

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

**BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLMİŞ KARBON TABANLI
ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye ÇİÇEK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ŞUBAT 2025

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLMİŞ KARBON TABANLI
ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye ÇİÇEK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

ŞUBAT 2025

Sümeyye ÇİÇEK tarafından hazırlanan “BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLMİŞ KARBON TABANLI ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması 28.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLMİŞ KARBON TABANLI ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(28/02/2025)

Sümeyye ÇİÇEK







TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, akademik katkı ve desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e ve Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tezde yapılan çalışmaları, TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB)'e maddi ve manevi katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilimsel ve teknik açıdan bana yol gösteren ve önerileriyle katkıda bulunan, anlayışlarını ve desteklerini esirgemeyen Dr. Aslıhan GÜLER, Öğr. Gör. Mustafa Mahmut SİNGİL ve Öğr. Gör. Ayşenur CERYAN'a teşekkürlerimi sunarım. Onların rehberliği ve değerli eleştirileri, bu çalışmanın şekillenmesinde büyük rol oynamıştır. Analizlerimde bana destek olan Öğr. Gör. Özlem GÜLDALI, Öğr. Gör. Erdem KILIÇARSLAN ve Öğr. Gör. Fuat KAYIŞ'a çok teşekkür ederim.

Her koşulda beni destekleyen, hoşgörülerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, maddi ve manevi tüm destekleriyle yanımda olan canım annem ve anneanneme gönülden teşekkür ederim.

Bu süreçte maddi ve manevi desteklerini daima hissettiğim aileme, anlayışları ve sabırları için minnettarım. Özellikle zor zamanlarımda her koşulda yanımda olan ve tüm desteğini hissettiğim sevgili Samet KUŞ'a, çalışmalarımdayken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan Merve YÜKSEL'e, Sümeyye KORHAN'a ve çalışma ortamımda bana destek olan ekip arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, bu çalışmada laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve katkı sağlayan Sakarya Üniversitesi Araştırma-Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM) ile Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü yönetici, akademisyen ve araştırmacılarına teşekkür ederim.

Sümeyye ÇİÇEK



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER.....	xv
TABLO LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Depolama Çeşitleri.....	2
2. İKİNCİL PİLLER.....	5
2.1. Temel Pil Bileşenleri	6
2.2. İkincil (Sekonder) Pil Teknolojisi	7
2.2.1. Pil terminolojisi	8
2.2.2. Şarj-deşarj mekanizmaları	9
2.2.2.1. Elektrokaplama-soyma mekanizması	10
2.2.2.2. İnterkalasyon-deinterkalasyon mekanizması	10
2.2.2.3. Dönüşüm mekanizması	11
2.2.2.4. Alaşımlama mekanizması	12
3. LİTYUM İYON PİLLER	13
3.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	13
3.2. Lityum İyon Pillerde Performans Parametreleri	15
3.3. Anot Malzeme	20
3.3.1. Silisyum anot.....	21
3.4. Katot Malzeme	23
3.4.1. LiMn_2O_4 katot	24
3.5. Elektrolit	26
4. KARBON AEROJELLER	27
4.1. KA'nın Yapısı	28
4.2. KA Üretim Yöntemleri	30
4.2.1. Sol-jel yöntemi	31
4.3. KA Lityum Depolama Modelleri	32
4.4. Biyokütleden Karbon Aerogel Sentezleme	33
5. LiMn_2O_4 KATOT ELEKTROTU	37
5.1. LMO Kristal Yapısı ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	38
5.2. LMO Üretim Yöntemleri	41
5.2.1. Sol-jel yöntemi	42
5.2.2. Katı hal sentez yöntemi.....	43
5.2.3. Mikrodalga sinterleme yöntemi	43
5.2.4. Eriyik emprenye yöntemi.....	44

5.2.5. Hidrotermal yöntem	44
6. SİLİSYUM ANOT ELEKTROTLARI.....	47
6.1. Si'nin Kristal Yapısı ve Elektrokimyasal Özellikleri	48
6.2. Saf Si Üretim Yöntemleri	51
6.2.1. Silika indirgeme yöntemleri	51
6.2.2. Karbotermik indirgeme yöntemi	51
6.2.3. Alüminotermik indirgeme	52
6.2.4. Kalsiyotermik indirgeme	53
6.2.5. Magnezotermik indirgeme.....	54
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
7.1. Malzeme Sentezleme.....	57
7.1.1. Saf LMO sentezi	57
7.1.2. Karbon Aerojel sentezi	58
7.1.3. KA/LMO kompozitlerin üretimi	59
7.1.4. KA/Si kompozitlerin üretimi	59
7.2. Katot Elektrotların Hazırlanması	60
7.3. Anot Elektrotların Hazırlanması	60
7.4. Buton Pil Üretimi	61
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	63
8.1. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)	63
8.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu Analizleri	65
8.3. Elektrokimyasal Testler.....	67
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
9.1. Sonuçlar.....	77
9.2. Öneriler.....	78
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

1B	: Bir boyutlu
2B	: İki boyutlu
3B	: Üç boyutlu
BCC	: Hacim merkezli kübik
BZ	: Brillouin bölgesi
C	: Katalizör
CNT	: Karbon nanotüp
EDLC	: Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörü
ESS	: Enerji depolama sistemleri
EIA	: Enerji Bilgi İdaresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EV	: Elektrikli araçlar
F	: Formaldehit
FCC	: Yüzey merkezli kübik
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu
KA	: Karbon aerojel
LIB	: Lityum-iyon piller
LLNL	: Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarı
LMO	: LiMn_2O_4
M	: Aktif/aktif olmayan metal veya bileşik
M.Ö.	: Milattan Önce
R	: Direnç
RER	: Yenilenebilir enerji kaynakları
SEI	: Katı elektrolit ara fazı
SG	: Akıllı şebeke
UNDP	: Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı
VRES	: Değişken yenilenebilir enerji kaynakları
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

%	: Yüzde
A	: Amper
C	: Coulomb
C_T	: Teorik kapasite [mAh/g]
C_c	: Pile enjekte edilen şarj kapasitesi [mAh]
C_d	: Pilden çekilen şarj kapasitesi [mAh]
C_p	: Pratik kapasite [mAh/g]
C_{rate}	: Şarj ya dadeşarj hızı [Saat ⁻¹]
E	: Enerji [Wh]
E_0	: Standart elektrik potansiyeli [Volt]
E_A	: Anot potansiyeli [Volt]
E_C	: Katot potansiyeli [Volt]
E_{emf}	: Pilin elektromotor kuvvet potansiyeli [Volt]
E_{eq}	: Denge potansiyeli [Volt]
E_{reak}	: Elektrokimyasal potansiyel [Volt]
F	: Faraday sabiti [Coulomb/mol]
G	: Gibbs serbest enerjisi [Joule]
GW	: Gigawatt
I	: Akım [Amper]
IR	: Dahili direnç [Ω]
J	: Joule
L	: Litre
M	: Mol
P	: Güç [Watt]
Q	: Kapasite [Coulomb]
Q_e	: Elektriksel yük [Coulomb]
R_{ct}	: Şarj transfer direnci [Ω]
R_{int}	: İç direnç [Ω]
S	: Siemens
T	: Sıcaklık [$^{\circ}C$]

V	: Voltaj
W	: Watt
W_{max}	: Maksimum elektrik enerjisi [Wh]
W_{rev}	: Denge durumundaki elektrik işi [Joule]
cm	: Santimetre
g	: Gram
h	: Saat
h_B	: Bir pilin tamamen deşarj (veya şarj) olma süresi [Saat]
kg	: Kilogram
m	: Kütle [Gram]
mA	: Miliamper
mV	: Milivolt [Volt]
n_e	: Transfer edilen elektron sayısı
pH	: Potansiyel hidrojeni
q	: Elektriksel yük [Coulomb]
sn	: Saniye
t	: Zaman [Saniye]
°C	: Celcius
Å	: Angström
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi [Joule]
Δt	: Şarj-deşarj süresi [Saat]
Ω	: Ohm
ε_P	: Elektriksel gerçek enerji [Wh]
ε_T	: Elektriksel teorik enerji [Wh]
η	: Kulombik verimlilik, şarj-deşarj verimliliği
θ	: Kırınım açısı [Derece (°)]

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. LMO katot elektrotunun kararsızlığına ve kapasitesinin azalmasına sebep olabilecek zararlı etkiler [54].	40
Tablo 5.2. LMO eldesi için sentezleme yöntemlerinin kıyaslanması [55].	41
Tablo 7.1. KA sentezinde kullanılan malzemeler ve miktarları.	58





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Birincil pillerin şarj mekanizması.	3
Şekil 1.2. İkincil pillerin çalışma mekanizması.	4
Şekil 2.1. Elektrot malzemelerinin gelişimi için periyodik cetvel tasarımı [14].	5
Şekil 3.1. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi [28].	14
Şekil 3.2. Lityum iyonlarının 1B (olivin), 2B (katmanlı) ve 3B (spinel) yapılar aracılığıyla hareket ettiği lityum eklemeli bileşiklerin kristal yapıları [39].	25
Şekil 4.1. Şarj edilebilir pillerde karbon aerojelle ilgili literatürde yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı.	29
Şekil 4.2. Karbon aerojeller için X-ışınları paterni [43].	30
Şekil 4.3. Biyokütle türevli karbon aerojel prekürsörleri [45].	34
Şekil 5.1. Spinel katot elektrotlarının tarihsel gelişimi.	37
Şekil 5.2. LMO'nun [110] kristalografik doğrultu boyunca görüntülenen kristal yapısının gösterimi. Sarı küreler Li'yi, pembe küreler Mn'yi, kırmızı küreler O'yu temsil etmekte ve MnO ₆ oktahedra lar yeşil renk ile gösterilmiştir. Li, 8a pozisyonunda; Mn ise 16d pozisyonunda bulunur. Farklı dizilim yoğunluklarına sahip oldukları için Mn1 ve Mn2 olarak sistemde iki farklı Mn sütunu tanımlanmıştır. Mn1 ve Mn2 sütunları bir elmas konfigürasyonu oluşturmaktadır. Ayrıca m ve n, Mn elmasının kısa ve uzun köşegenlerinin izdüşümdeki mesafelerini temsil etmektedir [53].	38
Şekil 5.3. (a) Spinel yapısındaki LMO'nun deşarj eğrisinin profili, (b) LiO ₄ tetrahedronlarının boşluklarını dolduran kübik spinel yapısı ve Li iyonlarının düzeni, (c) Li iyonlarının, LMO yapısına kıyasla, 16d oktahedronlarını işgal etmeye başladığı tetragonal spinel yapısındaki polihedronlar arasındaki ilişkilerin gösterimi [28].	39
Şekil 6.1. Silisyum elektrotların tarihsel gelişimi [62].	48
Şekil 6.2. Si'nin elmas kristal yapısı [63].	49
Şekil 6.3. Si'nin FCC örgüsünün Brillouin bölgesi [63].	49
Şekil 7.1. LMO sentezleme aşamaları.	57
Şekil 7.2. KA sentezleme aşamaları.	58
Şekil 7.3. KA/LMO sentezleme aşamaları.	59
Şekil 7.4. KA/Si sentezleme aşamaları.	60
Şekil 7.5. CR 2032 buton tipi hücrenin birleştirilmesinin şematik gösterimi.	61
Şekil 8.1. KA tozlarının X-ışınları paterni.	64
Şekil 8.2. Saf LMO tozları ve KA/LMO kompozitinin X-ışınları paterni.	64
Şekil 8.3. Si nano tozları ve KA/Si kompozitinin X-ışınları paterni.	65
Şekil 8.4. Yerli mısır nişastasının (a) 500x ve (b) 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskopu görüntüleri.	65
Şekil 8.5. Karbon aerojel tozlarının sırasıyla 500x (a) ve (d), 1000x (b) ve (e), 2500x (c) ve (f) büyütmede FE-SEM görüntüleri.	66

Şekil 8.6. Saf LMO nano tozlarının (a) 50000x ve (b) 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri.	66
Şekil 8.7. KA/LMO kompozitinin (a) 10000x ve (b) 100000x büyütmede FE-SEM görüntüleri.	67
Şekil 8.8. KA/Si kompozitinin (a) 50000x ve (b) 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri.	67
Şekil 8.9. Sentezlenen (a) LMO ve (b) KA/LMO katot elektrotlarının farklı çevrimlerdeki çevrimsel voltametri sonuçları.	68
Şekil 8.10. KA/Si katot elektrotlarının farklı çevrimlerdeki çevrimsel voltametri sonuçları.	68
Şekil 8.11. Saf LMO ve saf LMO nano tozları ile sentezlenen KA/LMO kompozitinin (a) çevrim öncesi (b) çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.	69
Şekil 8.12. KA/Si kompozitinin (a) çevrim öncesi (b) çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.	70
Şekil 8.13. (a) Saf LMO ve (b) KA/LMO katot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.	71
Şekil 8.14. KA/Si anot elektrotunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.	72
Şekil 8.15. Saf LMO ve KA/LMO katot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri.	73
Şekil 8.16. KA/Si kompozit anot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri.	74

BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLMİŞ KARBON TABANLI ELEKTROTTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Neredeyse 30 yıl önce dünyanın ilk lityum iyon pili Sony Energetic firması tarafından ticarileştirilmesiyle birlikte yüksek performanslı şarj edilebilir pillere yönelik kesintisiz talep, bu teknolojinin akademik ve ticari ilerlemesine yol açmıştır. Günümüzde ise şarj edilebilir piller, dizüstü bilgisayarlardan otomobillere kadar ve hatta şehirlerin elektrik tedarikine kadar pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerin nispeten düşük maliyeti, toksik olmaması, uzun kullanım ömürleri ve yüksek enerji yoğunlukları bu pilleri çekici hale getirmektedir. Lityum iyon pillerdeki gereksinimleri karşılamak için birçok araştırma grubu LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 gibi birçok olası katot malzemesini kapsamlı ve yoğun bir şekilde araştırmıştır. Bu katot malzemeleri arasında LiMn_2O_4 (LMO), düşük maliyeti, bol bulunurluğu, çevre dostu olması ve düşük güvenlik tehlikesi avantajları nedeniyle umut verici katot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. LMO 148 mAh/g'lık kapasitesinin yanı sıra, Fd-3m uzay gruplu yüz merkezli kübik spinel yapısı, iyon taşınmasını kolaylaştıran ve güç kapasitesini özellikle yüksek oranda iyileştirebilen üç boyutlu (3B) yapısı nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Ayrıca LMO (yaklaşık 4,0 V), LiCoO_2 'den (yaklaşık 3,6 V) daha yüksek nominal voltaj, yüksek termal kararlılık ve kolay uygulanabilirlik gibi özelliklere de sahiptir. Fakat LMO, kübik spinel fazdan tetragonal spinel faza geçerek 1V'luk düşüşe neden olan Jahn-Teller distorsiyonuna (özellikle 55°C üzerinde), manganezin (Mn) elektrolite çözünmesi ve elektrokimyasal süreç sırasında elektrot yüzeyin de oluşan mikro çatlaklar gibi döngü davranışını ve elektriksel iletkenliği ($10^{-6}/\text{cm}$) düşüren dezavantajlara sahiptir. Çeşitli morfolojilerin sentezi, katkılama ve kaplama dahil olmak üzere bu sorunları ele almak için çeşitli stratejiler literatürde önerilmiştir. Bunların arasında kaplama, LMO'nun söz konusu problemlerini çözmek için kullanılan en kolay yöntemlerden biridir. Özellikle karbon kaplama, kaplama boyunca sürekli bir elektron yolu sağlayarak parçacıkların elektriksel olarak iletken kalmasını sağladığı için en dikkat çeken yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Ayrıca, LMO üzerine karbon veya karbon benzeri malzemelerin kaplanmasıyla LMO parçacıklarının elektrokimyasal özellikleri oldukça gelişmiştir. Yine son zamanlarda yapılan çalışmalarda, bal peteği yapısındaki karbonun türevi olan grafen, iki boyutlu yapıları nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Bu benzersiz nanoyapı gelişmiş elektronik iletkenlik, geniş yüzey alanı ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) ve iyi mekanik esnekliğe sahiptir. Literatürde yapılan bir çalışmada, LiMn_2O_4 /Grafen hibrit kompozit elektrodun 200 çevrim sonrası bile çok az kapasite kaybı olduğunu gözlemlemiştir.

Silisyumun elektrokimyasal kullanımları, 1950'lerden itibaren çeşitli keşiflerle şekillenmiş ve özellikle gözenekli silisyum (P-Si) üretimiyle hız kazanmıştır. 1956'da elektrokimyasal şekillendirme üzerine yapılan çalışmalar, 1990'da ise oda sıcaklığında görünür fotoluminesans sergileyen gözenekli silisyum keşfiyle birlikte sensör, lazer, biyomedikal uygulamalar ve optoelektronik alanlarında önemli araştırmaların önünü

açmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen silisyum nanoparçacıkları, ilaç taşınımından fotovoltaik sistemlerin verimliliğini artırmaya kadar pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Gözenekli ve farklı yüzey özelliklerine sahip silisyum yapıları, biyomedikal izleme ve güneş yakıtı üretimi gibi uygulamalarda yeni olanaklar sunmuştur. 2000'li yıllarda, eritilmiş tuz ortamlarında silisyumun elektrokimyasal indirgenmesi yöntemi geliştirilmiş, böylece yüksek saflıkta silisyum üretiminde çevre dostu ve güvenli bir yaklaşım sağlanmıştır. Aynı zamanda elektrokimyasal olarak doplanmış silisyum ve P-N eklem teknolojileri, güneş pilleri ile yarı iletken cihaz üretiminde maliyetleri düşürüp enerji verimliliğini artırma potansiyeli göstermiştir. Günümüzde özellikle lityum-iyon piller için silisyum elektrotlar üzerine yoğunlaşan çalışmalar, hacim değişimlerini dengeleyen, kendini onarabilen ve yüksek performans sunan malzemelerin geliştirilmesini hedeflemektedir. Grafen kaplama, silisyum-karbon nanokompozitler ve gözenekli tasarımlar gibi stratejilerle, bataryaların döngü ömrünü artırmak ve kapasite kayıplarını en aza indirmek amaçlanmaktadır. Silisyum anot malzemesi doğada bol bulunabilir ve çevre dostu özelliğe sahip olmasının dışında, grafit ile kıyaslandığında 10 kat yüksek kapasitesi (yaklaşık 4200 mAh/g, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) ve uygun elektrokimyasal potansiyeli (Li^+/Li 'ye göre yaklaşık 0,4 V) nedeniyle yüksek enerjili lityum iyon piller için en umut verici anot malzemelerinden biri olarak görülmektedir. Silisyum malzeme, grafit gibi katmanlı bir yapıya sahip değildir. Genellikle yüzey merkezli kübik örgüde elmas kristal yapısında kristalleşmekte ve lityum ile alaşımlama yaparak lityumu depolamaktadır. İlk deşarj sırasında, lityum iyonları, yüzey hacmi değişimi (genleşmesi) ile birlikte bir Li-Si alaşımı oluşturmak için silisyum yüzeyine difüze olmaktadır. Çeşitli Li-Si kimyasal fazları arasında, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ en yüksek teorik pil kapasitesine (4200 mAh/g) ve en yüksek hacim genleşmesine (yaklaşık %420) sahiptir.

