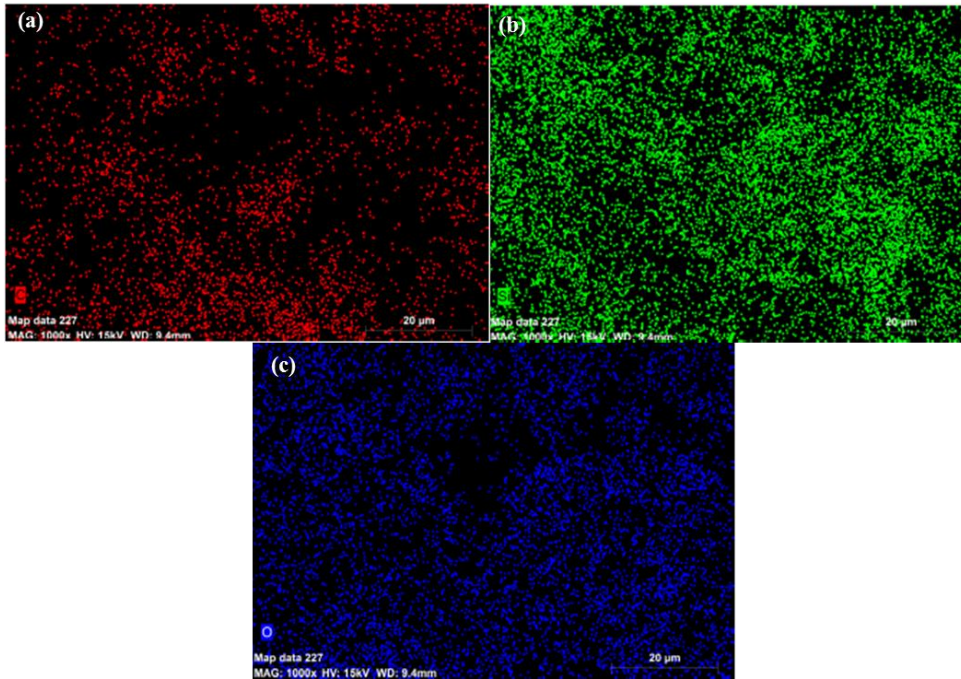
YE-3 numunesinin EDX spektrumu Şekil 5.28 ve Çizelge 5.3’de verilmiş olup YE-3 numunesinin içerdiği silisyum miktarı kütlece %19,61’dir. Karbon, oksijen ve silisyumun elementel haritalama sonuçları Şekil 5.29’da verilmiştir.



Şekil 5.28. YE-3 numunesinin EDX spektrumu

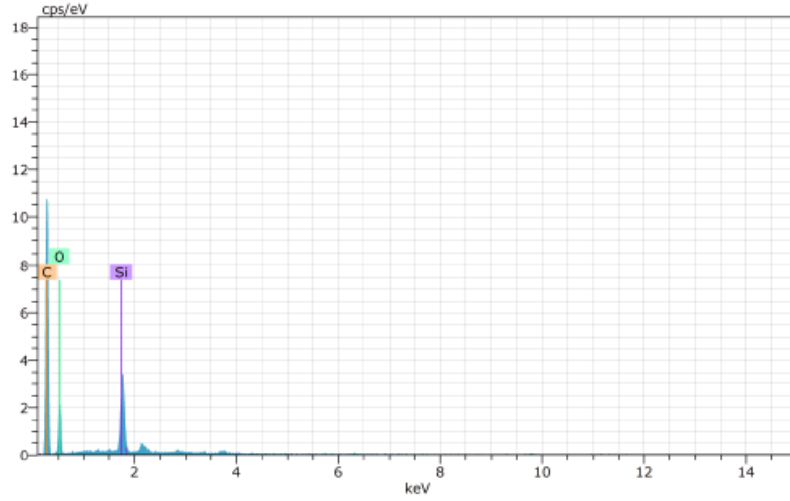
Çizelge 5.3. YE-3 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlece yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	19,61	10,88
Oksijen	46,95	45,73
Karbon	33,45	43,39



Şekil 5.29. YE-3 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları

YE-4 numunesinin EDX spektrumu ve analiz sonucu Şekil 5.30 ve Çizelge 5.4’de, elementel haritalama ile elde edilen karbon, silisyum ve oksijen dağılımları Şekil 5.31’de verilmiştir. YE-4 numunesinin içerdiği silisyum miktarı kütlece %26,65 olup, biyoçar yüzeyinde homojen dağılım göstermiştir.