Günümüzde lityum iyon pil uygulamalarında diğer çekici malzemelerden biri karbon aerogeldir. Diğer aerogel malzemeleriyle karşılaştırıldığında, karbon aerogellerin ultra düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği, termal ve kimyasal dayanıklılık, iyi mekanik özellikler gibi birçok ilginç özelliği vardır. Karbon aerogeller (KA), kullanılan karbon prekürsörlerinin çeşidi açısından fenolik reçineden türetilmiş karbon aerogeller, diğer karbon allotroplarından (karbon nanotüp ve grafen) türetilmiş aerogeller ve biyokütleden türetilmiş karbon aerogeller olmak üzere üç kategoride sınıflandırılabilir. Yüksek özgül yüzey alanı, ayarlanabilir gözenekliliği, büyük gözenek hacmi, yüksek elektrik iletkenliği ve hidrofobikliği nedeniyle üç boyutlu hiyerarşik ağa sahip olan karbon aerogellerin Lityum iyon piller için ideal malzemeler olduğu düşünülmektedir.

Yüksek lisans tezinde mısır nişastası biyokütlesinden sol-jel yöntemi ile sentezlenen karbon aerogelin ultra düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği, termal ve kimyasal dayanıklılık gibi özelliklerinden faydalanılmak istenmesinin bir sonucu olarak karbon aerogel/ LiMn_2O_4 kompozit katot ve karbon aerogel/Si kompozit anot elektrotları üretilmiştir. Karbon aerogelin, LMO katotlarda meydana gelen Mn çözünmesini engellemesi ve silisyum anotlarda hacim değişikliklerine karşı tampon görevi görerek elektrot stabilitesini artırması, elektrotların elektriksel iletkenliğinin, çevrim ömürlerinin ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Saf LMO ve silisyum nano tozları nişasta biyokütlesinden elde edilen karbon aerogel ile kompozit elektrotlar oluşturulmuştur. Bu özgün yaklaşımla doğada bol bulunabilir, düşük maliyetli prekürsöre sahip karbon aerogel ile hem çevre dostu hemde uzun çevrim ömürlü LMO katot ve Si anot elektrotlarının elde edilmesi hedeflenmektedir. Mısır nişastası biyokütlesinden sentezlenen karbon aerogel ve sentezlenen karbon

aerajelden geliştirilen KA/LMO ve KA/Si kompozit elektrot malzemelerinin morfolojik, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal testler sonrasında elde edilen sonularla karbon aerajelin Si anot ve LMO katot üzerindeki özellikleri incelenerek Si anot ve LMO katot lityum iyon pil elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerine katkıda bulunduğu ispatlanmıştır.





SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED ELECTRODES DERIVED FROM BIOMASS

SUMMARY

Nearly 30 years ago, following the commercialization of the world's first lithium-ion battery by Sony Energetic, the persistent demand for high-performance rechargeable batteries led to continuous academic and commercial developments in this technology. Today, rechargeable batteries are used widely in numerous applications, ranging from laptops to automobiles and even to the power supply of entire cities. Lithium-ion batteries are particularly attractive due to their relatively low cost, non-toxicity, long service life, and high energy density. To meet the requirements of lithium-ion batteries, many research groups have extensively investigated potential cathode materials such as LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , and LiFePO_4 . Among these, LiMn_2O_4 (LMO) stands out as a promising cathode material owing to its low cost, abundant availability, environmental friendliness, and low safety risk. In addition to its capacity of 148 mAh/g, LMO attracts significant attention because its face-centered cubic spinel structure in the Fd-3m space group allows three-dimensional (3D) ion transport, thereby greatly enhancing power capacity. LMO (approximately 4.0 V) also offers advantages such as higher nominal voltage compared to LiCoO_2 (approximately 3.6 V), high thermal stability, and ease of implementation.

However, LMO has several disadvantages, including the Jahn-Teller distortion (particularly above 55°C), which leads to a transition from the cubic spinel phase to the tetragonal spinel phase and causes a 1 V drop. Additionally, the dissolution of manganese (Mn) into the electrolyte and the micro-cracks that form on the electrode surface during electrochemical cycling adversely affect cycling behavior and reduce electrical conductivity ($10^{-6}/\text{cm}$). Various strategies such as synthesizing different morphologies, doping, and coating have been proposed in the literature to address these issues. Among these, coating is one of the simplest methods for mitigating the aforementioned problems of LMO. Carbon coating, in particular, has garnered significant attention because it provides a continuous electronic pathway throughout the coated layer, ensuring that particles remain electrically conductive. Moreover, coating LMO with carbon or carbon-like materials greatly enhances its electrochemical properties. Recent studies have also highlighted the importance of graphene (a honeycomb structure derivative of carbon) due to its two-dimensional architecture, which provides exceptional electronic conductivity, a large surface area (2600 m^2/g), and good mechanical flexibility. One study reported that a LiMn_2O_4 /Graphene hybrid composite electrode exhibits very little capacity loss even after 200 cycles.

The electrochemical applications of silicon have evolved through various discoveries since the 1950s, especially gaining momentum with the production of porous silicon (P-Si). Early studies on electrochemical shaping in 1956 and the subsequent 1990 discovery of porous silicon exhibiting visible photoluminescence at room temperature opened up significant research avenues in sensors, lasers, biomedical applications, and

optoelectronics. Silicon nanoparticles produced via electrochemical methods have been widely used in areas ranging from drug delivery to improving the efficiency of photovoltaic systems. Porous silicon structures with different surface properties have enabled new possibilities in biomedical imaging and solar fuel production. In the 2000s, the electrochemical reduction of silicon in molten salt environments was developed, offering an eco-friendly and safe approach for producing high-purity silicon. Meanwhile, the electrochemical doping of silicon and the fabrication of P–N junctions have shown promise for reducing costs and improving energy efficiency in solar cells and semiconductor devices.

Current research on silicon electrodes for lithium-ion batteries focuses on developing materials that can compensate for volume changes, self-heal, and deliver high performance. Strategies such as graphene coating, silicon–carbon nanocomposites, and porous designs seek to enhance the cycle life and minimize capacity losses. Silicon is considered one of the most promising anode materials for high-energy lithium-ion batteries due to its abundance in nature, eco-friendliness, approximately 10 times higher capacity (around 4200 mAh/g for $\text{Li}_{14.4}\text{Si}$) compared to graphite, and a reasonably low electrochemical potential (~ 0.4 V vs. Li^+/Li). Unlike graphite, silicon does not have a layered structure; it generally crystallizes in a diamond-like structure with a face-centered cubic lattice and stores lithium by forming an alloy with lithium. During the initial discharge, lithium ions diffuse into the silicon surface to form a Li–Si alloy, which involves significant volumetric expansion. Among various Li–Si phases, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ offers the highest theoretical capacity (4200 mAh/g) and the greatest volume expansion ($\sim 420\%$).

Another attractive material for lithium-ion battery applications today is carbon aerogel. Compared with other aerogel materials, carbon aerogels possess many remarkable properties, including ultra-low density, large surface area, high electrical conductivity, thermal and chemical durability, and good mechanical characteristics. Carbon aerogels (CA) can be categorized into three groups, depending on the carbon precursor: phenolic resin-derived carbon aerogels, aerogels derived from other carbon allotropes (carbon nanotube and graphene), and biomass-derived carbon aerogels. Carbon aerogels with a three-dimensional hierarchical network are considered ideal for lithium-ion batteries because of their high specific surface area, tunable porosity, large pore volume, high electrical conductivity, and hydrophobic nature.

In the master's thesis, carbon aerogels synthesized from corn starch biomass via the sol-gel method were utilized to produce carbon aerogel/ LiMn_2O_4 (CA/LMO) composite cathodes and carbon aerogel/silicon (CA/Si) composite anodes. These carbon aerogels exhibit unique properties, such as ultra-low density, large surface area, high electrical conductivity, and exceptional thermal and chemical stability. The goal of utilizing these properties was to improve the performance and stability of the electrodes. Specifically, the carbon aerogel aims to suppress Mn dissolution in LMO cathodes and act as a buffer against volume changes in silicon anodes, thereby enhancing electrode stability, electrical conductivity, cycle life, and electrochemical properties. Composite electrodes were fabricated by combining pure LMO and silicon nanopowders with the carbon aerogels derived from corn starch biomass. This novel approach seeks to leverage a low-cost, environmentally friendly precursor to create sustainable, long-cycle-life LMO cathodes and Si anodes. The morphological, chemical, and electrochemical properties of the carbon aerogels synthesized from corn starch biomass and the resulting CA/LMO and CA/Si composite electrode materials were thoroughly analyzed. Electrochemical tests demonstrated that the carbon

aerogels significantly improved the performance of both the Si anodes and LMO cathodes. The results confirmed that the carbon aerogels contributed positively to the electrochemical properties of the Si anodes and LMO cathodes, enhancing their stability and suitability for lithium-ion battery electrodes.





1. GİRİŞ

Enerji tüketiminin artması, küresel ölçekte enerji ihtiyacının karşılandığı fosil kaynakların tükenebilirliği ve Karbon Dioksit gazı emisyonu gibi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarının avantajlı olması, karşılaşılan koşullara bir çözüm yolu olarak elektrik enerjisi depolama sistemlerini (ESS) daha önemli bir konuma getirmiştir. Geliştirilen ESS'lerin verimi şebekeyi dengeli beslemesi ile ölçülebilir [1], [2]. Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP) verilerine göre 2017 yılı itibari ile elektrik enerjisinin %17,5'i yenilenebilir kaynaklardan üretilmiştir [3]. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynakları (RER) tabanlı üretimin kesintili yapısı, verimli, güvenilir, dinamik ve dağıtılmış enerji depolama teknolojilerine olan talebi artırmaktadır [1], [2]. Ekonomik büyüme, nüfus artışı, kentleşme artan enerji talebine yol açmaktadır. Hibrit elektrikli araçların elektrifikasyonu, fosil yakıtlara bağımlılığı ve sera gazı emisyonunu büyük ölçüde azaltmaktadır. Elektrikli araçlar (EV) ekonomik ve çevresel olmaları sebebi ile ulaşım sektörünü büyük oranda etkilemektedir. Ulaşımında elektrifikasyon, akıllı şebeke (SG) içerisinde EV depolama bataryaları için yenilenebilir enerji kaynakları tabanlı üretime uyum sağlamak konusunda gelecek vaad etmektedir. Yenilenebilir enerjinin kesintili yapısı, sürdürülebilir güç kaynaklarına ulaşılabilirliği sağlamak için verimli ve esnek depolama teknolojilerine ihtiyaç duymaktadır. ABD'nin Enerji Bilgi İdaresi'nin (EIA) yaptığı incelemede, 2023 yılında enerji sektöründe batarya kullanım hacmi 2400 gigawat-saat (GWh) ile 2020 yılından itibaren dört kat artış göstermiştir ve son beş yılda 2000 GWh'den fazla lityum-iyon batarya hacmi eklenerek 40 milyondan fazla elektrikli araç ve binlerce batarya depolama projesi çalışmaktadır. EV'ler enerji sektöründeki batarya kullanımının %90'ını oluşturmaktadır. Batarya depolamanın güç sistemlerinde kısa süreli enerji aktarımı sağlama, şebeke sıkışıklığını hafifletme ve elektrik erişimini genişletme gibi birçok kullanımı vardır [1], [4]. Son yıllarda değişken yenilenebilir enerji kaynakları (VRES), dünya genelinde izole edilmiş ve merkezi/ulusal enerji şebekelerine güç sağlamak amacıyla maliyet açısından rekabetçi ve çevre dostu bir alternatif haline gelmiştir [5]. Taşıma ve sabit depolama alanlarına yönelik performans ihtiyaçları oldukça farklı olabilmektedir. İlk olarak enerji

yoğunluğu kritik öneme sahiptir. Bunun yanı sıra düşük maliyet ve ölçeklenebilirlikte önemlidir [1]. Araştırmalar, enerji depolama sistemleri ve alternatif enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır.

1.1. Enerji Depolama Çeşitleri

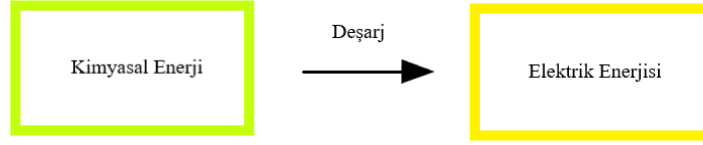
Enerji üretimi ve tüketimini dengelemek amacıyla kullanılan kurulu sistemler; güneş, rüzgar, gelgit ve dalga enerjisi gibi kesintili yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaktadırlar. Yenilenebilir enerji kaynakları ile oluşturulan mevcut rüzgar ve güneş tabanlı rüzgar türbinleri ve fotovoltaik hücreler sürdürülebilir ve çevre dostu enerji üretirken kesintili yapıları temel enerji taşıyıcısı olmalarını kısıtlamaktadır. Enerji depolama sistemleri, RER'lerden elde edilen kesintili elektrik enerjisini depolayarak enerjinin kullanımı sırasında oluşan bu kesintili yapı sorununu telafi etme kabiliyetine sahiptir [6], [7]. Enerji depolama sistemleri, elektrikli cihazların kesintisiz, dengeli, güvenilir ve yüksek kaliteli bir şekilde çalışmasını sağlamak (sabit voltaj ve frekansın korunumu) için kritik bir öneme sahiptir. Arz ve talep dengesi için enerji depolama bir gerekliliktir. 2030 yılına kadar enerji depolamaya sistemlerine duyulan ihtiyacın günümüz değerinin üç katı olması beklenmektedir [8]. Günümüzde karbondioksit üretiminin azaltılmasının küresel ısınmayı büyük ölçüde etkileyeceği öngörülmektedir. Bu nedenle, birçok şirket enerji ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji sistemlerinden yararlanmakta ve karbon ayak izlerini hesaplama gibi çalışmalara önem verilmektedir [9].

Piller, enerjiyi depolayabilme ve dönüştürebilme yetenekleri sayesinde yeni nesil teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Temelinde kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren piller, yapılarındaki elektrokimyasal reaksiyonlar sayesinde elektrik üretimi ve depolamanmasını sağlamaktadır. Şarj edilebilme yeteneklerine göre sınıflandırıldıklarında ise piller iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu ayrım, pillerin kullanım alanlarına ve yeniden şarj edilebilme özelliklerine göre belirlenmektedir. Bunlar;

1. Birincil (primer) piller
2. İkincil (seconder) piller

Birincil piller sadece bir kez kullanılabilen ve kullanımı sonrasında içerisindeki enerjiyi tamamen kaybederek atılan pillerdir. İkincil piller ise içerisindeki enerji tükendikten sonra yeniden enerji kazanabilen, tekrar şarj edilebilen pillerdir. Bu

sayede pil içerisindeki kimyasal yapı ve pil bütünlüğü bozulana kadar tekrar kullanılabilir.



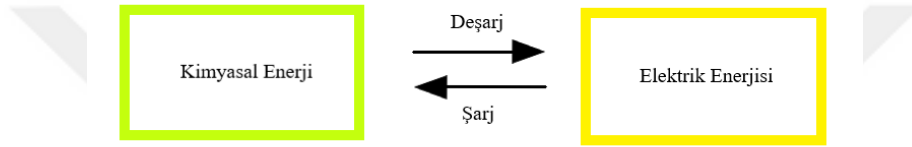
Şekil 1.1. Birincil pillerin şarj mekanizması.

Elektrokimyasal enerji depolama üzerine yapılan ilk çalışmalar, M.Ö. 250 yılına dayanmakta olup, organik asidik bir çözeltide demir ve bakır elektrotların batırılmasıyla başlamıştır. Luigi Galvani'nin 18. yüzyılda kurbağaların kas sistemindeki elektriksel uyarıları araştırması, piller konusundaki bilimsel araştırmalara öncü olmuştur. Alessandro Volta'nın demir ve bakır metallerini kullanarak gerçekleştirdiği akım akışı deneyleri, elektriğin temelde kimyaya dayandığını ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda ortaya çıktığı, üretildiği kanısına varılmasını sağlamıştır. 1840'larda Michael Faraday, Volta'nın çalışmalarını öncü alarak elektrokimyasal ve elektriksel potansiyel arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. 1859'da Gaston Planté'nin kauçuk şeritlerle ayrılmış, sarmal şekilde sarılmış iki kurşun tabakasını sülfürik asit çözeltisine daldırarak oluşturduğu kurşun-asit hücresiyle pillerin gelişim süreci devam etmiştir. Planté, kurşun ve kurşun dioksit elektrotlar arasına potansiyel fark uygulayarak, ilk kez bir hücreyi şarj etmiş ve 2,7 V'luk açık devre potansiyeli elde etmiştir. 1866 yılında George Leclanché, katot olarak bir grafit plaka üzerine karbon-mangan dioksit karışımı, anot olarak çinko ve elektrolit olarak amonyum klorür çözeltisi kullandığı bir çinko-karbon "ıslak hücre" geliştirmiştir [10].

Günümüzde kullanılmakta olan nikel-kadmiyum, nikel-demir alkalın şarj edilebilir ticari pilleri 1899 yılında Waldemar Jungner tarafından geliştirilmiştir. Alkali çözeltilerin elektrolit olarak tercih edilme sebebi, diğer pil bileşenleri ile temas ettirildiğinde istenmeyen reaksiyonlara eğiliminin az olması elektrot ve hücre malzemesi seçiminde birçok seçenek sunmaktadır.

1913'te Gilbert Lewis'in lityumun elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini çalışmalarıyla desteklemesi üzerine ilk lityum metal birincil pil hücreleri geliştirilmiştir. NASA ve ABD Enerji Bakanlığı tarafından 1970'lerin başında, ilk lityum-metal şarj edilemeyen hücreler geliştirilmiştir. 1970'lerin sonlarına doğru şarj

edilebilen ve ticari olarak kullanılabilcek lityum iyon hücrelerine giden yolun temelleri atılmaya başlanmıştır. John Goodenough'un 1980'de lityum katot malzemesi geliştirmesi lityum pillerin ticarileşmesine öncülük etmiştir. 1991'de ilk lityum iyon batarya Japon Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olup yüksek performanslı şarj edilebilir pillere yönelik kesintisiz talep bu teknolojinin akademik ve ticari olarak ilerlemesine yol açmıştır [11]. Günümüzde ise şarj edilebilir piller laptoplardan otomobillere ve hatta şehirlerin elektrik tedarigine kadar pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerin nispeten düşük maliyeti, toksik olmaması, uzun kullanım ömürleri, yüksek enerji yoğunlukları ve yeniden şarj edilebilir olmaları bu pilleri çekici hale getirmektedir [12].

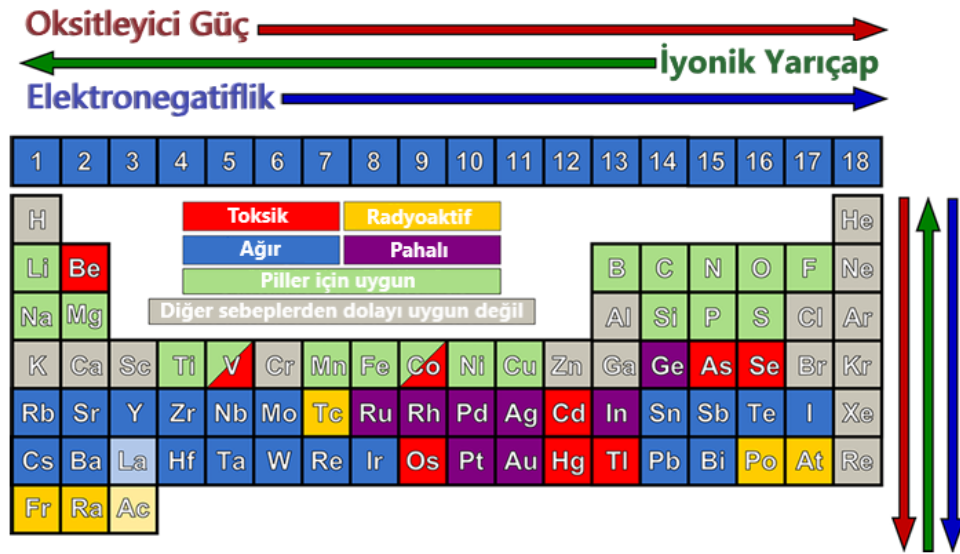


Şekil 1.2. İkincil pillerin çalışma mekanizması.

2. İKİNCİL PİLLER

Pil, yapısında yer alan aktif malzemelerdeki kimyasal enerjiyi elektrokimyasal olarak oksidasyon azaltma (redoks) reaksiyonu ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme kabiliyetine sahip cihazlardır. İkincil piller, şarj edilebilir pillerdir. Şarj edilebilir bir sistemde, pil işlemin tersine çevrilmesiyle şarj edilir. Paslanma ve yanma reaksiyonu gibi elektrokimyasal olmayan redoks reaksiyonlarında elektron transferi doğrudan meydana gelir ve enerji sadece ısı şeklinde açığa çıkar [13].

Pil terimi, genellikle bir elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılan elektrokimyasal birimin tanımlanmasında yaygın şekilde kullanılsa da, bu bağlamda bahsedilen temel birim aslında hücredir. Bu yapının bileşenleri arasında elektrotlar, ayırıcılar, elektrolit, kap ve terminaller bulunmaktadır. Bu bileşenlerin her biri, hücrenin verimli ve güvenli bir şekilde çalışabilmesi için belirli işlevleri yerine getirmektedir. Yeni tasarlanacak olan pillerde elektrot malzemelerinin belirlenmesine referans olabilecek periyodik cetvel tasarımı Şekil 2.1’de verilmiştir. Renkli kareler, yüksek maliyetleri, düşük bulunabilirlikleri, toksisiteleri veya radyoaktiviteleri nedeniyle hariç tutulmuştur. Bu, yeni malzemelerin tasarımı için mevcut olan elementleri bir nebze kısıtlar, ancak sentetik yöntemlere rehberlik etmede faydalı olabilirler [14].



Şekil 2.1. Elektrot malzemelerinin gelişimi için periyodik cetvel tasarımı [14].

2.1. Temel Pil Bileşenleri

Pil bileşenleri temel olarak anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), akım toplayıcı, ayırıcı (seperatör) ve elektrolitten oluşmaktadır.

Anot; negatif elektrot, elektronları dış devreye vermekte ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında oksitlenmektedir. Oksitlenebilirliği yüksek olan iletken metal malzemeler anodik malzeme olarak tercih edilmektedir. Lityum iyon pillerde genel olarak karbonlu malzemeler anot üretmek için kullanılmaktadır. Karbonlu malzemeler dışında lityum elementi ile alaşım yapabilen metaller de anot malzemesi için umut verici olmaktadır. Lityuma karşı reaktif olan Mg, Al, Si, Zn, Ga, As, Cd, In, Sn, Sb, Ag, Pt, Au, Pb, Bi gibi birçok element bulunmaktadır [15].

Katot; pozitif elektrot, elektronları dış devreden almakta ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında indirgenmektedir. Katot malzemeleri, geniş bileşim aralıklarında kararlı kristal bir yapıda olmalıdır. Bunun sebebi, şarj çevrimsü sırasında oksidasyon reaksiyonunun bileşim değişiklikleri ve buna bağlı olarak istenmeyen faz dönüşümlerine yol açabilmesidir [16].

Akım toplayıcı, elektriksel iletkenliği iyileştirmek için elektrotun yüzeyine sarıldığı/yapıştırıldığı metal levhadır.

Ayırıcı; seperatör, elektrotlar arası iyonik iletimi sağlamak üzere elektrolit geçişine izin veren, gözenekli membran yapısında bir polimer malzemedir. Pil içerisinde pozitif ve negatif elektrotların birbiri ile temas ederek pilin kısa devre olmasını engellemektedir. Seperatörler, elektronik olarak yalıtkan, minimum elektrolit direncine sahip ve homojen kalınlıkta olmalıdır ve seperatörlerin elektrolit tarafından kolay bir şekilde yüzeyi ıslanabilmelidir [17].

Elektrolit, anot ve katot arasındaki iyon geçişine uygun ortam sağlayan ve elektrik akımının devreyi tamamlaması için gerekli olan iyonik iletken bir ortamdır. Elektrolit, iyonik iletkenlik kazandırmak amacıyla çözünmüş tuzlar, asitler ve bazlara sahip diğer çözücüler gibi sıvıdır. Elektrolitin iyi iyonik iletkenliğe sahip olması gerekirken kısa devre olmasına sebep olmamak adına elektronik olarak yalıtkan olması, pil içerisinde bulunan anot ve katot ile reaksiyona girmemesi ve düşük maliyete sahip olması gerekmektedir [15].

2.2. İkincil (Sekonder) Pil Teknolojisi

Bir pilin elektrokimyasal özelliklerinin açıklanması için bazı tanımlamalar yapılmaktadır.

Kapasite (Q): Pilin kapasitesi, depoladığı ve transfer edebildiği toplam elektrik yükünün bir göstergesidir ve genellikle Coulomb (C) veya Amper saat (Ah) birimleriyle ifade edilir. Bu kavram, Faraday yasası temel alınarak hesaplanır ve pilde gerçekleşen iyonik ve elektronik yük transferi süreçlerinin nicel bir ölçüsünü sunar. Kapasite, pilin enerji depolama kapasitesinin temel bir ölçütüdür ve elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak belirlenir.

$$Q = I \cdot t = x \cdot n \cdot F \quad (2.1)$$

I: Akım, t: Zaman, x: Mol sayısı, n_e: Transfer edilen elektron sayısı, F: Faraday sabiti (96 485 C/mol)

Yapıdaki aktif malzemenin kütlesi başına elde edilen enerji miktarı, spesifik enerji (Wh/kg) olarak tanımlanmaktadır. Spesifik kapasite hesabı için aşağıdaki denklem kullanılmaktadır.

$$Q = \frac{I \cdot \Delta t}{3.6m} \quad (2.2)$$

I (mA): Şarj-deşarj akımı, Δt: Şarj-deşarj süresi, m (g): Aktif malzeme kütlesini ifade etmektedir.

Enerji (E): Elektriksel olarak enerji, bir yükün bir elektrik alanı boyunca hareket ettirilmesiyle ortaya çıkan enerji türüdür ve bu hareket sırasında harcanan enerji, potansiyel fark ve yük miktarına bağlıdır [18].

$$E = Q \cdot V \quad (2.3)$$

Q: Kapasite, V: Hücre Voltajı

Enerji Joule (J) birimi ile ifade edilirken pillerin kapasitesi ise Watt saat (Wh) birimiyle ifade edilmektedir.

Güç (P): Elektriksel olarak güç, bir elektrik devresinde birim zamanda harcanan enerji miktarını ifade etmektedir [19].

$$P = I \cdot V = Q_e \cdot \frac{V}{t} = E \cdot t \quad (2.4)$$

P: Güç, I: Pilden çekilen akım, V: Voltaj, Q_e: Elektriksel yük, E: Enerji

Spesifik güç (W/kg) veya güç yoğunluğu (W/L) şeklinde gösterilir.

2.2.1. Pil terminolojisi

İyon piller için geçerli olan temel kavramlardan bazıları şunlardır:

1. Şarj: Şarj edilebilir bir pil veya depolama hücresinin şarjı sırasında, akım akışı tersine çevrilir. Bu durumda, pozitif elektrot anot ve negatif elektrot katot olur. Şarj sırasında, elektronlar dış devreden negatif elektrot (katot) üzerinden hücreye girer ve burada indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Anot ise şarj esnasında pozitif elektrot olur ve burada oksidasyon gerçekleşir. Yani, şarj sürecinde akımın tersi yönde, elektronlar anot üzerinden dış devreye çıkarak katotta indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirir.
2. Deşarj: Şarj edilebilir bir pil veya depolama hücresinin enerji sağladığı süreçtir. Bu sırada, kimyasal enerji elektriksel enerjiye dönüşür. Deşarj sırasında, anot negatif elektrot olur ve burada oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Elektronlar anottan çıkar ve dış devreye akar. Katot ise pozitif elektrot olur ve burada indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Elektronlar dış devreden gelir ve katotta toplanarak indirgenme reaksiyonunu başlatır. Böylece, pil enerjisini dış devreye verir ve elektriksel enerji sağlanmış olur [15].
3. Teorik voltaj: Bir elektriksel sistemde, iki nokta arasındaki potansiyel farkın ideal koşullarda, kayıplar ve dış etkenler dikkate alınmadan hesaplanan değeridir. Bu değer, sistemin maksimum potansiyel enerji farkını temsil eder ve hücrenin standart potansiyeli, hücrede bulunan aktif malzemelere göre belirlenmektedir. Serbest enerji verileri ya da deneysel olarak elde edilebilir.
4. Teorik kapasite: Bir elektriksel sistemde teorik kapasite, elektrokimyasal reaksiyonda yer alan toplam elektrik miktarı olarak ifade edilmektedir ve sistemdeki aktif malzeme miktarı ile belirlenir. Bir bataryanın amper saat

kapasitesi elde edilen elektrik miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Teorik olarak 1 gram eşdeğer malzeme ağırlığı 96,487 C veya 26,8 Ah sağlayacaktır.

5. Kesme voltajı: Bir pilin boş olarak kabul edildiği voltaj türünü ifade etmektedir.
6. Çevrim ömrü: Çevrim ömrü, bir pilin belirli performans kriterlerini karşılamadan önce tamamlayabileceği şarj-deşarj döngülerinin sayısıdır. Bir pil için gerçekleşen bir çevrim, bir şarj ve birdeşarj sürecinin toplamından oluşmaktadır.
7. Spesifik enerji: Spesifik enerji, birim kütle başına düşen nominal pil enerjisi olarak tanımlanır ve aynı zamanda gravimetrik enerji yoğunluğu olarak da bilinir. Bu değer, bir pilin belirli bir toplam enerjiye ulaşabilmesi için gerekli olan ağırlığı belirtirken, aynı zamanda farklı kullanım koşullarında ne kadar enerji tüketildiğine dair bilgi verir.
8. Enerji yoğunluğu: Enerji yoğunluğu, hacimsel enerji yoğunluğu olarak da adlandırılır ve birim hacim başına düşen nominal pil enerjisini ifade eder. Bu değer, farklı uygulamaların enerji gereksinimleriyle birlikte, belirli bir toplam enerjiye ulaşmak için gerekli pil boyutunu belirlemeye yardımcı bir unsurdur.
9. Özgül güç: Deşarj akım hızı ile pilin geriliminin çarpımı ile bulunur.
10. Dahili direnç (IR): Dahili direnç, pil içerisinde bulunan dirençtir. Şarj vedeşarj süreçlerinde dahili direnç genellikle farklılık gösterir ve pilin şarj seviyesine bağlı olarak değişir. İç direnç arttıkça, pilin verimliliği de azalır. Bir pil veya hücredeşarj sırasında, gerilim değeri teorik değerin altına düşer. Bu fark, dahili direnç kaybı olarak adlandırılır ve aktif malzemelerin direnci ile polarizasyon etkilerinden kaynaklanır [20].

2.2.2. Şarj-deşarj mekanizmaları

Bir iyon pilinin çalışma mekanizması, iyonların iki elektrot arasında serbestçe ileri geri hareket ederek yük aktarımına dayanır. Bu yük aktarımı, aktif iyonun elektrot malzemesi ile etkileşime girme biçimine bağlı olarak çeşitli mekanizmalarla gerçekleşir. Bir pilin depolayabileceği elektrik yükü, aktif iyonların her iki elektrottaki elektrokimyasal reaksiyonlarına bağlıdır. Bu kapasite, reaksiyonlar sırasında oluşan potansiyel fark ve bu süreçlere katılan elektron sayısı tarafından belirlenir. İki elektrot arasındaki potansiyel fark, sistemin kapasitesini veya depolanan yük miktarını artırmak için çeşitli yöntemlerle büyütülebilir. Bu amaçla, birden fazla elektron içeren

iyonlar kullanılabilir. Bu faktörlerin her ikisi de, yük aktarımının gerçekleştiği mekanizma tarafından belirlenir. Bu mekanizmalar, elektrokaplama ve soyma, interkalasyon ve deinterkalasyon, dönüştürme ve alaşımlamadır [21].

2.2.2.1. Elektrokaplama-soyma mekanizması

Elektrokaplama-soyma mekanizması, özellikle lityum metal piller ve anotsuz pil tasarımları gibi enerji depolama sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu mekanizma, metal iyonlarının elektrot yüzeyinde geri döndürülebilir bir şekilde birikmesi ve çözünmesi işlemlerini içerir. Elektrokaplama aşamasında, elektrolitte bulunan metal iyonları katot yüzeyinde elektron alarak metalik bir tabaka oluşturur. Soyma işlemi ise elektrot yüzeyindeki birikmiş metalin elektron kaybederek iyonik forma dönüşmesi ve elektrolite geri geçiş yapması sürecinden oluşmaktadır.

Bu mekanizma, lityum metal piller için önemli bir mekanizmadır. Lityum metal pillerde, elektrokaplama işlemi, şarj sırasında lityum iyonlarının katot yüzeyinde birikmesini sağlarken, soyma işlemi de bu iyonların çözülerek elektrolit aracılığıyla anoda taşınmasına imkan tanır. Bu süreç, enerji verimliliği, çevrim ömrü ve güvenlik performansı açısından kritik öneme sahiptir.

Elektrokaplama-soyma mekanizmasının optimizasyonu, özellikle dendrit oluşumu gibi istenmeyen yan etkilerin engellenmesine yardımcı olur. Dendritler, lityum metal pillerde şarj sırasında katotta oluşabilecek ve pilin güvenliğini tehdit edebilecek yapılardır. Bu nedenle, mekanizmanın verimli bir şekilde çalışması, pil performansını artırırken, güvenliği de sağlar [22].

2.2.2.2. İnterkalasyon-deinterkalasyon mekanizması

İnterkalasyon ve deinterkalasyon mekanizmaları, lityum iyon pillerinin çalışma prensiplerinde kritik bir rol oynar ve bu süreçler, enerjinin depolanması ve salınmasıyla ilişkili temel elektrokimyasal işlemleri yönlendirir. Bu mekanizmalar, pilin şarj ve deşarj çevrimlerinde, özellikle enerji verimliliği ve pil ömrü açısından belirleyici unsurlardır.

İnterkalasyon, elektrot malzemesinin kristal yapısına lityum iyonlarının girişini ifade eder. Şarj sırasında, elektrot malzemesinde bulunan interstisyel boşluklara lityum iyonları yerleşir. Bu süreç, elektrot yüzeyine yerleşen metal iyonlarının, elektrot materyali ile etkileşime girmesiyle gerçekleşir. İyonlar, elektrolitten elektrota

geçerken, genellikle kristal yapının içine, yani interstisyel alanlara (aralıklara) entegre olur. İnterkalasyon, elektrot malzemesinin enerji depolama kapasitesini artıran ve şarj kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir faktör olan bir mekanizmadır.