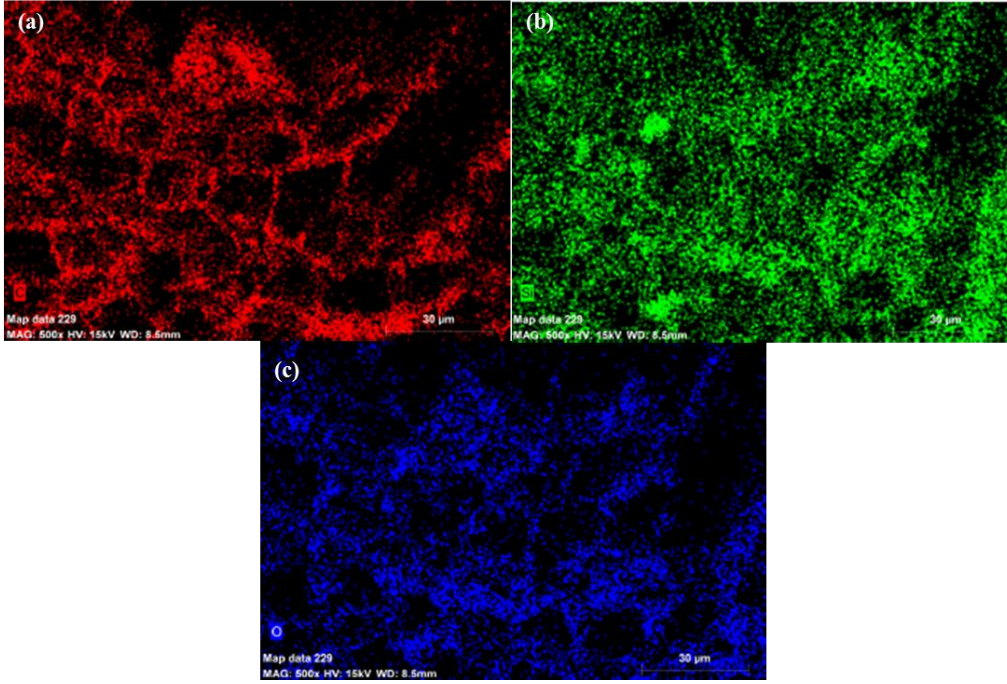


Şekil 5.30. YE-4 numunesinin EDX spektrumu

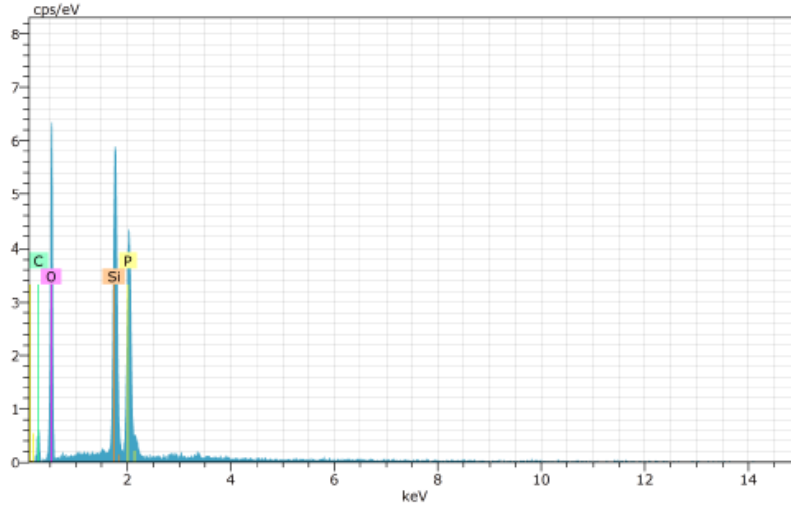
Çizelge 5.6. YE-4 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlece yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	26,65	15,66
Oksijen	48,10	49,63
Karbon	25,25	34,71

YE-5 numunesinin EDX spektrumu ve analiz sonucu Şekil 5.32 ve Çizelge 5.5’de, elementel haritalama ile elde edilen karbon, silisyum ve oksijen dağılımları Şekil 3.33’da verilmiştir. YE-5 numunesinin içerdiği silisyum miktarı kütlece %18,15 olup, biyoçar yüzeyinde homojen dağılım göstermiştir.



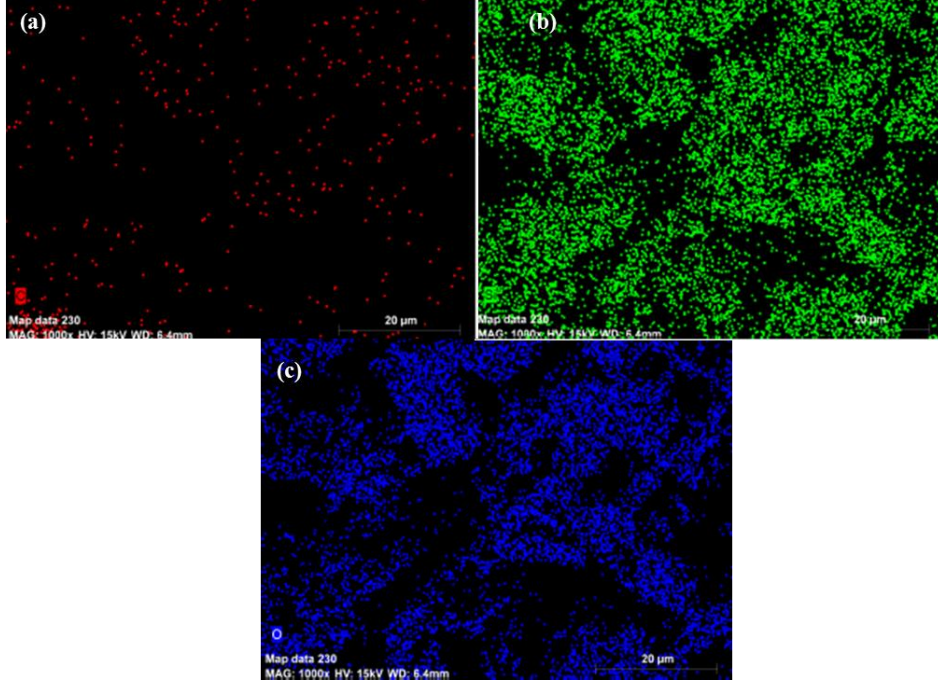
Şekil 5.31. YE-4 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları



Şekil 5.32. YE-5 numunesinin EDX spektrumu

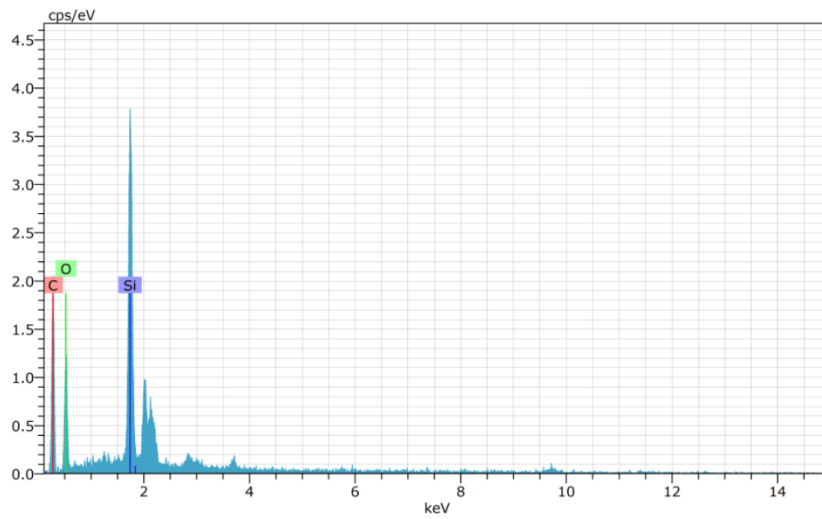
Çizelge 5.7. YE-5 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlece yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	18,15	11,71
Oksijen	51,56	58,38
Karbon	13,22	19,94
Fosfor	17,06	9,98



Şekil 5.33. YE-5 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları

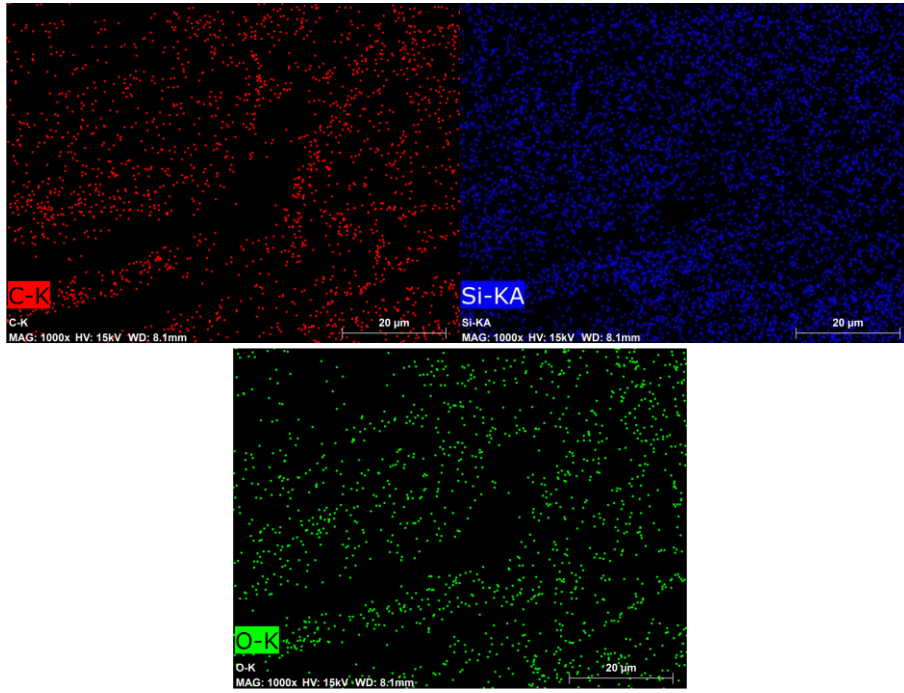
Biyokütlenin ve biyoçarın yüksek sıcaklıkta muamelesine gaz ortamının etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneme sonuçlarının SEM, EDX ve Haritalama sonuçları EKA-1, EKA-2 ve EKA-3 numuneleri için Şekil 5.34-5.38 ve Çizelge 5.6-5.8’de verilmiştir. EKA-2 numunesinde silisyum yüklemesi başarılı olmazken, EKA-3 numunesinde aktivasyon sırasında biyokütle yapısında kalan potasyum kütlece %20,68 olarak belirlenmiştir.