Deinterkalasyon ise, interkalasyon sürecinin tersidir. Şarjın ardından, deşarj sırasında lityum iyonları elektrot malzemesinden çıkar ve elektrolite geri döner. Bu süreç, lityum iyonlarının elektrot malzemesinden çözünerek, enerji sağlamak üzere elektrolit aracılığıyla tekrar anoda taşınmasını sağlar. Deinterkalasyonun verimli bir şekilde gerçekleşmesi, pilin enerji verimliliğini artırır ve pilin uzun ömürlü olmasına katkıda bulunur. Bu iki mekanizma arasındaki denge, pilin şarj-deşarj çevrimlerindeki verimliliği ve dayanıklılığı üzerinde doğrudan etkili olup, enerji yoğunluğu ile de ilişkilidir.

Bu mekanizmaların optimizasyonu, özellikle iyonların yerleşim ve çözünme süreçlerinde meydana gelen verim kayıplarını minimize etmek, pilin güvenliğini artırmak ve kapasite kaybını önlemek amacıyla önemlidir. Başarılı bir interkalasyon ve deinterkalasyon performansı, pilin enerji yoğunluğunu artırarak şarj-deşarj çevrimlerindeki etkinliğini uzun süre boyunca sürdürebilmesini sağlar [23].

2.2.2.3. Dönüşüm mekanizması

Dönüşüm mekanizması, özellikle lityum iyon pillerde, elektrot materyalinin kimyasal bileşiminde gerçekleşen yapısal değişiklikleri ifade eder. Bu süreç, elektrot malzemesinin elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında katyonları veya metal iyonlarını yer değiştirmesiyle ve bu iyonların şarj ve deşarj çevrimlerine bağlı olarak elektrot yapılarında meydana gelen dönüşümle ilişkilidir.

Lityum-iyon pillerde dönüşüm mekanizması genellikle, aktif malzemenin kimyasal yapısındaki redoks reaksiyonlarıyla başlar. Örneğin, lityum-iyon pillerde, katot materyali genellikle bir metal oksit veya fosfat olabilir. Şarj sırasında, bu malzemeler oksitleme reaksiyonları geçirerek lityum iyonları alır ve bir metalik formda çözünür. Deşarj sırasında ise, tersine, bu iyonlar metalik forma dönüşmeden önce elektrot malzemesinden çözünürler. Bu süreç, genellikle genleşme ve büzülme gibi yapısal değişikliklere yol açabilir.

Dönüşüm mekanizmasında elektrot materyali tamamen veya kısmen yeniden yapılandırılır. Bu, elektrotların performansını doğrudan etkileyebilir. Dönüşüm mekanizmalarının optimizasyonu, bu tür yapısal değişikliklerin yönetilmesi ve pilin

çevrim ömrünün artırılması açısından önemlidir. Ayrıca, dönüşüm mekanizmaları, dendrit oluşumu gibi istenmeyen durumları engellemeye çalışırken, pillerin güvenliğini de artırabilir.

Dönüşüm mekanizması, gelişen teknolojilerle daha fazla dikkat çeken bir alan olmuş ve lityum-iyon pillerin verimliliği ile enerji yoğunluğunun artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu mekanizmanın etkinliği, özellikle yüksek kapasiteli elektrot malzemelerinin geliştirilmesinde kritik bir unsurdur [24].

2.2.2.4. Alaşımlama mekanizması

Alaşımlama mekanizması, özellikle lityum iyon pillerindeki elektrot materyallerinin kimyasal bileşimindeki değişikliklerle karakterize edilen elektrokimyasal bir süreçtir. Bu süreç, elektrotların şarj ve deşarj çevrimlerinde metal alaşımlarının oluşumu ve çözünmesini içerir. Metal ve lityum iyonlarının elektrotlar arasındaki etkileşimleri, elektrokimyasal reaksiyonlar ve redoks süreçleri yoluyla yönlendirilir.

Alaşımlama süreci, genellikle geçiş metallerinin lityum ile birleşerek bir alaşım oluşturmaya dayalıdır. Bu mekanizma, elektrotun enerji depolama kapasitesini artırabilir çünkü alaşım, elektrot materyali ile lityum arasındaki etkileşimi güçlendirir ve böylece iyonların elektrot yapısı içinde daha verimli bir şekilde depolanmasına olanak tanır. Şarj sırasında, lityum iyonları alaşım yapısına yerleşir, deşarj sırasında ise çözünür. Bu süreç, elektrot malzemesinde genleşme ve büzülme gibi yapısal değişikliklere yol açabilir ve bu da elektrotun performansını etkileyebilir.

Alaşımlama mekanizmasının optimizasyonu, elektrotların kapasitesinin artırılması ve çevrim ömrünün uzatılması açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, bu mekanizma, dendrit oluşumu gibi istenmeyen yan etkilerin önlenmesinde de önemli bir rol oynar, bu da pilin güvenliğini artırabilir. Dönüşüm mekanizmalarından farklı olarak, alaşımlama mekanizması, elektrotların yapısal değişikliklerini kontrol altında tutarak daha yüksek kapasitelerle enerji depolama potansiyeli sunmakta olan bir mekanizmadır.

Bu süreçlerin başarılı bir şekilde optimize edilmesi, lityum iyon pillerinin performansını ve uzun ömürlülüğünü artırmada önemli bir faktördür ve gelişen teknolojilerle bu alanda daha verimli ve güvenli çözümler geliştirilmektedir [25].

3. LİTYUM İYON PİLLER

Geliştirilen piller, sınırlı enerji yoğunlukları ve kapasitelerine sahip olmaları sebebiyle, 20. yüzyılın ortalarında lityum elementine yönelim hız kazandı. Araştırmacılar, bu hafif ve reaktif metalin benzersiz elektrokimyasal özelliklerini keşfederek, enerji depolama teknolojilerinde devrim yaratacak yüksek kapasiteli ve verimli pillerin temelini atmaya başladılar.

Lityum elementi (Li), periyodik cetvelde 1A grubu alkali metaller grubu içerisinde yer alan atom numarası 3 olan elementtir. Lityum, reaktivitesi yüksek bir element olması sebebiyle doğada saf halde bulunmamakta, bileşikler halinde özellikle mineraller ve tuzlu su yataklarında (brinlerde) bulunmaktadır. Gümüş rengi ve yumuşak bir metal olmasıyla bilinen Li, yoğunluğu en düşük metaldir ve çok düşük bir standart indirgeme potansiyeline sahiptir (Li^+/Li çifti -3.05 V). Bu özellikler, Lityum elementinin enerji depolama sistemlerinde kullanımını çekici kılmaktadır [26].

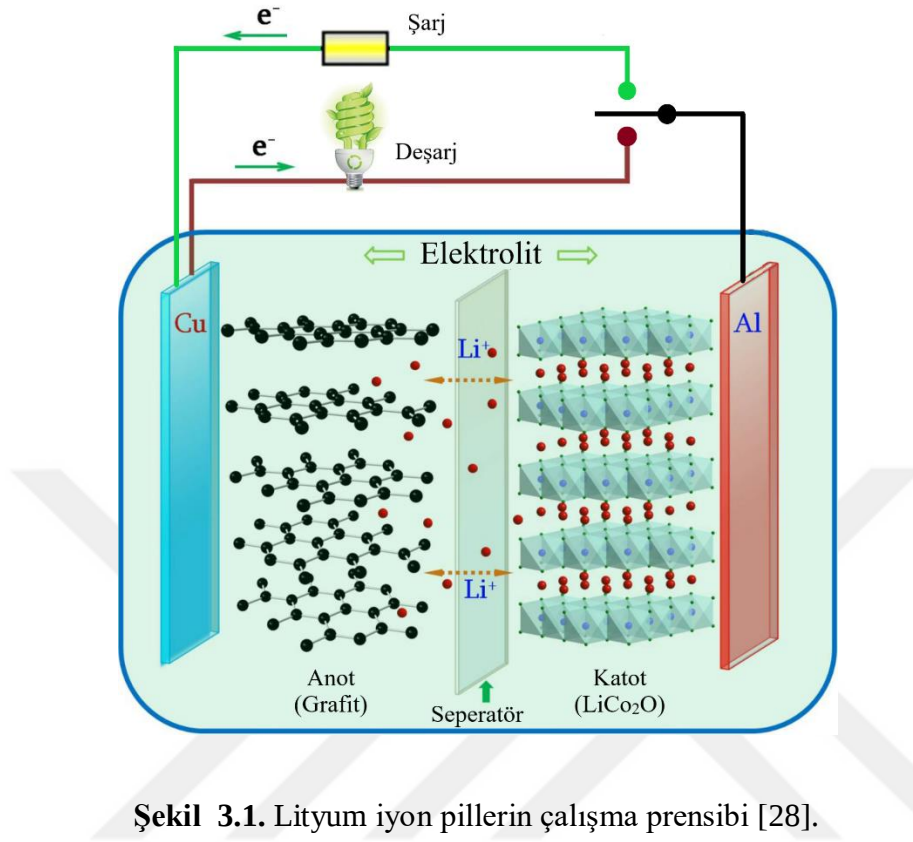
1970'lerin sonlarında ve 1980'lerin başlarında, araştırmacılar, lityum iyonlarının elektro-kimyasal özelliklerinin, özellikle yüksek enerji yoğunluğu ve yeniden şarj edilebilirlik açısından benzersiz potansiyelini keşfetmeye başladılar. Örneğin, John B. Goodenough'un 1980'de lityum kobalt oksit (LiCoO_2) katot malzemesini geliştirmesi, lityum iyon pil teknolojisinin temel taşlarından biri oldu ve bu alandaki araştırmalara ivme kazandırdı. Bu keşif, Sony'nin 1991'de ticari lityum iyon pilini piyasaya sürmesiyle daha geniş bir teknoloji devriminin önünü açtı [27].

Lityum elementine yönelik artan ilgi, enerji yoğunluğu ve performans gereksinimlerinin artışıyla birlikte, elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri gibi birçok uygulama alanına odaklanmıştır.

3.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve bunu kontrollü redoks reaksiyonlarıyla depolayan elektrokimyasal bir cihaz olup, taşınabilir enerji kaynakları sağlamak için kullanılan ve günlük yaşamda elektronik cihazlardan yenilenebilir enerji

sistemlerine kadar geniş bir yelpazede etkin bir şekilde kullanılan temel bileşendir. Lityum iyon pillerde temel kimyasal reaksiyonlar Şekil 3.1’deki gibidir.



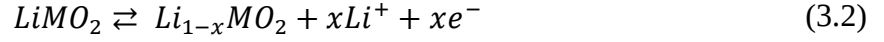
Şekil 3.1. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi [28].

Li-iyon pillerde çalışma prensibi, yüklü durumda (pilin şarjı varken), Li⁺, kimyasal potansiyelinin yüksek olduğu negatif (anot) elektrottadır. Deşarj sırasında, Li⁺ kimyasal potansiyelinin daha düşük olduğu pozitif (katot) elektroda akmaktadır. Bu deşarj işleminde, negatif elektrotta oksidasyon olurken, pozitif elektrotta redüksiyon (indirgenme) meydana gelmektedir. Aynı zamanda, deşarj esnasında negatif elektrodun oksidasyonundan salınan elektronlar, pozitif elektrotta indirgeme yapmadan önce çalışabilecekleri harici bir devreden geçmektedir. Sistemde elektrolit üzerinden yalnızca iyon geçişi olmakta, elektronlar ise harici devre üzerinden hareket etmektedir [29]. Bir Lityum iyon pil sisteminde gerçekleşen reaksiyon denklem 3.1 ve 3.2’de ifade edilmektedir:

Anot:



Katot:



3.2. Lityum İyon Pillerde Performans Parametreleri

Elektrokimyasal reaksiyon ve elektrik potansiyeli:

Pilin deşarjı sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon, pilin verebileceğı elektrik enerjisi miktarına bağılıdır. Belirli bir elektrotta gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun stokiyometrik reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Bu denklemde p, q, r ve s farklı kimyasal çeşitleri olan A, B, C ve D'nin stokiyometrik katsayılarını temsil etmektedir. Stokiyometrik reaksiyon denklemi ile Gibbs serbest enerjisi denkleminin ilişkisi aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G = G^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^r a_D^s}{a_A^p a_B^q} \right) \quad (3.4)$$

G: Gibbs serbest enerjisi, ΔG : Gibbs serbest enerji değışimi, T: sıcaklık, a : kimyasal aktivite ile ifade edilmektedir. Denge durumundaki elektrik işi (W_{rev}), mümkün olan maksimum elektrik enerjisidir (W_{max}). ΔG , pil bir kimyasal reaksiyona girdiğinde maksimum işe eşittir.

$$W_{rev} = W_{max} \quad (3.5)$$

$$-W_{max} = \Delta G \quad (3.6)$$

Buradan, elektrik enerjisi Q_e yükü (birim coulomb, C) ve elektrik potansiyeli (E) ile denklem 3.7'la ilişkilidir.

$$-W_{max} = Q_e \cdot E \quad (3.7)$$

$$Q_e = n.F \quad (3.8)$$

Burada F, elektron molü başına temel yük olan Faraday sabitidir (96 485 C/mol). İki elektrot arasındaki potansiyel farkından dolayı n mol elektronun hareketi denklem 3.9 ve 3.10'da ifade edilebilir.

$$W_{max} = n.F.E \quad (3.9)$$

$$\Delta G = -n.F.E \quad (3.10)$$

Standart elektrik potansiyeli (E^0), tüm reaktanlar ve ürünler standart bir durumda olduğunda denklem 3.11'de gösterilmektedir.

$$\Delta G^0 = -n.F.E^0 \quad (3.11)$$

Denklem 3.4 ve 3.11'de, elektrik potansiyeli farkı, elektrokimyasal reaksiyonlarda reaksiyona katılan bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlıdır ve bu ilişki, denklem 3.12'de yer alan Nernst denklemi ile açıklanmaktadır [15].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_C^r a_D^s}{a_A^p a_B^q} \right) \quad (3.12)$$

Potansiyel:

Potansiyel (hücre voltajı), elektriksel bir devrede iki nokta arasındaki elektriksel itici güç olarak tanımlanır ve bu, elektriksel potansiyel farkına eşittir. Elektriksel potansiyel, birim yük başına düşen potansiyel enerji olarak ifade edilir ve birimi voltur (V). Elektrokimyasal sistemlerde ise potansiyel, bir hücrenin termodinamik durumunu ve enerji dönüşüm kapasitesini belirleyen kritik bir parametredir.

Bir elektrokimyasal hücrenin gerçek potansiyeli, sıcaklık, basınç ve iyon konsantrasyonları gibi çevresel koşullardan etkilenmektedir. Bu nedenle, bu potansiyelin anlaşılması ve kıyaslanabilmesi için standart bir referans noktasına ihtiyaç duyulur. Standart elektrik potansiyeli, 1 bar basınç, 25°C sıcaklık ve 1 mol/dm³ konsantrasyon gibi standart koşullar altında bir hücredeki elektrot potansiyellerini

tanımlayan temel bir ölçüttür. Bu standart potansiyel, farklı elektrotlar arasında enerji değişimlerini karşılaştırmada önemli bir referans sağlar.

İki elektrot arasındaki potansiyel farkı, termodinamik denge koşulları altında Nernst denklemi gibi matematiksel ilişkilerle ifade edilir. Bu denklem, elektrot reaksiyonlarındaki potansiyelin iyon konsantrasyonlarına bağlı olarak nasıl değiştiğini açıklamaktadır. Reaksiyon potansiyeli, genel olarak şu ilişkiyle ifade edilir.

$$E_{reak} = E_C - E_A \quad (3.13)$$

Bu denklemde E_C katot potansiyelini ve E_A ise anot potansiyelini temsil etmektedir. Elektrokimyasal potansiyel (E_{reak}), bir hücrenin enerji dönüşüm kapasitesini belirleyen temel parametrelerden biridir [30].

Polarizasyon:

Polarizasyon, elektrot potansiyelinin denge durumundaki değerinden sapması olarak tanımlanmaktadır. Bu sapma, elektrot yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve çevresel koşullarla ilgili olarak potansiyelin artması veya azalması ile ortaya çıkar. Polarizasyon, bir elektrotun reaksiyon hızını etkileyebilir ve elektrokimyasal hücrelerin verimliliğini sınırlayabilir.

Her pil bileşeni farklı hızlarda yük aktarımına uğradığından, yük transferinin en yavaş gerçekleşen bileşeni, pilin genel performansını belirleyen faktör olur. Pilin iki elektrotu arasında akım geçtiğinde, gerçek potansiyel (E) her zaman denge potansiyeli (E_{eq}) ile karşılaştırıldığında daha büyük (şarj) veya daha küçük (deşarj) olabilir. Bu fark, gerçek potansiyel ile denge potansiyeli arasındaki fark olarak tanımlanan aşırı potansiyeli oluşturur.

Polarizasyon üç ana kategoriye ayrılır: ohmik polarizasyon (IR düşüşü), aktivasyon polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu. Bu kategoriler, elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar ve iyon hareketliliği gibi faktörlere bağlı olarak pilin performansını sınırlayan etkenlerdir [31].

Kapasite:

Bir pilin kapasitesi, belirli koşullar altında tamamen boşaldığında elde edilen toplam şarj miktarının bir ölçüsüdür. Bu, teorik kapasite (C_T), aktif madde miktarına göre hesaplanır ve genellikle denklem 3.14’de gösterildiği gibi ifade edilir.

$$C_T = x \cdot F \quad (3.14)$$

Burada F , Faraday sabiti ve x , deşarj işleminden üretilen elektronların mol sayısını ifade eder. Pratik kapasite (C_p), teorik kapasiteden her zaman daha küçük olur. Bunun nedeni, reaksiyonların deşarjda %100 verimlilikle gerçekleşmemesidir. Deşarj hızının arttığı durumlarda, IR düşüşü nedeniyle pratik kapasite daha da azalır.