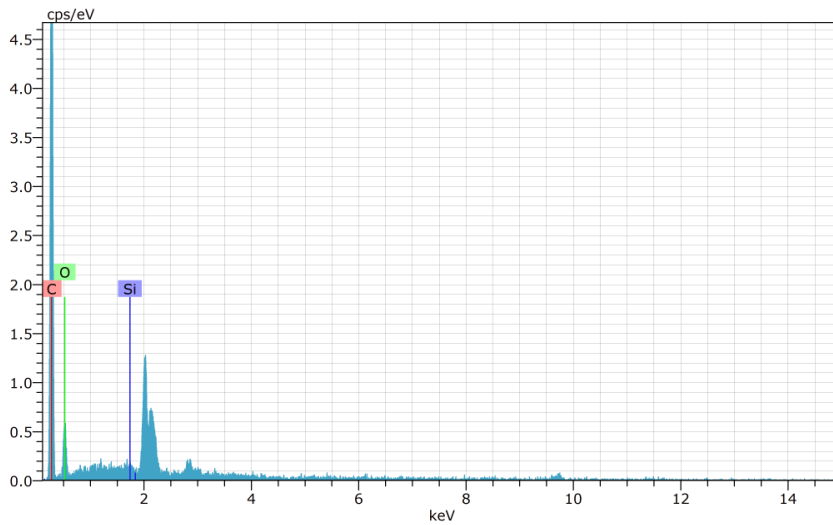
Şekil 5.34. EKA-1 numunesinin EDX spektrumu

Çizelge 5.6. EKA-1 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlice yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	20,83	10,98
Oksijen	27,94	25,86
Karbon	51,24	63,16



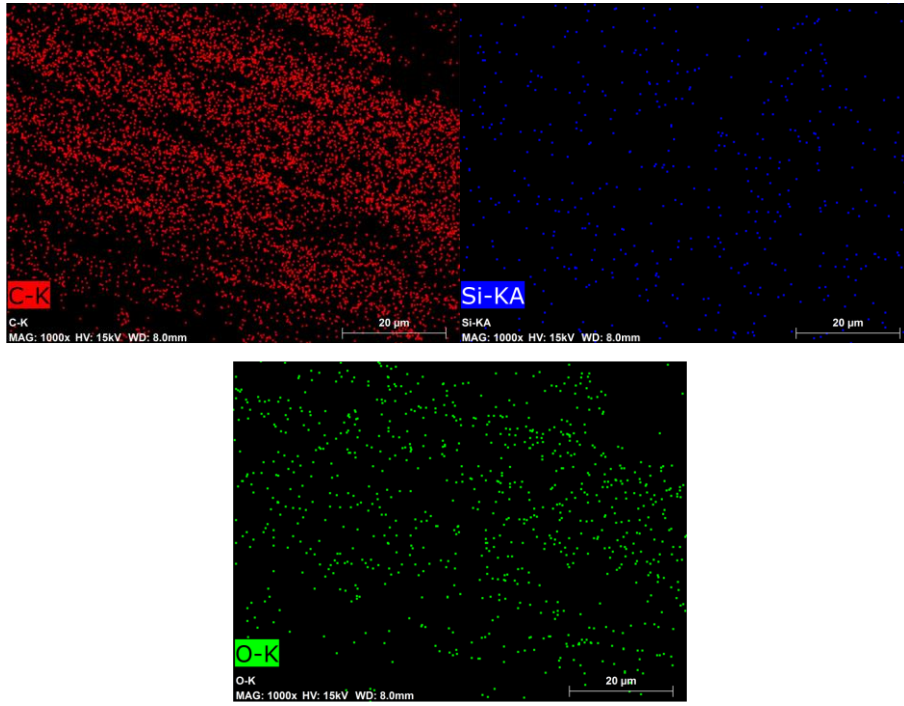
Şekil 5.35. EKA-1 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları



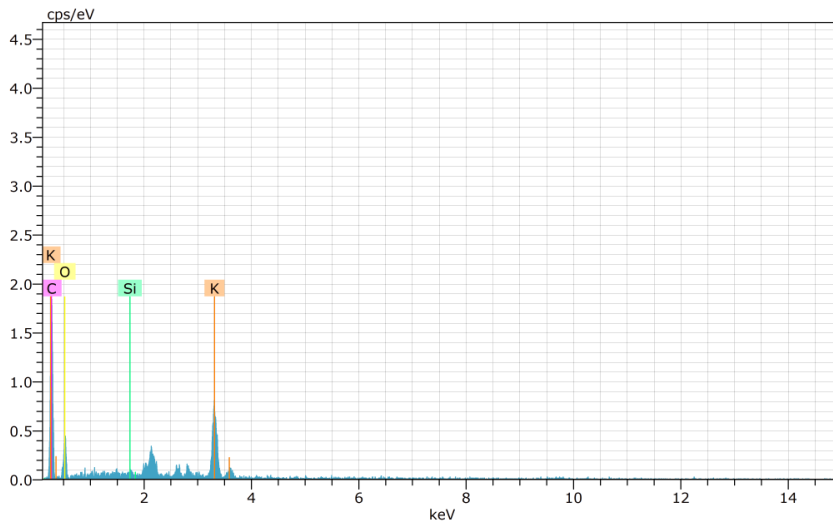
Şekil 5.36. EKA-2 numunesinin EDX spektrumu

Çizelge 5.7. EKA-2 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlice yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	0,18	0,08
Oksijen	20,84	16,52
Karbon	78,98	83,40



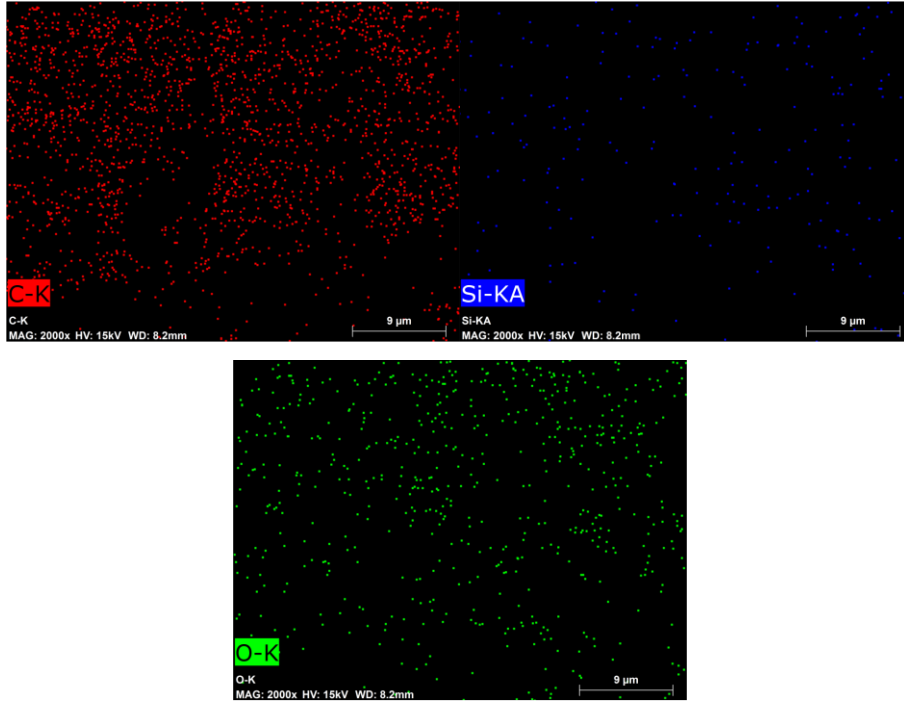
Şekil 5.37. EKA-2 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları



Şekil 5.38. EKA-3 numunesinin EDX spektrumu

Çizelge 5.8. EKA-3 numunesinin EDX analiz sonucu

Element	Kütlece yüzde	Atomca yüzde
Silisyum	0,58	0,32
Oksijen	29,55	28,45
Karbon	49,19	63,09
Potasyum	20,68	8,15



Şekil 5.39. EKA-3 numunesinin elementel haritalama ile elde edilen (a) karbon (b) silisyum (c) oksijen dağılımları

6. MALİ ETKİNLİKLER

Proje kapsamında, hammadde ve biyoçarın karakterizasyonu için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'ndan hizmet alımı için bütçe aktarımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilecek anot malzemesi üretimi için gerekli kimyasal maddeler temin edilmiştir.

7. SONUÇ

Gerçekleştirilen proje kapsamında, biyokütle olarak ladin talaşı seçilmiş; kısa analizleri gerçekleştirilerek nem, kül, uçucu madde içerikleri belirlenmiş; bileşen analizi ile ekstraktif, lignin, selüloz, hemiselüloz içerikleri tespit edilmiş; elementel analizi yapılarak ısıl değeri bulunmuştur. Termogravimetrik analiz ile ısıl bozunma davranışı incelenmiştir. Hammaddeye uygulanan FT-IR analizi ile içerdiği fonksiyonel gruplar belirlenmiş, SEM analizi ile yüzey morfolojisi görüntülenmiştir. Özellikleri belirlenen hammaddeye sabit yataklı reaktörde düşük ısıtma hızında piroliz işlemi uygulandığında elde edilen piroliz katı ürününün FT-IR, elementel analiz, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır.

Daha sonra, öncelikle asidik ve bazik kimyasal aktivasyon yöntemleri ile biyokütle ve biyoçarın aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla KOH ve H₃PO₄ olmak üzere iki farklı ajan kullanılmış, numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen karbonlu malzemelerin anot malzemesi olarak kullanılabilmesi amacıyla %40 oranında silisyum yapıya TEOS yardımıyla yüklenmiştir. Si-yüklü anot malzemelerin karakterize edilmesi amacıyla SEM-EDX ve XRD cihazları kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahn, S., Nara, H., Yokoshima, T., Momma, T., Osaka, T. (2019). Effect of enhanced structural stability of Si-O-C anode by carbon nanotubes for lithium-ion battery. *Materials Letters*. 245, 200–203.
- Akgül, G. (2017). Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(4), 485-499.
- Amonette, J.E., Joseph, S., (2009). Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: J. Lehmann, Joseph, S. (Editor), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London.
- Apaydın-Varol, E. (2007). *Farklı biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Arie, A. A., Kristianto, H., Demir, E., & Cakan, R. D. (2018). Activated porous carbons derived from the Indonesian snake fruit peel as anode materials for sodium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 217, 254-261.
- Arora, P. vd. (2000). Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 88, 2, 219-231.
- Bay, B. (2006). *Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranımının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, İstanbul.
- Besenhard, J.O. (2008). *Handbook of Battery Materials*, John Wiley & Sons, pp. 50-72.
- Boudin, F. vd. (1999). Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 81-82, 804-807.
- Bridge, S. A. and Bridgwater, A. V.(1989). Flash pyrolysis of biomass for liquid fuels, pyrolysis and gasification, G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A. V. Bridgwater (Eds.), *Elsevier Science Publisher Ltd.*, London and New York, 541-546.
- Bridge, S. A. and Bridgwater, A. V.(1990). The principles of flash pyrolysis for liquid fuels production, *Biomass for energy and industry*, 5th E. C. Conference, G. Grassi, G. Gosse