Kapasite ve şarj/deşarj hızı arasındaki ilişki, genellikle C_{rate} ile ifade edilir. Pil kapasitesi ve şarj/deşarjdan çekilen akım, denklem 3.15’deki gibi ilişkilendirilir.

$$h_B = \frac{C_p}{I} \quad (3.15)$$

Burada h_B , bir pilin tamamen deşarj (veya şarj) olma süresini temsil eder, I ise çekilen akım şiddetini (A) gösterir. Ayrıca C_p pil kapasitesini Ah cinsinden ifade eder. h_B ’nin tersinin C_{rate} ile ifade edilmesi, şarj/deşarj hızının pil kapasitesine nasıl etki ettiğini gösterir. Daha yüksek şarj/deşarj hızları, kapasiteyi daha hızlı tüketir. Pil kapasitesinin bir diğer önemli ölçütü, gram başına kapasite olup, birim ağırlık başına enerji depolama kapasitesini gösterir. Pil kapasitesi, gravimetrik spesifik kapasite (Ah/kg veya mAh/g) veya hacimsel spesifik kapasite (Ah/l veya mAh/cm³) kullanılarak ölçülebilmektedir. [31].

Kulombik verimlilik:

Kulombik verimlilik (η) ya da şarj-deşarj verimliliği, pilden çekilen şarjın (C_d), bir şarj-deşarj çevriminde pile enjekte edilen şarja (C_c) oranını ifade eder. Denklem 3.16’deki gibi ilişkilendirilir.

$$\eta = \frac{C_d}{C_c} \times 100 \quad (3.16)$$

Denklemden C_d : Deşarj kapasitesi ve C_c : Şarj kapasitesini ifade etmektedir.

Enerji yoğunluğu:

Enerji yoğunluğu, bir pilin ağırlığına veya hacmine göre depolayabileceği enerji miktarının bir ölçüsüdür. Bu kavram, pil sistemlerinin taşınabilirlik ve enerji verimliliği gibi özelliklerini değerlendirirken temel bir ölçüt olarak kabul edilir. 1 mol reaktandan elde edilebilecek maksimum enerji denklem 3.17’de ifade edilmektedir.

$$\Delta G = -F \cdot E_{emf} = \varepsilon_T \quad (3.17)$$

Denklem 3.16’da E_{emf} : Pilin elektromotor kuvvet potansiyelini ve ε_T : 1 mol hücre reaksiyonu için teorik enerjiyi ifade etmektedir (Wh, 1 Wh=3600 J).

1 mol reaktandan deşarj yöntemine göre değişen gerçek enerji ε_p denklem 3.18’de ifade edilmektedir.

$$\varepsilon_p = \int E dq = \int (E_i) dt = -F \cdot E \quad (3.18)$$

Enerji yoğunluğu ayrıca, özgül kapasiteyi voltajla çarparak basitçe hesaplanabilmektedir [30].

Güç:

Bir pilin gücü, birim zamanda elde edilebilecek enerjiyi ifade etmektedir.

$$P = I \cdot E \quad (3.19)$$

Güç P , akım I ve elektrik potansiyeli E ile ifade edilmektedir.

Deşarj hızı (C-oranı):

Bir bataryadan üretilen güç, akımın voltaj süresidir. Şarj veya deşarj sırasında yüksek akım ile, dahili direnç (IR kaybı), polarizasyon, katı hal difüzyonu ve faz değişimi nedeniyle yüksek voltaj kaybı olacaktır. Bu sebeple piller farklı akımlarda ya da C oranlarında (Capacity Rate) test edilmektedir. Bir pilin deşarj oranı C/n olarak ifade

edilmekte ve burada n , pilin nominal kapasitesindeki enerjiyi tamamen boşaltmak için gereken zamanı, saat sayısını ifade etmektedir. Örneğin, $C/20$ akımı, akımın pili 20 saatte tamamen deşarj edeceğini ve $10C$ ise akımın pili 6 dakika içerisinde deşarj edeceğini göstermektedir. Sonuç olarak $1C$ hızında deşarj edilen bir pil 1 saatte tamamen deşarj olmaktadır. Tipik olarak, ticari lityum iyon pil $1-2C$ 'ye kadar çalıştırılabilirken bazı yüksek güce sahip lityum iyon piller $5-10 C$ 'ye kadar çalıştırılabilmektedir. Malzemeye göre C -oranı, deşarj hızı değişmektedir [32].

Çevrim ömrü:

Bir pili değerlendirmek için pil ömrü önemli bir unsurdur. Pil kapasitesi, ilk kapasitesinin %80'ini kaybettiğinde, bir şarj ve bir deşarjdan oluşan çevrim sayısı, çevrim ömrü olarak adlandırılır. Bu, pilin ne kadar süre boyunca verimli çalıştığını ve ne kadar kullanım süresi sunduğunu gösterir. Çevrim ömrü, birçok unsura bağlı olarak değişiklik göstermektedir [32].

3.3. Anot Malzeme

Anot, birincil hücrede negatif elektrottur ve daima elektronların dış devreye bırakılmasıyla birlikte oksidasyon reaksiyonu ile bağlantılıdır. İkincil bir hücrede anot, deşarj sırasında negatif kutup şarj sırasında pozitif kutup olmaktadır. Lityum iyon bataryalarda kullanılan anot malzemelerinden beklenen temel özelliklerin malzemenin şarj-deşarj işlemi sırasında minimum hacim değişimine (genleşmesine), indirgeyici bir ortamda geniş çalışma sıcaklığı altında kararlı olması, yüksek elektronik iletkenliğe, ilk şarj veya araya ekleme işleminde düşük geri dönüşümsüz kapasiteye, yüksek performans ve güvenlik için düşük spesifik yüzey alanına sahip olması gerekmektedir [33].

Günümüzde kullanılan interkalasyon tipi anot malzemeleri, yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü, iyi elektrokimyasal kararlılık, düşük maliyet ve ölçeklenebilir üretim süreçleri gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Bu özellikler, interkalasyon tipi anot malzemelerini lityum-iyon pilleri için uygun bir seçenek haline getirmektedir. Özellikle ticari uygulamalarda, bu malzemelerin sağladığı faydalar, lityum-iyon pillerin performansını ve güvenilirliğini artırmada önemli bir rol oynamaktadır.

Lityum iyon piller için anot malzemesi olarak birçok malzeme de araştırma konusu olmuştur. Anot malzemeleri arasında Mg, Al, Si, Sb, Cd ve Au olmak üzere birçok element bulunmaktadır. Silisyum, lityum iyon piller için anot malzemesi olarak potansiyel bir aday olup kapsamlı bir şekilde araştırmacılar tarafından incelenmektedir.

3.3.1. Silisyum anot

Lityum iyon pillerde kullanılan interkalasyon tipi anot malzemeleri, yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü, güvenilirlik ve kimyasal kararlılık gibi özellikleriyle öne çıkar. Bu malzemelerin uygun maliyeti, üretim kolaylığı ve üstün elektrokimyasal performansı, onları ticari uygulamalarda tercih edilen bir seçenek haline getirmekte ve bu avantajlar, interkalasyon tipi malzemelerin enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmasının temel nedenlerini oluşturmaktadır. Lityum iyon pillerde, grafit ve diğer karbon içerikli en yaygın olarak kullanılan anot malzemeleridir. Grafit, interkalasyon tipi anot malzemesidir. Grafit, metalik lityumun dendrit oluşumu sorununu ortadan kaldırma avantajı, yüksek elektronik iletkenliği ve pratik kullanım kolaylığı nedeniyle lityum iyon pillerde en çok tercih edilen anot malzemelerinden biridir. Bu özellikleri, grafitin güvenilir, uygun maliyetli ve kararlı bir çözüm olarak enerji depolama sistemlerinde geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır. Ekonomik olması, üretiminin kolay olması ve kimyasal kararlılığı ile birlikte ticari geçmişi grafitin lityum iyon piller için en yaygın kullanılan anot malzemesi olmasının temel sebepleridir [34].

Silisyum anot malzemesi doğada bol bulunabilir ve çevre dostu özelliğe sahip olmasının dışında, grafit ile kıyaslandığında 10 kat yüksek kapasitesi (yaklaşık 4200 mAh/g, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) ve uygun elektrokimyasal potansiyeli (Li^+/Li 'ye göre yaklaşık 0,4 V) sebebinden dolayı yüksek enerjili lityum iyon piller için en umut verici anot malzemelerinden biri olarak görülmektedir. Silisyum malzeme, grafit gibi katmanlı bir yapıya sahip değildir ve lityum ile alaşımlama yaparak lityumu depolamaktadır. İlk deşarj sırasında, lityum iyonları, yüzey hacmi genişlemesi ile birlikte bir Li-Si alaşımı oluşturmak için silisyum yüzeyine difüze olmaktadır. Çeşitli Li-Si kimyasal fazları arasında, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ en yüksek teorik pil kapasitesine (4200 mAh/g) ve en yüksek hacim genlemesine (yaklaşık %420) sahiptir [35].

Silisyum (Si), lityum iyon piller için yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteye sahip olması, bol bulunması, düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebebi ile en cazip anot malzemelerinden biri olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte şarj-deşarj reaksiyonları sırasında hacim değişiminden kaynaklanan aktif malzemenin mekanik arızası sebebiyle kapasitede kayıp gözlenmiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için aktif-inaktif ikili alaşımların kullanımı ve aktif ve/veya inaktif matrislerde Si dispersiyonu gibi çeşitli yaklaşımlar uygulanmaktadır.

Lityum-Silisyum (Li-Si) anot malzemeleri, Li-iyon bataryaların kapasite ve çevrim kararlılığını artırmak amacıyla çeşitli yapılarda ele alınmıştır. Bu kapsamda dört ana yapı grubu şu şekilde özetlenebilir:

- Saf silisyum: $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$
- Si-M sistemleri (M: aktif/aktif olmayan metal veya bileşik)
- Si-M-C sistemleri
- SiO ve kompozitleri

Saf Silisyum (Si): Saf Si, yüksek gravimetrik kapasitesi (yaklaşık 3580 mAh/g) ve geniş kaynak bulunabilirliği nedeniyle cazip bir anot malzemesidir. Ancak, şarj-deşarj döngüleri sırasında meydana gelen yüksek hacim değişiklikleri (>300%), mekanik bütünlüğün bozulmasına ve düşük döngü kararlılığına neden olur. Bu nedenle, saf silisyum anotların doğrudan kullanımı sınırlıdır.

Si-M Sistemleri (M: Aktif/Aktif Olmayan Metal veya Bileşik): Bu sistemler, aktif veya aktif olmayan metallerin silisyumla birlikte kullanılarak anot performansını artırmayı hedefler. Örneğin, NiSi ve FeSi gibi aktif olmayan metal bileşikleri, Si'nin hacim değişimlerini tamponlayarak çevrim kararlılığını iyileştirebilir. Benzer şekilde, Mg_2Si gibi aktif metal bileşikleri yüksek kapasite sunar, ancak genellikle hacim değişimlerine bağlı mekanik sorunlar gözlemlenir.

Si-M-C Sistemleri: Karbon bazlı matrislerle desteklenen bu sistemler, Si'nin elektronik iletkenliğini artırırken, hacim değişimlerini de tamponlar. Örneğin, grafit matrisli Si-C kompozitleri, yüksek kapasite ile iyi çevrim kararlılığı sergiler. Ayrıca, karbon kaplama veya karbon aerogel matrisi, Si partiküllerinin homojen dağılımını sağlayarak kapasite tutma oranını iyileştirir.

SiO ve Kompozitleri: SiO , Si'ye göre daha düşük hacim değişimi sunarak mekanik stabiliteyi artırır. Li ile reaksiyona girdiğinde, nano-Si ve amorf SiO_2 fazları oluşturur.

Karbon matrisli SiO kompozitleri, yüksek tersinir kapasite (yaklaşık 700 mAh/g) ve uzun çevrim kararlılığı ile öne çıkar.

Bu sistemler, Li-Si anotların pratik uygulamalarda kullanılabilirliğini artırmak amacıyla, yüksek kapasiteyi korurken mekanik dayanıklılığı ve çevrim stabilitesini geliştirmek üzere tasarlanmıştır. Özellikle Si-C ve SiO-C tabanlı yapılar, bu alanda umut vadeden adaylar arasında yer almaktadır [36].

3.4. Katot Malzeme

Lityum iyon pillerde pozitif elektrot katottur ve elektrokimyasal deşarj reaksiyonu sırasında indirgenerek dış devreden elektron alır. Şarj edilebilir lityum iyon pillerde kullanılan katot malzemelerinin başarılı bir şekilde çalışabilmesi için belirli temel gereksinimlere sahip olması gereklidir. Öncelikle, katot malzemesi, kolayca indirgenip oksitlenebilen bir iyon içermelidir; bu genellikle bir geçiş metali içeriği ile sağlanır. Aynı zamanda, bu malzemenin lityum ile geri dönüşümlü bir şekilde reaksiyona girebilmesi gerekir. Lityum ile reaksiyona giren malzeme, yüksek serbest enerjiye sahip olmalı ve yüksek kapasite elde edebilmek için en az bir geçiş metali lityumla etkileşimde bulunmalıdır. Katot malzemesi, elektrolitin kararlılığı ile sınırlı olarak yaklaşık 4V seviyesinde yüksek bir ortalama voltaj sunmalıdır.

Katot malzemesinin, lityum ile hem interkalasyon hem de deinterkalasyon süreçlerinde hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmesi önemlidir; bu özellik, yüksek güç yoğunluğunu mümkün kılmaktadır. Aynı zamanda malzemenin iyi bir elektriksel iletken olması, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektronların verimli bir şekilde transferini sağlar. Bu özellik, reaksiyonların yalnızca katot aktif maddesi, elektrolit ve elektronik iletken arasındaki sınırlı temas noktalarında değil, tüm temas yüzeyinde gerçekleşmesine olanak tanır. Böylece, enerji yoğunluğunu düşüren aktif olmayan iletken katkı maddelerinin kullanım ihtiyacı en aza indirilebilir [37].

Yüksek enerji yoğunluğu elde edebilmek için katot malzemesinin, yüksek serbest enerjiye sahip olması gereklidir. Bu, hem yüksek kapasite hem de yüksek voltaj değerlerinin elde edilmesini sağlar. Ayrıca, lityum iyonlarının malzeme matrisine hızlı bir şekilde girip çıkabilmesi için yüksek bir difüzyon katsayısına sahip olması kritik öneme sahiptir. Bu özellik, malzemenin enerji yoğunluğunu artıran temel faktörlerden biridir. Katot üretiminde kullanılan hammadde, doğada bol miktarda bulunmalı, elektrolit ile reaksiyona girmemeli ve çevrim süresince yapısal ve kimyasal

stabilitesini koruyabilmelidir. Bu gereklilikler, katot malzemesinin uzun ömürlü, güvenilir ve sürdürülebilir bir şekilde çalışabilmesi açısından temel gereksinimlerdir.

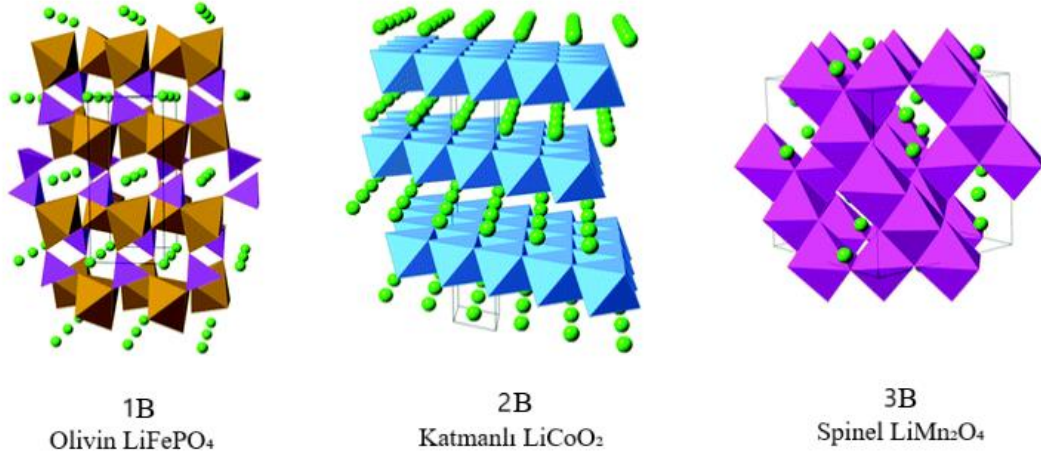
Katot malzemesi, aşırı şarj ve deşarj durumlarında yapısal kararlılığını koruyabilmeli ve herhangi bir fiziksel ya da kimyasal bozulma göstermemelidir. Ek olarak, bu malzemenin düşük maliyetli ve çevreye zararsız olması, ticari uygulanabilirlik ve sürdürülebilirlik açısından kritik öneme sahiptir. Belirtilen tüm bu kriterler, yüksek performanslı ve güvenilir lityum iyon pil teknolojilerinin geliştirilmesi için gereklidir.

Günümüzde kullanılan interkalasyon tipi katot malzemeleri, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, iyi elektrokimyasal performans, uygun maliyet ve kolay üretim süreçleri gibi avantajlara sahiptir. Bu özellikler, interkalasyon tipi malzemeleri lityum iyon pilleri için ideal bir seçenek haline getirmektedir. Özellikle ticari uygulamalarda, bu malzemelerin sağladığı avantajlar, lityum iyon pillerin geniş çapta benimsenmesinin ve yaygınlaşmasının başlıca nedenleri arasında yer almaktadır. Böylece, interkalasyon tipi katot malzemeleri, enerji depolama teknolojilerinde kritik bir rol oynamaya devam etmektedir [38].

3.4.1. LiMn_2O_4 katot

Lityum-iyon pillerde kullanılan katot malzemeleri, pillerin performansı üzerinde önemli bir rol oynadıkları için büyük bir ilgi odağı olmuştur. Katot malzemelerinin çevrim ömrü, kapasite, voltaj ve güvenlik gibi özellikleri, pil performansını doğrudan etkileyen kritik faktörler arasındadır. Yapısal olarak, katot malzemeleri genellikle katı bir ana çerçeve yapısına sahiptir. Bu çerçeve, iyonların malzemeye girip çıkmasına olanak tanır ve bu süreçte iyonlar katot malzemesinde depolanabilir.