- and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 489-496.
- Bridgwater, A. V. and Cottam, L. M. (1992a). Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Energy & Fuels*, 6, 113-120.
- Bridgwater, A. V. (1995). Biomass pyrolysis system design, Biomass for energy, environment, agriculture and industry, 8th E. C. Conference, Ph. Chartier, A. A. C. M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), *Elsevier Science Ltd.*, Vienna, Austria, Vol 3, 1591-1602.
- Cao, X. vd. (2016). Hollow Silica Spheres Embedded In A Porous Carbon Matrix And Its Superior Performance As The Anode For Lithium-Ion Batteries, Part. Part. Syst. Charact., 33, 110-117.
- Chen, S. vd. (2012). Silicon Core–Hollow Carbon Shell Nanocomposites With Tunable Buffer Voids For High Capacity Anodes Of Lithium-Ion Batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 12741-12745.
- Chen, Y. vd. (2015). Pyrolytic Carbon-Coated Silicon/Carbon Nanofiber Composite Anodes For High-Performance Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources*, 298, 130-137.
- Cheng, C.H., Lehmann, J., Thies, J.E. Burton, S.D. (2008). Stability of black carbon in soils across a climatic gradient, *Journal of Geophysical Research*, vol 113, G02027
- Chu, H., Wu, Q., & Huang, J. (2018). Rice husk derived silicon/carbon and silica/carbon nanocomposites as anodic materials for lithium-ion batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
- Çetinkaya, T. vd. (2013). Enhancing Electrochemical Performance Of Silicon Anodes By Dispersing Mwcnts Using Planetary Ball Milling, *Microelectron. Eng.*, 108, 169-176.
- Çetinkaya, T. vd. (2014). Improvement Cycleability Of Core– Shell Silicon/Copper Composite Electrodes For Li-Ion Batteries By Using Electroless Deposition Of Copper On Silicon Powders, *Powder Technol.*, 253, 63-69.
- Çetinkaya, T. vd. (2015). Electrochemical Performance Of Electroless Nickel Plated Silicenelectrodes For Li-Ion Batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 334, 94-101.

- Çetinkaya, T. vd. (2016). Graphene Supported \square -MnO₂ Nanocomposite Cathodes For Lithium Ion Batteries, *Int. J. of Hydrogen Energ.*, 41, 6945-6953.
- Çetinkaya, T. (2017). Lityum iyon pil negatif elektrotlar için kabuk/çekirdek yapıları karbon kaplanmış silisyum tozların sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansı, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3), 489-495.
- Dahlin, G.R. ve Strom, K.E. (2010). *Lithium Batteries: Research, Technology and Applications*, Nova Science Pub Incorporated, pp. 32-51.
- Demiral, İ. (2004). *Gıda Sanayi Yakıtlarından Biyoyakıt Eldesi*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Demiray, E. ve Tülek, Y. (2012). Kurutma İşleminin Kırmızı Biberdeki Renk Maddelerine Etkisi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(3):1-10.
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.
- Demirbaş, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72(2), 243-248.
- Demirel, S., Oz, E., Altin, E., Altin, S., Bayri, A., Kaya, P., ... & Avcı, S. (2015). Growth mechanism and magnetic and electrochemical properties of Na_{0.44}MnO₂ nanorods as cathode material for Na-ion batteries. *Materials Characterization*, 105, 104-112.
- Dinger, D. R. ve Funk, J. E. (1994). Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing, *Kluwer Academic Publishers*.
- Du, D. vd (2016). Ultrathin NiO/NiFe₂O₄ Nanoplates Decorated Graphene Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Properties", *Electrochimica Acta*, 194, 17-25.
- Encinar, J. M., Beltran, F. J., Ramiro, A. and Gonzalez, J. F. (1998). Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables, *Fuel Processing Technology*, 55, 219-233.
- Gan, C., Zhang, C., Liu, P., Liu, Y., Wen, W., Liu, B., Xie, Q., Huang, L., Luo, X., (2019). Polymeric carbon encapsulated Si nanoparticles from waste Si as a battery anode with enhanced electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 307, 107-117.

- Garcia, L., Salvador, M. L., Arauzo, J. and Bilboa, R. (2001). Catalytic pyrolysis of biomass: Influence of the catalyst pretreatment on gas yields, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 491-501.
- Gerçel, H. F. (1997). *Euphorbia Rigida ve Ayçiçek küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gönen, S. Ö. (2010). *Briquetting Of Coal – Biomass Blends*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Günel, E. (2018). *Sıvı Hayvan Gübresi İle Zenginleştirilmiş Biyocharların Ekmeklik Buğdayın Gelişimi, Besin Elementi Alımı Ve Toprak Kalitesine Etkileri*. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Gürlek, G., Akdemir, Ö. ve Güngör, A. (2015). Gıda Kurutulmasında Isı Pompalı Kurutucuların Kullanımı ve Elma Kurutmada Uygulanması, *Pamukkale Üniversitesi Müh. Bilim Dergisi*, 21(9):398-403.
- Hall, D. O., Barnard, G. W. ve Mass, P. A. (1982). Biomass for energy in developing countries, *Pergamon Press*, Oxford.
- Hsieh, C. C., Liu, R. W., (2019). Effects of nitrogen doping on Si/carbon composite anode derived from Si wastes as potential active materials for Li ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 790, 829-836.
- Hu, L., Luo, B., Wu, C., Hu, P., Wang, L., Zhang, H., (2019). Yolk-shell Si/C composites with multiple Si nanoparticles encapsulated into double carbon shells as lithium-ion battery anodes. *Journal of Energy Chemistry*, 32, 124–130.
- Hu, Z. G., Tan, Z. Y., Lin, Z., Chen, J., Sun, F., Tang, X., Zheng, R. T., Chen, Y. C., Cheng, G. A. (2019). Dynamic processes in Si and Si/C anodes in lithium-ion batteries during cycling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 839, 187–194.
- Hwa, Y. vd. (2012). High Capacity And Rate Capability Of Core–Shell Structured Nano Si/C Anode For Li-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 71, 201- 205.
- Izanzar, I., Dahbi, M., Kiso, M., Doubaji, S., Komaba, S., & Saadoune, I.(2018). Hard carbons issued from date palm as efficient anode materials for sodium-ion batteries. *Carbon*, 137, 165-173.

- Izawaa, T., Arif, F. A., Taniguchi, S., Kamikubo, K., Iwasaki, H., Ogi, T., (2019). Improving the performance of Li-ion battery carbon anodes by in-situ immobilization of SiO_x nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 112, 16–21.
- Junxiong, W. Vd. (2016). Honeycomb-Cobweb Inspired Hierarchical Core-Shell Structure Design For Electrospun Silicon/Carbon Fibers As Lithium Ion Battery Anodes, *Carbon*, 98, 582-591.
- Kim, K.W. vd. (2013). Capacity Variation Of Carbon- Coated Silicon Monoxide Negative Electrode For Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 103, 226-230.
- Klankowski, S.A. vd. (2013). A High-Performance Lithium Ion Battery Anode Based On The Core-Shell Heterostructure Of Silicon-Coated Vertically Aligned Carbon Nanofibers, *J.Mater. Chem. A*, 1, 1055-1064.
- Klass, D.L. (1998). Biomass for Renewable Energy, *Fuels and Chemicals*. San Diego, CA: Ac. Press.
- Klose, W. ve Struke, V. (1993). Comparison of the pyrolysis of different types of biomass and coals, *Fuels Processing Technology*, 36, 283-289.
- Knight, J. A. (1979). Pyrolysis of wood residues with a vertical bed reactor, Progress in biomass conversion, K. V. Sarkanen and D. A. Tillman (Eds.), *Academic Press Inc.*, New York, Vol 1, 87-117.
- Küçüker, A. S. (2009). *Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği Ve Üretim Süreçlerine Etkileri*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Laird, D. A. (2008). The charcoal vision: a win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. *Agronomy Journal*, 100(1), 178-181.
- Lehmann, J., da Silva, Jr., J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W. Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments, *Plant and Soil*, 249, 343–357.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M. (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems— A review. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, 11, 403–427.

- Lehmann, J., Liang, B., Solomon, D., Lerotic, M., Luizão, F., Kinyangi, F., Schäfer, T., Wirick, S., Jacobsen, C. (2005). Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles, *Global Biogeochemical Cycles*, 19, pGB1013
- Lehmann, J., Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management: An Introduction. Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.). *Biochar for environmental management: science and technology*. Earthscan. pp. 1-12.
- Lewis, C. W. (1983). Biological fuels, *Edward Arnold Publishers Ltd.*, London, 59p.
- Li, T., Bai, X., Qi, Y. X., Lun, N., & Bai, Y. J. (2016). Fe₃O₄ nanoparticles decorated on the biochar derived from pomelo pericarp as excellent anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 222, 1562-1568.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J. Neves, E.G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils, *Soil Science Society of Ame. J.*, 70, 1719–1730.
- Liu, N. vd. (2012). A Yolk-Shell Design For Stabilized And Scalable Li Ion Battery Alloy Anodes, *Nano Lett.*, 12, 3315-3321.
- Luna-Lama, F., Rodriguez-Padron, D., Puente-Santiago, R, A., Munoz-Batista, J, M., Caballero, A., Balu, M, A., Romero, A, A., Luque, R., (2019). Non-porous carbonaceous materials derived from coffee waste grounds as highly sustainable anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 207, 411-417.
- Matthew, R. J. (1989). Biomass for energy, *Biomass Handbook*, *Gordan and Breach Science Publisher*, Amsterdam, 97-107.
- Mery, A., Bernard, P., Valero, A., Alper, J., Boime, N. H., Haon, C., Duclairoir, F., Sadki, S. (2019). A polyisoindigo derivative as novel n-type conductive binder inside Si@C nanoparticle electrodes for Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources* , 420, 9–14.
- Nazri, G.A. ve Pistoia, G. (2009). *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science and Business Media, Newyork, pp. 8-11.