Literatürde yapılan çalışmalar, farklı yapısal özelliklere sahip katot malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Araştırmacılar tarafından incelenmiş olan başlıca katot malzemeleri arasında lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve lityum demir fosfat (LiFePO_4) yer almaktadır. Şekil 3.1’de görülebileceği gibi, bu malzemeler genellikle katmanlı, spinel ve olivin olmak üzere üç temel kristal yapıya sahiptir.



Şekil 3.2. Lityum iyonlarının 1B (olivin), 2B (katmanlı) ve 3B (spinel) yapılar aracılığıyla hareket ettiği lityum eklemeli bileşiklerin kristal yapıları [39].

Lityum katot malzemeler yapılarına göre 3'e ayrılır:

- Olivin yapı: LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 vb.
- Tabakalı yapı: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,
- $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ vb.
- Spinel yapı: LiMn_2O_4 , $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$, LiV_2O_4 , $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ vb.

Günümüzde katot malzemeleri üzerine yapılan araştırmaların büyük bir kısmı, geçiş metal oksitleri üzerinde yoğunlaşmıştır. İlk geçiş metal oksit malzemesi, 1990 yılında lityum-iyon pillerin geliştirilmesiyle ortaya çıkan LiCoO_2 olmuştur. Katmanlı bir yapıya sahip olan LiCoO_2 , ticari lityum-iyon pillerde en yaygın kullanılan katot malzemelerinden biri olarak dikkat çekmektedir.

LiCoO_2 'nin teorik kapasitesi 274 mAh/g olarak belirlenmiştir. Ancak, ticari pil hücreleri bu teorik kapasitenin yalnızca yaklaşık yarısını sağlayabilmektedir. Bu kapasite sınırlaması, lityum iyonlarının deinterkalasyonu sırasında meydana gelen yapısal kararsızlıktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, LiCoO_2 'nin kullanımına ilişkin bir diğer önemli dezavantaj, kobaltın hem toksik hem de yüksek maliyetli bir malzeme olmasıdır [40].

Bu sınırlamaları aşmak amacıyla, kobaltın kısmen veya tamamen kullanılmaması için daha çevre dostu ve daha bol bulunan geçiş metalleri, örneğin nikel ve mangan, üzerine kapsamlı araştırmalar devam etmektedir. Bu tür malzemeler, hem maliyetleri düşürmeyi hem de çevresel etkileri en aza indirmeyi hedeflemektedir.

LiMn_2O_4 , düşük maliyeti, bol bulunurluğu, çevre dostu olması ve düşük güvenlik tehlikesi avantajları nedeniyle umut verici katot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. LiMn_2O_4 , 148 mAh/g'lık kapasitesinin yanı sıra, Fd-3m uzay gruplu yüzey merkezli kübik (FCC) spinel yapısı, iyon taşınmasını kolaylaştıran ve güç kapasitesini özellikle yüksek oranda iyileştirebilen üç boyutlu (3B) yapısı nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Ayrıca LMO (yaklaşık 4,0 V), LiCoO_2 'den (yaklaşık 3,6 V) daha yüksek nominal voltaj, yüksek termal kararlılık ve kolay uygulanabilirlik gibi özelliklere de sahiptir [41].

3.5. Elektrolit

Elektrolit, anottan katota ve katottan anota iyon hareketini sağlamak için gerekli olan ortamı pil sistemine sunmaktadır. Elektrolitler, genellikle organik çözücülerde çözülmüş lityum tuzlarından oluşmaktadır. Elektrolitten iyi iyonik iletkenliğe sahip olmalı ve kısa devre olmaması adına ise elektronik olarak iletken olmamalıdır.

Fiziksel olarak, lityum iyon pillerde anot ve katot elektrotlarının hücre içinde doğrudan temasını önlemek amacıyla elektronik olarak izole edilmesi gerekmektedir. Bu izolasyon, dahili kısa devreyi engellemek için kritik öneme sahiptir. Pratik hücre tasarımlarında, anot ve katot arasında bir ayırıcı malzeme (seperatör) kullanılarak bu izolasyon sağlanır. Elektrotların doğrudan temas etmesi durumunda hücre kısa devre yapar ve her iki elektrotun aynı potansiyele ulaşması nedeniyle pil işlevsiz hâle gelir. Ayrıca, anot ve katot arasındaki reaksiyonlar yüksek ısı açığa çıkarabileceğinden, bu durum ısı kaçak riskini de beraberinde getirir.

Günümüzde ticari lityum-iyon pillerde kullanılan elektrolitler, organik sıvı bazlı olup çeşitli lityum tuzlarını içerir. Bu tuzlar arasında lityum heksaflorofosfat (LiPF_6), lityum tetrafloroborat (LiBF_4), lityum triflorometansülfonat (LiCF_3SO_3) ve lityum heksafloroarsenat (LiAsF_6) gibi bileşikler bulunmaktadır. Sıvı elektrolitler, ortam koşullarında yaklaşık 10^{-2} S/cm düzeyinde yüksek iyonik iletkenlik sergileyerek üstün performans göstermektedir. Bu nedenle, yüksek performanslı lityum-iyon pillerin üretilmesi için sıvı elektrolitler sıklıkla tercih edilmektedir [42].

4. KARBON AEROJELLER

Aerogeller, ilk olarak 1931 yılında Samuel Kistler ve arkadaşları tarafından üretilmiştir. Kistler, bir jelin içindeki sıvıyı, yapısal bütünlüğü bozmadan bir gaz ile değiştirmenin mümkün olduğunu ispatlamıştır. Kistler, su camı kaynaklı silika jelleri süperkritik koşullarda gözenek sıvısını uzaklaştırarak kurutmuştur ve hacim kaybı olmadan hafif ve gözenekli bir malzeme elde edilmiştir. 1950'lerde Monsanto şirketi, Kistler'in yöntemini kullanarak silika aerogeller üretmiş, bu malzemeleri boyalar için kalınlaştırıcı ve ısı yalıtım malzemesi olarak test etmiştir. Ancak silika tetraklorür kullanılarak daha ekonomik bir yöntem olan füme silika üretimi, Monsanto'nun aerogel çalışmalarını sonlandırmıştır.

1960'lı yıllarda aerogellere yönelik ilgi yeniden artmıştır. Bu dönemde Teichner ve ekibi, tetrametoksisilan (TMOS) ve metanol karışımını asit veya baz katalizörü eşliğinde fazla su ile hidroliz ederek çok daha hızlı bir üretim yöntemi geliştirmiştir. Bu yeni yöntemle 1970'lerde Cerenkov dedektörlerinde kullanılmak üzere saydam ve monolitik silika aerogel karoları üretilmiştir. Bu uygulama, aerogel araştırmalarının hız kazanmasına yol açmıştır.

1980'lere gelindiğinde, aerogel üretiminde ilerlemeler sağlanmış ve malzemelerin optik geçirgenlik, düşük ısı iletkenliği ve mekanik davranışları gibi özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Özellikle yoğunluk gibi parametrelerin malzeme özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve aerogellerin teknik özellikleri uluslararası sempozyumlarda ele alınmaya başlanmıştır. Bu gelişmeler sonucunda aerogeller, bilimsel çalışmalar ve teknolojik uygulamalar açısından önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Aerogeller genellikle, jel yapısındaki gözeneklerde bulunan çözücünün, sıvı CO₂ gibi alternatif bir çözücü ile değiştirilmesi ve bu çözücünün süperkritik koşullarda, buhar-sıvı arayüzü oluşmadan uzaklaştırılmasıyla üretilir. Süperkritik kurutma sayesinde jel yapısı korunur ve iç gözeneklerde herhangi bir küçülme meydana gelmez. Buna karşılık, xerogeller, çözücünün normal koşullarda buharlaştırılması gibi geleneksel yöntemlerle kurutulduğunda üretilir. Bu kurutma işlemi sırasında, buhar-sıvı-katı

arayüzünde oluşan yüzey gerilimi, özellikle çok küçük gözeneklerde jel yapısının çökmesine neden olur. Bazı yazarların, süperkritik kurutma yerine geleneksel yöntemlerle kurutulan malzemeleri de aerogel olarak adlandırdığı görülse de, aslında bunlar teknik olarak xerogel sınıfına girmektedir. Ancak özel yöntemler kullanıldığında bazı xerogeller yüksek gözenekliliklerini koruyabilirler.

Organik aerogeller, ilk olarak 1980'li yılların sonunda Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarı'nda (LLNL) Pekala ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu malzemeler, resorsinol (R) ve formaldehitin (F) polikondenzasyonu yoluyla elde edilmiştir. Sentezleme mekanizması, silika aerogellerinin sol-jel işlemine benzerlik gösterirken, kurutma işlemi süperkritik CO₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yenilikçi organik aerogellerin yanı sıra, karbonize (pirolize edilmiş) versiyonları olan karbon aerogeller ve bu malzemelerin organik ve karbon xerogel türevleri üzerine de pek çok araştırma yapılmıştır. Ayrıca fenolik-furfural (PF) ve melamin-formaldehit (MF) gibi diğer organik aerogel türleri de başarılı bir şekilde sentezlenmiştir [43].

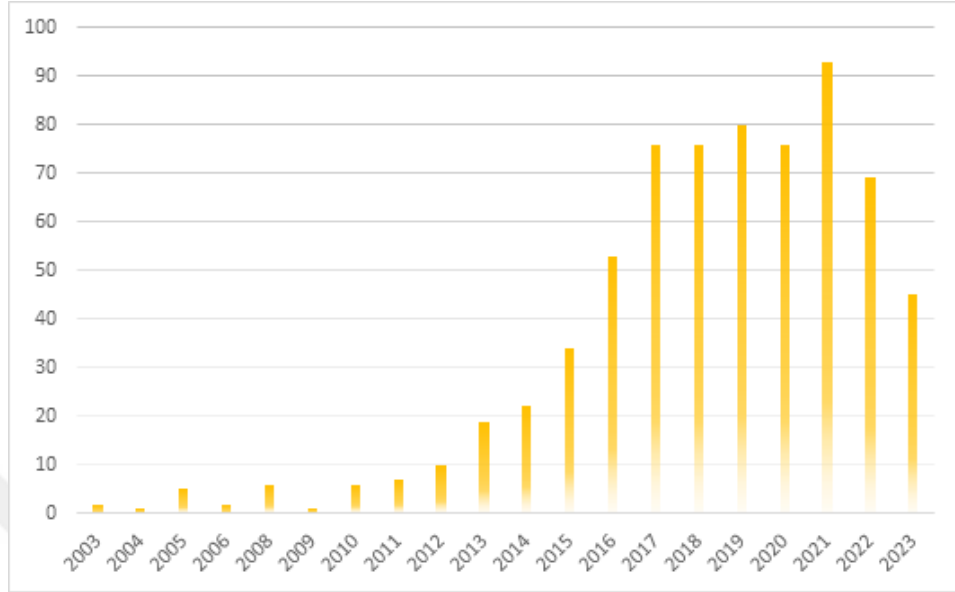
Hacimsel oranları $>95\%$ hava ve $<5\%$ iskeletten oluşan aerogeller, yüksek yüzey alanları, düşük yoğunlukları ve düşük ısı iletkenlik katsayıları ile dikkat çekmiştir [44]. Zamanla, enerji depolama, izolasyon, kataliz ve sensör teknolojileri gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde aerogel üretiminde süperkritik kurutma, havada kurutma ve dondurarak kurutma gibi farklı kurutma tekniklerinden faydalanılır ve jel içeriğindeki sıvı, bu aşama sonunda gaz ile yer değiştirilir. Bu yöntemler sayesinde aerogeller, yapılarını koruyarak oldukça hafif ve dayanıklı hale getirilebilir. Aerogellerin keşfinden bu yana, farklı malzeme türlerini ve özelliklerini optimize etmek amacıyla çeşitli aerogeller geliştirilmiştir. Matris tipine bağlı olarak aerogeller üç ana kategoride incelenebilir: (1) inorganik aerogeller, (2) organik aerogeller ve (3) biyopolimer aerogeller. Özellikle karbon aerogeller, yüksek yüzey alanı, çok düşük yoğunluk, yüksek elektrik iletkenliği, termal ve kimyasal dayanıklılık, iyi mekanik özellikler gibi özellikleriyle diğer aerogeller arasında öne çıkmaktadır [45].

4.1. KA'nın Yapısı

Karbon aerogeller monolit, boncuk, toz veya ince film şeklinde üretilabilmektedir. Bu da bir çok uygulama için avantaj sağlamaktadır. Yüksek spesifik yüzey alanı, geniş gözenek hacimleri, kontrol edilebilir gözenek boyutları, yüksek elektriksel iletkenlik

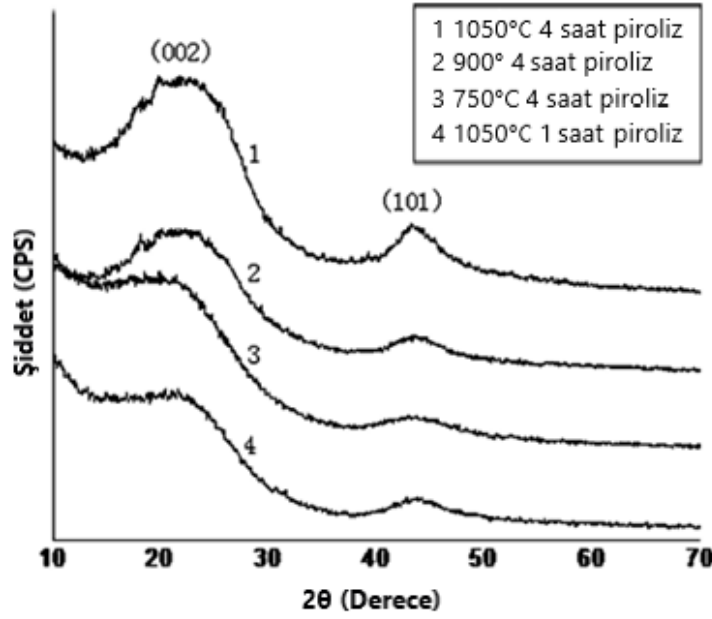
ve hidrofobiklik özellikleri sebebiyle 3B (üç boyutlu) hiyerarşik ağ yapısına sahip karbon aerojeller enerji depolama (süperkapasitör ve ikincil piller) ve dönüşüm (fuel cells (yakıt hücreleri) ve solar cells (güneş hücreleri)) için ideal malzemelerdir.



Şekil 4.1. Şarj edilebilir pillerde karbon aerojelle ilgili literatürde yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı.

Karbon aerojellerin elektrokimyasal enerji alanında kullanımı ile ilgili çalışmalar son 20 yılda büyük gelişme göstermiş (Şekil 4.1) ve karbon aerojellerin ikincil piller yani şarj edilebilir piller için kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir [46].

Karbon aerojeller, genellikle resorsinol-formaldehit (RF) aerojellerin piroliz yoluyla elde edilmesiyle üretilir. Amorf veya düzensiz bir yapıya sahip olmaları sebebi ile amorf karbon veya düşük düzeyde kristalleşmiş karbon olarak sınıflandırılır. Ancak yüksek piroliz sıcaklıklarında daha belirgin hale gelen grafit bölgeler içerir. Tam grafitleşme ise genellikle 2000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşirken, yaklaşık 1050°C'de belirgin grafit yapıları oluşabilir. Mikro yapı ve gözenek dağılımı, sentez parametrelerine, örneğin resorsinol-katalizör oranına (R/C) ve kurutma yöntemine bağlıdır. Örneğin, R/C oranındaki artış, daha büyük parçacık boyutlarına ve gözenek yapılarına yol açar.



Şekil 4.2. Karbon aerojeller için X-ışınları paterni [43].

Karbon aerojeller, geniş yüzey alanı (400–1.100 m²/g) ve mükemmel elektriksel iletkenlikleri sayesinde enerji depolama cihazlarında, özellikle süperkapasitörler ve lityum-iyon pillerde elektrot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerinde (EDLC) enerji, elektrot/elektrolit arayüzündeki yük ayrımı yoluyla depolanır. Aerojellerin stabilitesi ve iletkenliği, EDLC performansını, özellikle kendiliğinden deşarj oranlarını önemli ölçüde etkiler.

Lityum-iyon pillerde karbon aerojeller anot olarak görev yapar. Performansları, mikro yapılarına ve yüzey özelliklerine bağlı olarak depolama kapasitesine dayanmaktadır. İyi düzenlenmiş grafit karbonlar, yüksek geri dönüşebilirlik ve düşük kaçak akımları nedeniyle en iyi performansı gösterir [43].

4.2. KA Üretim Yöntemleri

Karbon aerojeller, hafif, yüksek yüzey alanına sahip ve benzersiz porozite özellikleri ile dikkat çeken, son derece değerli materyallerdir. Bu materyaller, genellikle biyokütle temelli ham maddelerden elde edilmekte olup, farklı sentez yöntemleri ile üretilmektedir. Karbon aerogel üretimi için kullanılan sentez yöntemleri, malzemenin yapısını, morfolojisini ve nihai özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Özellikle, kullanılan yöntemler, karbon aerojellerin kristal yapısı, yoğunluk oranı, porozite ve elektrokimyasal performans gibi kritik parametreleri değiştirebilir. Ancak,

farklı üretim yöntemleri benzer kristal yapılar ve altıgen katmanlı bir yapı sergilese de, parçacıkların morfolojik özellikleri arasında belirgin farklar bulunmaktadır [43].

Birçok araştırma, karbon aerogel üretiminde kullanılan çeşitli yöntemlerin morfolojik farklılıklar yaratabileceğini ve bu farklılıkların malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebileceğini ortaya koymuştur. Çeşitli sentez teknikleri, genellikle farklı morfolojik yapıların ortaya çıkmasına yol açar; örneğin, bazı yöntemler küresel şekilli parçacıklar üretirken, diğerleri daha karmaşık ve çok yüzeyli şekillere sahip parçacıklar meydana getirebilir [47].

Karbon aerogeller, hafif yapıları ve yüksek gözeneklilikleri nedeniyle enerji depolama, kataliz ve çevresel uygulamalar gibi çeşitli alanlarda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Bu malzemeler, farklı üretim yöntemleriyle sentezlenebilir ve her yöntem, ürünün gözenek boyutu, yüzey alanı ve mekanik dayanıklılığı gibi özelliklerini etkilemektedir.

4.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, karbon aerogellerin üretiminde temel bir yaklaşımdır. Bu işlem, sıvı fazdaki çözeltinin bir jel haline dönüşmesiyle başlamaktadır. Resorsinol ve formaldehit gibi organik maddeler, bu sürecin ana reaktifleridir. Çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda homojen bir jel yapısı oluşur. Jel oluşturma işlemi, hassas kontrol gerektirse de gözenek yapısının homojenliği açısından oldukça avantajlıdır. Ancak, işlem genellikle uzun süre alır ve organik çözücülerin kullanımı çevresel sorunlara yol açabilir. Jelin kurutulmasıyla, hacim kaybı ve yapısal çökmeyi önlemek için süperkritik kurutma ya da dondurarak kurutma yöntemleri uygulanmaktadır. Ayrıca, oluşan jelin yapısal kararlılığını koruyabilmek için kurutma sürecine ihtiyaç duyulmakta ve bu da üretim maliyetini artırabilecek bir etken olmaktadır.

Sol-jel sürecinin başlangıcı olan bu aşamada, kimyasal çözelti hazırlanır. Karbon aerogeller için genellikle resorsinol ve formaldehit gibi organik bileşikler veya sodyum silikat gibi inorganik öncüller kullanılır. Sol, çözücü (örneğin, su veya alkol) içinde kimyasal reaksiyonlarla kolloidal parçacıklar oluşturmaktadır. Hazırlanan sol, zamanla veya katalizör yardımıyla viskozitesini artırarak üç boyutlu bir jel ağı oluşturur. Bu aşamada, çapraz bağlanmalar güçlenir ve çözücünün içinde dağılmış bir katı faz meydana gelir. Islak jelin sıvı içeriği kurutma işlemiyle uzaklaştırılır.

Kurutma yöntemi, elde edilen malzemenin gözenek yapısını ve mekanik dayanıklılığını doğrudan etkiler. Üç temel kurutma yöntemi vardır. Bunlar; dondurarak kurutma, süperkritik kurutma ve hava ile kurutma yöntemidir. Dondurarak kurutma yönteminde, jelin sıvı içeriği dondurulur ve ardından vakum altında sublimasyon yoluyla uzaklaştırılır. Süperkritik kurutma yönteminde, jelin sıvı içeriği süperkritik bir duruma getirilir ve faz sınırı olmaksızın buharlaştırılır. Bu yöntem, gözenek yapısını en iyi koruyan tekniktir. Hava ile kurutma yönteminde, Jel yüzeyi modifiye edilerek kapiler kuvvetler azaltılır ve sıvı içerik buharlaşma yoluyla çıkarılır.

Kurutma işleminin ardından, organik jelin karbon yapısına dönüştürülmesi için yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanır. Karbonlaştırma süreci, piroliz ve karbonizasyon olarak iki ana başlık altında ele alınabilir. Piroliz ile organik yapının inert bir atmosferde, genellikle 400-600°C arasında, parçalanarak karbon yapısına dönüşmesi sağlanarak üretim süreci tamamlanmaktadır. Karbonizasyon işleminde de piroliz işlemine benzer şekilde, ancak genellikle 600-1000°C aralığında daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte, yapıdaki oksijen ve hidrojen uzaklaştırılır, böylece saf karbon yapısı elde edilerek üretim süreci tamamlanmaktadır [43].

4.3. KA Lityum Depolama Modelleri

Lityum-iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Son yıllarda şarj edilebilir pillerdeki ilgi alanı, NiCd pillerinden Ni-metal hidrür sistemlerine ve nihayetinde Li-ion akümülatörlerine kaymıştır. Bu akümülatörler, NiCd pillerine göre çok daha yüksek şarj kapasitelerine sahip olsalar da, elektrikli araçlar için enerji yoğunlukları hala yeterli değildir. Genellikle karbon aerogelleri, negatif elektrot malzemesi olarak tercih edilir. Karbonun, metal oksitler ve polimerlere kıyasla daha yüksek negatif redoks potansiyeli, bu malzemeyi öne çıkaran özelliklerinden biridir. Ayrıca, birçok karbon malzemesi yüzlerce şarj ve deşarj döngüsüne dayanıklıdır, bu da hücrelerin performansını artıran bir faktördür. Karbon malzemelerinde enerji depolama kapasitesi, mikro yapı ve yüzey özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır.

Karbon yapısı, çözünmüş lityum iyonlarının ko-interkale edilmesini engellemeli, çünkü bu, kaçak akımların artmasına neden olabilir. Pratikte, genellikle iyi gelişmiş grafitik yapıya sahip karbonlar kullanılır. Bu tür karbonlar, şarj kapasitelerinin yaklaşık 350 mAh/g olduğunu gösterirken, aynı zamanda parasitik ko-interkalesi etkili

bir şekilde engeller. Düzensiz karbonlar, teorik olarak daha yüksek şarj kapasitelerine sahip olabilir (500 mAh/g'a kadar). Bunun nedeni, grafitik karbonlardan farklı olarak, lityum iyonlarının grafen katmanları arasına interkale olmak yerine, bu katmanların her iki tarafında adsorbe olmalarıdır (kart evi modeli). Ancak, şu ana kadar düşük geri dönüşüm oranları ve yüksek kaçak akımlar, bu malzemelerin pil uygulamalarında yaygın kullanılmasını engellemiştir.

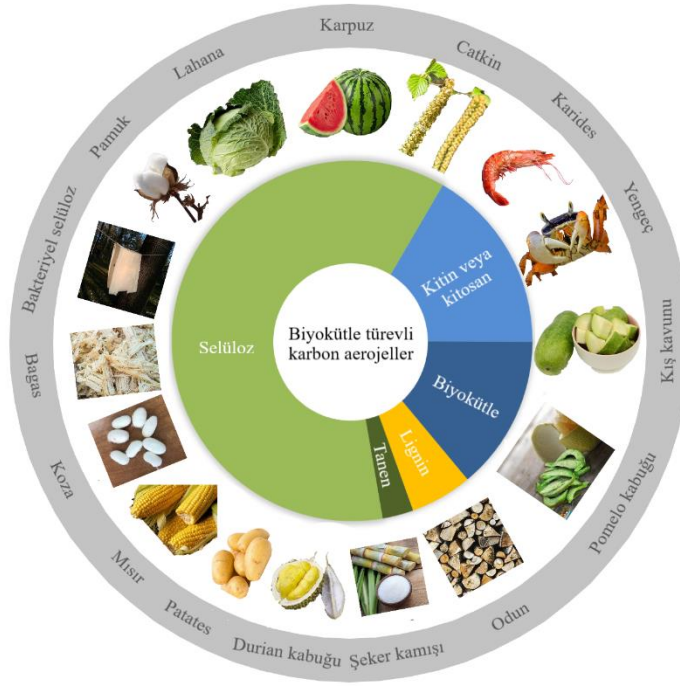
Karbon aerogelleri, bu tür karbon malzemelerinin örneklerindendir ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak düzensizlik dereceleri ayarlanabilir. Pürüzlü yapıları karbonlar kullanılarak yapılan araştırmalar, bu malzemelerin lityum iyonlarını interkale edebildiğini ve piroliz koşullarının değiştirilmesiyle interkale kapasitesinin artırılabilirliğini ve geri dönüşümsüz interkale oranının azaltılabileceğini ortaya koymuştur [43].

4.4. Biyokütleden Karbon Aerojel Sentezleme

Karbon aerogeller kullanılan karbon öncülerine göre üç kategoride ele alınabilir: (1) fenolik reçineden türetilmiş karbon aerogeller, (2) diğer karbon allotroplarından türetilmiş karbon aerogeller ve (3) biyokütleden türetilmiş karbon aerogeller [48].

Petrol ürünleri gibi tükenen biyokütle öncülerinden farklı olarak tükenmez biyokütle ve biyokütle atıkları, karbon aerogeller için düşük maliyetli ve çevre dostu bir öncü olarak kabul edilebilir. Aljinat, selüloz, kitosan, lignin, pektin, proteinler ve nişasta gibi birçok doğal yenilenebilir biyo kaynaktan elde edilen aerogeller araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Biyokütlenin ana bileşenleri; selüloz, hemiselüloz ve lignindir [49].

Araştırmacılar karbon aerojel eldesi için biyokütleden ekstrakte edilen selüloz, lignin, kitosan, kitin ve tanen içeren bol bulunan doğal biyopolimerler kullanmaya yönelmişlerdir. Doğal biyopolimer üretim parametreleri atık türü, ekstrakte edilen monomer türü, monomer yapısı, modifikasyonlar ve kurutma ortamındaki farklılıklar her aerogelin yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir [50].



Şekil 4.3. Biyokütle türevli karbon aerjel prekürsörleri [45].

Biyokütle türevli karbon aerjel sentezlemek üzere kullanılan birçok prekürsör Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Biyokütle türevli karbon aerjellerin sentezinde kullanılan öncül malzemeler; odun, pomelo kabuğu, kış kavunu, kabuklu deniz ürünleri (yengeç, karides), catkin, karpuz, lahana, pamuk, bakteriyel selüloz, bagas, koza, mısır, patates, durian kabuğu ve şeker kamışı gibi çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilmektedir.

Karbon aerjelin bu kaynaklar kullanılırken elde edilme süreci her kaynak için farklı aşamaları içermektedir. Karbon aerjel sentezlemek için gerekli olan süreçlerden bazıları:

- Çözelti hazırlama (sol)
- Jelleşme (jel)
- Kurutma
- Nihai karbon aerjel eldesi

Sol-jel yöntemi üretim süreci, belirli adımlardan oluşur ve her aşama, nihai ürünün özelliklerini belirleyici bir role sahiptir. Sol aşaması olarak bilinen çözelti hazırlama aşamasında biyokütle bazlı malzemeler (örneğin, selüloz, lignin, nişasta veya tarımsal atıklar) uygun çözücüler ve bağlayıcılarla bir çözeltiye dönüştürülür. Süreç,

biyokütlenin çözücü içinde homojen bir şekilde dağılmasını ve çapraz bağlanmalar için uygun kimyasal ortamın hazırlanmasını içerir. Genellikle resorsinol ve formaldehit gibi organik bağlayıcılar kullanılırken, solvent olarak su veya alkol tercih edilir. Çözeltilerin pH değerinin ayarlanması, kimyasal reaksiyon hızını ve elde edilecek jelin özelliklerini kontrol etmek için kritik öneme sahiptir. Solvent seçimi ve biyokütle işleme, nihai ürünün gözeneklilik ve homojenliğini doğrudan etkilemektedir.

Jel aşamasında hazırlanan çözelti, belirli bir süre bekletilerek veya katalizör yardımıyla jelleştirilir. Bu aşamada, biyokütle içeriği, sıvı faz içinde dağılmış katı bir ağ yapısına dönüşür. Asidik veya bazik katalizörler kullanılarak jelleşme süresi kontrol edilir. Jelleşme sırasında, üç boyutlu ağ yapısı oluşur ve malzemenin gözeneklilik ile mekanik stabilitesi büyük ölçüde bu aşamada belirlenmektedir. Jelleşme sonrası yapılan yaşlandırma işlemiyle, yapı daha dayanıklı hale getirilir ve stabilite artırılır.

Elde edilen jelin kurutulma aşamasında, jelleşmiş yapının sıvı içeriği kurutma işlemiyle uzaklaştırılır. Kurutma işlemi, nihai karbon aerogelin gözeneklilik, yoğunluk ve mekanik dayanıklılığını doğrudan etkilemektedir. Üç ana kurutma yöntemi tercih edilebilir:

Dondurarak Kurutma: Bu yöntemde, jelin sıvı fazı önce dondurulur, ardından vakum altında sublimasyon yoluyla uzaklaştırılır. Bu yöntem, düşük maliyetli bir alternatif sunar ancak kristalleşme nedeniyle gözenek yapısında deformasyon riski bulunmaktadır.

Süperkritik Kurutma: Jelin sıvı içeriği süperkritik duruma getirilir ve buharlaştırılır. Bu yöntem, gözenek yapısını mükemmel şekilde korur ancak yüksek ekipman maliyeti ve enerji tüketimi gerektirmektedir.

Hava ile Kurutma: Jelin yüzeyi kimyasal modifikasyonlarla hidrofobik hale getirilerek, kapiler kuvvetlerin etkisi azaltılır ve sıvı içerik oda sıcaklığında buharlaştırılır. Bu yöntem, endüstriyel ölçekte ekonomik bir seçenek sunar ancak gözenek yapısında çökme riski taşımaktadır.

Kurutma işlemi sonrası elde edilen yapılar, inert atmosferde (örneğin Ar veya N₂) yüksek sıcaklıkta ısıtılarak tabi tutularak karbon yapısına dönüştürülmektedir. Karbonlaştırma iki aşamada gerçekleştirilir:

Piroliz: Düşük sıcaklıkta (400-600°C) biyokütlerdeki uçucu bileşenler uzaklaştırılarak organik yapının karbon temelli yapıya dönüşmesi sağlanır.

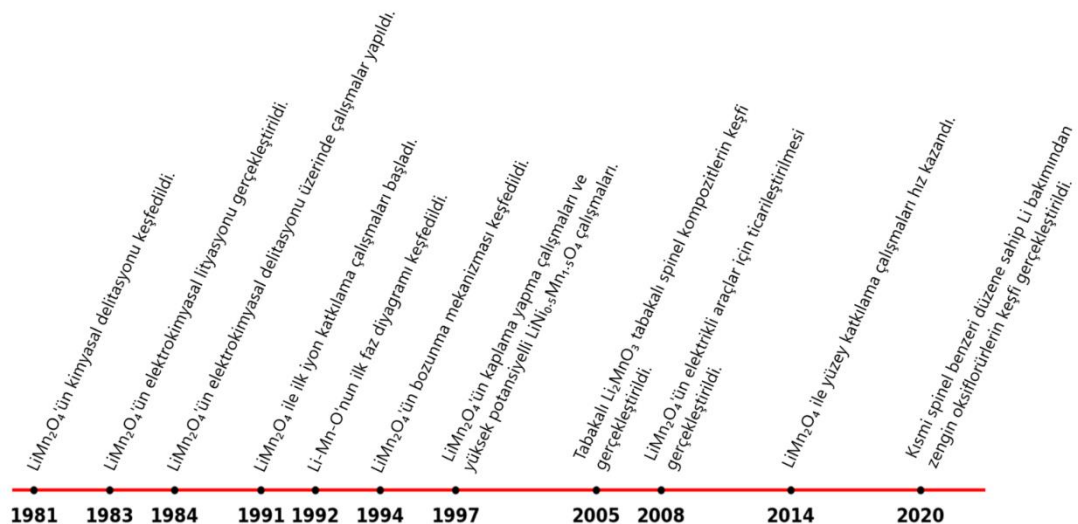
Karbonizasyon: Daha yüksek sıcaklıkta (600-1000°C) yapıdaki oksijen ve hidrojen atomları uzaklaştırılarak saf karbon yapısı elde edilir. Bu işlem sırasında elektriksel iletkenlik ve termal dayanıklılık gibi özellikler optimize edilir.

Opsiyonel olarak, karbonlaştırma sonrası aktivasyon işlemleriyle malzemenin yüzey alanı artırılabilir. Bu işlem, özellikle adsorpsiyon kapasitesi yüksek yapılar oluşturmak için kullanılmaktadır.

Biyokütleden karbon aerogel üretimi, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. Üretim sürecinin her bir aşaması, malzemenin nihai özelliklerini belirlemede kritik rol oynar. Biyokütleden elde edilen karbon aerojeller, enerji depolama sistemleri, kataliz, su arıtma ve izolasyon gibi birçok alanda kullanım potansiyeline sahiptir [47].

5. LiMn_2O_4 KATOT ELEKTROTU

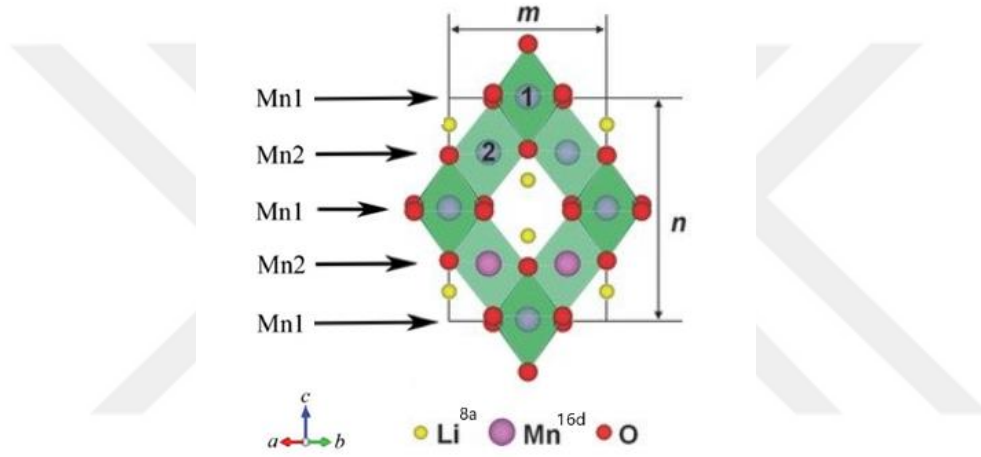
1981 yılında John Goodenough'un katmanlı LiCoO_2 elektrotların tanıtmasının ardından, bir yıl sonra Thackeray ve çalışma arkadaşları, Fe_3O_4 ve Mn_3O_4 katotlarının oda sıcaklığındaki elektrokimyasal davranışlarını incelemek üzere araştırmalara başlamışlardır. Bu çalışmalar kapsamında, Thackeray ve ekibi, lityumun spinel yapıya, metalik demir veya mangan ekstrüzyonuna gerek kalmadan, kaya tuzu tipi $\text{LiM}[\text{M}_2]\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}$ veya Mn) bileşimine dahil edilebildiğini ve daha da önemlisi, bu süreç sırasında $[\text{M}_2]\text{O}_4$ spinel çerçevesinin yapısal bütünlüğünü koruduğunu tespit etmişlerdir. Bu bulgulardan yola çıkarak Goodenough, Mn_2O_4 spinel çerçevesinin, lityum iyonlarının yapı içerisinde serbestçe yayılmasını sağlayacak üç boyutlu bir kanal ağı sunduğunu öne sürerek, lityum mangan oksit spinel LiMn_2O_4 (LMO) üzerine daha kapsamlı araştırmalar yapılması gerektiğini ifade etmiştir [51]. Mn bazlı malzemelerin karmaşık faz diyagramları, çok yönlü yapısal ve kimyasal özellikleri ile elektrokimyasal performanslarını optimize etme çalışmaları, Şekil 5.1'de gösterildiği üzere, yüksek voltajlı spinel katotlar ve diğer ileri katot malzemelerinin/kompozitlerin geliştirilmesine önemli katkılar sağlamıştır.