- Nitta, N. vd. (2015), Li-ion battery materials: Present and future", *Materials Today*, 18(5), 252–264.
- Noh, M. vd. (2005). Amorphous Carbon-Coated Tin Anode Material for Lithium Secondary Battery, *Chem. Mater.*, 17, 8, 926-1929
- Perry, Robert H., and Don Green. (1985). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., New York: Mc Graw Hill.
- Polat, B.D. ve Keleş, Ö. (2012). Lityum İyon Pil Teknolojisi, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, 162, 42-48.
- Richerson, D. W. (1982). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use In Design*, New York.
- Rios, C. D. M. S., Simone, V., Simonin, L., Martinet, S., & Dupont, C. (2018). Biochars from various biomass types as precursors for hard carbon anodes in sodium-ion batteries. *Biomass and Bioenergy*, 117, 32-37.
- Sarıkulak, N. (2017). *Kirazın Farklı Kurutucularda Kurutulması Ve Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shafizadeh, F. (1982). Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 283-305.
- Soldes, E. J. ve Elder, T. J. (1981). Pyrolysis, Organic chemicals from biomass, I. S. Goldstein (Eds.), *CRC Pres, Inc.*, Florida, 63-101.
- Song, J. vd. (2014). MicroSized Silicon–Carbon Composites Composed Of Carbon-Coated Sub-10 Nm Si Primary Particles As High-Performance Anode Materials For Lithium-Ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2, 1257-1262.
- Şengün, D. (2018). *Extraction Of Phenolic Compounds From Hazelnut Shell Waste*. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Tokur, M. vd. (2016). Closing To Scaling-Up High Reversible Si/rGO Nanocomposite Anodes For Lithium Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 216, 312-319.

- Tuck, J. K. ve Deneen, D. R. (1981). Evaluation of emerging North America pyrolysis technology for the conversion of biomass and solid waste to fuels, Energy from biomass and wastes, D. L. Klass and G. H. Emert (Eds.), *Ann Arbor Science Publishers, Inc.*, Michigan, 207-237.
- Türe, S. (2001). Biyokütle enerjisi, *Temiz Enerji Vakfı*, Ankara, 28s.
- Uysal, M. vd. (2009). Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition, *Materials Letters*, 63, 422-424.
- Walter, A. vd. (2002). *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 30-42.
- Ward, I.M. vd. (2006). Separator-free rechargeable lithium ion cells produced by the extrusion lamination of polymer gel electrolytes, *Journal of Power Sources*, 162, 818-822.
- Weiqlunli, A. vd. (2016). Mechanics-Based Optimization Of Yolk-Shell Carbon-Coated Silicon Nanoparticle As Electrode Materials For High Capacity Lithium Ion Battery, *Composites Communications*, 1, 1-5.
- Winsley, P. (2007). Biochar and Bionenergy Production for Climate Change. *New Zealand Science Review*. 64 (1), 1-10.
- Xiang-Yang, Z. vd. (2013). Silicon@Carbon Hollow Core-Shell Heterostructures Novel Anode Materials For Lithium Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 87, 663-668.
- Yaman S. (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Convers Manag.* 45, 651-71.
- Yang, L.Y. vd. (2015). Dual Yolk-Shell Structure Of Carbon and Silica-Coated Silicon For Highperformance Lithium-Ion Batteries, *Nature Scientific Reports*, 5, 10908.
- Yi, R. vd. (2013). Influence Of Silicon Nanoscale Building Blocks Size And Carbon Coating On The Performance Of Micro-Sized Si-C Composite Li-Ion Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 3, 1507-1515.
- Yu, K., Li, J., Qi, H., & Liang, C. (2018). High-capacity activated carbon anode material for lithium-ion batteries prepared from rice husk by a facile method. *Diamond and Related Materials*, 86, 139-145.

- Yükseler, H. (2007). *Biological And Chemical Sludge Filtration*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zhang, H., Zhang, X., Jin, H., Zong, P., Bai, Y., Lian, K., Xu, H., Ma, F. (2019). A robust hierarchical 3D Si/CNTs composite with void and carbon shell as Li-ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 360, 974–981.
- Zhou, M. vd. (2013). Graphene/Carbon-Coated Si Nanoparticle Hybrids As High-Performance Anode Materials For Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3449-3455.
- Zhu, G., Gu, Y., Wang, Y., Qu, Q., Zheng, H., (2019). Neuron like Si-carbon nanotubes composite as a high-rate anode of lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 928-934.