Şekil 5.1. Spinel katot elektrotlarının tarihsel gelişimi.

5.1. LMO Kristal Yapısı ve Elektrokimyasal Özellikleri

LMO, $Fd3m$ uzay grubu altında $A[B_2]O_4$ formülüne sahip kübik bir spinel yapıya sahiptir. Bu yapıda oksijen (O) anyonları, Şekil 5.2’de görüldüğü üzere 32e pozisyonlarında yüzey merkezli bir kübik düzen oluşturmaktadır. Mn katyonları, B bölgelerinde yer alarak 16d pozisyonundaki oktahedral sitelerin yarısını doldururken, Li katyonları 8a pozisyonundaki tetrahedral sitelerin sekizde birini işgal eder. $[B_2]O_4$ üç boyutlu yapısı, MnO_6 oktahedranlarının kenar paylaşımı yoluyla oluşur ve 16d’deki boş oktahedral alanlar sayesinde Li^+ iyonlarının üç boyutlu difüzyonuna olanak tanıyan kuvvetli bir ağ yapısı sunmaktadır [52].



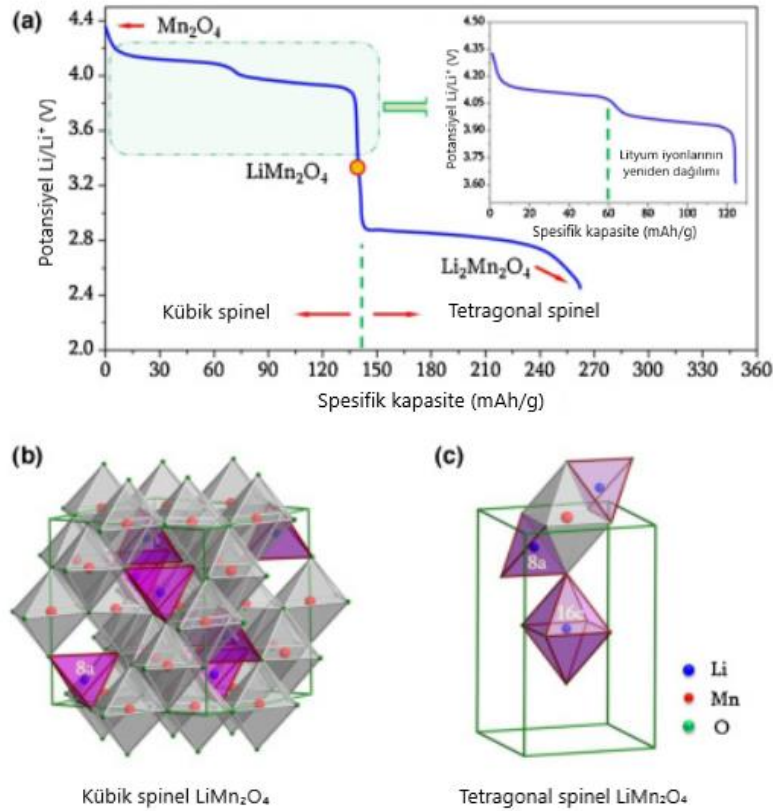
Şekil 5.2. LMO’nun [110] kristalografik doğrultu boyunca görüntülenen kristal yapısının gösterimi. Sarı küreler Li’yi, pembe küreler Mn’yi, kırmızı küreler O’yu temsil etmekte ve MnO_6 oktahedranlar yeşil renk ile gösterilmiştir. Li, 8a pozisyonunda; Mn ise 16d pozisyonunda bulunur. Farklı dizilim yoğunluklarına sahip oldukları için Mn1 ve Mn2 olarak sistemde iki farklı Mn sütunu tanımlanmıştır. Mn1 ve Mn2 sütunları bir elmas konfigürasyonu oluşturmaktadır. Ayrıca m ve n, Mn elmasının kısa ve uzun köşegenlerinin izdüşümdeki mesafelerini temsil etmektedir [53].

Li iyonları, 8a pozisyonlarından diğer 8a pozisyonlarına 16d bölgeleri üzerinden sıçrayarak hareket eder. Her bir 8a bölgesi, bir 16d bölgesi ile ortak bir yüzeye sahip olduğundan, bu düzenleme yapı içinde üç boyutlu sürekli difüzyon yollarının oluşumunu sağlamaktadır.

Şekil 5.3 (a)’da, spinel yapı $Li_xMn_2O_4$ malzemesine ait üç farklı deşarj platosu yer almaktadır. Bu deşarj platolarından 4,1 V ve 4 V seviyesindekiler, Li iyonlarının spinel yapıdaki tetrahedral bölgelere interkalasyonu ve deinterkalasyonu ile ilişkilidir. İki

aşamalı olarak gerçekleşen bu süreç, spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'te küçük tetrahedral 8a bölgelerini dolduran Li iyonlarının yeniden dağılımını ifade eder. Bu aşamada Li iyonlarının miktarı 0,5 ile 1 arasında değişirken, sistemin deşarj kapasitesi 70 ila 140 mAh/g arasında ölçülmektedir.

Ancak, Li iyonlarının miktarı 1'in üzerine çıktığında, bu iyonlar 3V'daki düşük deşarj platosuyla ilişkilendirilir ve geniş oktahedral 16d bölgelerine yerleşir. Lityum iyonlarının miktarı $x = 0$ ile 1 arasında olduğunda, Şekil 5.3 (b)'de görüldüğü üzere kübik spinel yapı stabil kalmaktadır. Şekil 5.3 (c)'de ise $x > 1$ olduğunda yapı, tetragonal spinele dönüşerek Jahn-Teller etkisi adı verilen bir distorsiyon oluşumuna yol açtığı görülmektedir. Kübik yapıdan tetragonal yapıya geçiş sırasında, c/a oranında yaklaşık %16'lık, birim hücre hacminde ise %6,5'lik bir artış meydana gelir. Kristal yapıdaki değişim, aynı zamanda elektrot potansiyelinde yaklaşık 1V'luk bir düşüşe sebep olur ve Jahn-Teller bozunması olarak tanımlanmaktadır [28].



Şekil 5.3. (a) Spinel yapısındaki LMO'nun deşarj eğrisinin profili, (b) LiO_4 tetrahedronlarının boşluklarını dolduran kübik spinel yapısı ve Li iyonlarının düzeni, (c) Li iyonlarının, LMO yapısına kıyasla, 16d oktahedronlarını işgal etmeye başladığı tetragonal spinel yapısındaki polihedronlar arasındaki ilişkilerin gösterimi [28].

LMO malzemesi, genellikle 4 V'un altındaki voltajlarda, Li/Li⁺ referansına göre yaklaşık 140 mAh/g'lik sınırlı bir pratik kapasiteyle kullanılmakta olup, Jahn-Teller bozulmasını önlemek için bu sınırlandırma tercih edilmektedir. Bu değer, LMO'nun teorik kapasitesi olan 148 mAh/g'ye yakındır, ancak Li₂Mn₂O₄'ün teorik kapasitesi olan 296 mAh/g'ye kıyasla oldukça düşüktür. Bununla birlikte, LMO, 4V gerilim bölgesinde bile, özellikle yüksek sıcaklıklarda, kapasite kaybı yaşama eğilimi göstermektedir. Bu kapasite kaybı, çeşitli zararlı etkilerden kaynaklanmaktadır. Bu kapasite kaybı, parçacık yüzeyinde denge dışı çevrim koşulları altında Jahn-Teller bozulması, Mn'nin elektrolite çözünmesi, 4V bölgesinde iki kübik fazın oluşumu, kristalliğin kaybolması ve çevrim sırasında mikro gerilmelerin gelişmesi gibi birkaç zararlı etkiden kaynaklanabilir. Bu etkiler, kapasite kaybının temel nedenleri olarak tanımlanmaktadır ve ilgili ayrıntılar Tablo 5.1'de sunulmuştur.

Bu zararlı etkilerin önlenmesi ve malzemenin performansını iyileştirmek amacıyla çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu stratejiler arasında, Mn'nin aşırı oksidasyonu sonucu stokiometrik olmayan LiMn₂O_{4+δ} fazlarının sentezlenmesi, katyonik ikame teknikleriyle LiM_yMn_{2-y}O₄ bileşiklerinin (M = Li, Cr, Co, Ni, Cu gibi) elde edilmesi ve yüzey modifikasyonları yer almaktadır. Ancak, bu yaklaşımlar genellikle belirli seviyelerde kapasite kayıplarına yol açabilmektedir. Bunun yanı sıra, parçacık boyutunun küçültülmesi, manganın çözünmesi haricindeki zararlı etkileri hafifletmekte ve LMO'nun elektrokimyasal performansını geliştirmek için etkili bir alternatif sunmaktadır. Bu yaklaşım, malzemenin genel performansını iyileştirmeye yönelik umut verici bir strateji olarak kabul edilmektedir.

Tablo 5.1. LMO katot elektrotunun kararsızlığına ve kapasitesinin azalmasına sebep olabilecek zararlı etkiler [54].

Zararlı Etki	Zararlı etki mekanizması	Genel çözüm	Mevcut çözümün sınırlaması	İyileştirilmesine yönelik öneri
Jahn-Teller bozunması	Şiddetli hacim değişimi	Sitokiometrik olmayan spinel, metal iyonu katkılama	Düşük kapasite	Parçacık boyutu küçültme
Mn'nin elektrolite çözünmesi	Orantısızlık reaksiyonu	Yüzey modifikasyonu	Düşük kapasite	Kaplama malzemesini azaltma
İki ayrı kübik faz oluşumu	Yapısal dengesizlik	Sitokiometrik olmayan spinel	Düşük kapasite	Parçacık boyutu küçültme

Tablo 5.2. (Devamı) LMO katot elektrotunun kararsızlığına ve kapasitesinin azalmasına sebep olabilecek zararlı etkiler [54].

Zararlı Etki	Zararlı etki mekanizması	Genel çözüm	Mevcut çözümün sınırlaması	İyileştirilmesine yönelik öneri
Kristalğin kaybolması	Yapısal bozunma	Sitokiyometrik olmayan spinel	Düşük kapasite	Parçacık boyutu küçültme
Mikro gerilmelerin gelişimi	Hacim değişimi	Metal iyonu katkılama	Düşük kapasite	Parçacık boyutu küçültme

5.2. LMO Üretim Yöntemleri

Spinel LMO'nun sentezi, temel olarak katı faz reaksiyon yöntemi ve sıvı faz reaksiyon yöntemi olmak üzere iki ana yöntemle gerçekleştirilmektedir. Katı faz reaksiyon yöntemi, yüksek sıcaklıkta katı hal yöntemi, eriyik emprenye tekniği, mikrodalga sentez yöntemi gibi çeşitli alt yöntemleri içermektedir. Sıvı faz reaksiyon yöntemi ise sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntem gibi teknikleri kapsamaktadır. Bu sentezleme yöntemlerinden bazılarının özellikleri Tablo 5.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.3. LMO eldesi için sentezleme yöntemlerinin kıyaslanması [55].

Sentezleme yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Katı hal reaksiyonları	-Birkaç aşamadan oluşan basit bir süreç -Endüstriyel boyutta uygulanabilirlik	-Düzensiz parçacık dağılımı -Kontrol edilemeyen parçacık boyutu -Reaktiflerin homojen olmayan şekilde karıştırılması olasılığı -Yüksek sentez sıcaklığı -Uzun kalsinasyon süresi -Yüksek enerji tüketimi
Sol-jel yöntemi	-Kimyasalların homojen karışım kolaylığı -Kristalliğin geliştirilmiş olması -Kısa ısıtılma süresi -Düşük sentez sıcaklığı -Homojen boyutta parçacık dağılımı	-Endüstriyel boyutta uygulanabilirliği zor -İstenilen oksit miktarını elde etmek için yüksek miktarda hammadde ihtiyacı -Yüksek miktarda gaz halinde bileşik oluşumu -Pahalı hammadde
Yanma yöntemi	-Yüksek yüzey alanına sahip malzeme -Kısa ısıtılma süresi -Ek kalsinasyon işlemi ihtiyacının olmaması	-Parçacık kümelenmesi ihtimali
Eş zamanlı çökeltme yöntemi	-Sentezlenen malzemede yüksek kristallik	-Geniş parçacık dağılımı

Tablo 5.4. (Devamı) LMO eldesi için sentezleme yöntemlerinin kıyaslanması [55].

Sentezleme yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Hidrotermal reaksiyonlar	-Kolay sentezleme -Yüksek reaksiyon verimi -Düşük sentez sıcaklığı -Düşük enerji tüketimi	-Pahalı sentez ekipmanlarının olması
Sprey-piroliz	-Yüksek saflıkta malzeme sentezi -Kısa reaksiyon süresi -Kontrol edilebilir parçacık boyutu -Organik bileşenlerin ortadan kaldırılması	-Düşük biriktirme oranı -Öncül çözelti atığı

5.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, manganez ve lityum tuzlarının kompleks yapıcı bir madde ile çözeltiye alınması, bu çözeltilerin jelleştirilmesi ve ardından düşük sayılabilecek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işlemiyle nihai ürünün elde edilmesini içeren bir süreçtir. Bu yöntem, Mn ve Li iyonlarının çözeltide daha homojen bir dağılım göstermesini sağlar, reaksiyonun daha tamamlanmış bir şekilde gerçekleşmesine olanak tanır, reaksiyon süresini kısaltır ve elde edilen LMO'nun partikül boyutunun daha küçük olmasını sağlar. Ancak, sol-jel yöntemi çevresel dezavantajlara sahiptir. Süreçte geri dönüştürülmesi güç olan çok sayıda organik çözücü kullanıldığından, bu yöntemin büyük ölçekli ticari üretim için uygulanabilirliği sınırlıdır.

Hwang ve çalışma arkadaşları, akrilik asit destekli sol-jel yöntemi kullanarak sıcaklığın spinel LMO'nun partikül boyutu, morfolojisi ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde incelemiştir. Çalışmada, artan sıcaklığın tane boyutunda büyümeye ve daha yüksek kristallik düzeyine sahip spinel LMO oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal test sonuçları, 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sentezlenen malzemelerin düşük başlangıç deşarj kapasitesine ve zayıf çevrim ömrüne sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu olumsuzluklar, yapısal bozulma ve organik elektrolit içinde Mn^{+3} iyonlarının aşırı miktarda bulunmasından kaynaklanan manganez çözünmesi ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, pilin montajından sonra kalan herhangi bir nemin, $LiPF_6$ ile reaksiyona girerek katı elektrolit ara fazı (SEI) tabakasını bozduğu ve aktif katot malzemelerine zarar

verdiği tespit edilmiştir. Bu reaksiyon, elektrolit çözeltisinde HF oluşumuna yol açarak manganez çözünmesini daha da artırmaktadır [56].

5.2.2. Katı hal sentez yöntemi

Katı hal sentez yöntemi, spinel tipi LMO üretimi için kullanılan geleneksel bir yöntem olup, lityum tuzu ve manganez oksidini belirli bir oranla karıştırıp öğütterek, ardından yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yaparak nihai ürünü elde etmeyi amaçlar. Bu yöntem, basitliği ve uygulama kolaylığıyla öne çıkar. Katı faz sentez sürecinde, kalsinasyon sıcaklığı, soğutma hızı ve kullanılan hammaddelerin özellikleri, nihai ürünün elektrokimyasal performansını doğrudan etkileyen önemli faktörlerdir. Bu yöntemin avantajı, ticari boyutta üretim yapabilme imkanı sunmasıdır.

Katı hal reaksiyonlarının en kritik aşamaları, öncü bileşenlerin karıştırılması ve ısıtma işlemidir. Geleneksel sentez yöntemlerinde, kimyasal öncüller genellikle etanol ile bilyeli değirmende belirli bir süre boyunca öğütülür. Wei ve arkadaşları, LMO sentezi için kimyasal öncülleri farklı sürelerle (0, 2, 4, 6 ve 8 saat) öğütmüşlerdir. En iyi elektrokimyasal performans, 6 saat öğütülen numunede gözlemlenmiştir. Bu numune, 0,5 C hızında 129,3 mAh/g'lık başlangıç deşarj kapasitesine sahip olmuş ve 30 çevrim sonunda yalnızca %5,05 kapasite kaybı göstermiştir. Ayrıca, en düşük Mn^{+2} iyonu konsantrasyonunun 6 saat öğütülen numunede tespit edildiği belirtilmiştir [57].

Zhao ve arkadaşları ise, LMO nanoçubuk yapılar üretmek için katı hal sentez yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada, Mn_3O_4 ile Li kimyasal öncülleri karıştırılarak 700°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. 700°C'de sinterlenen numunede iyi şekillendirilmiş LMO nanoçubukları elde edilmiştir ve sıcaklık arttıkça çubukların boyutlarında kısılma gözlemlenmiştir. Bu numune, en düşük yük transfer direncini göstermiştir, bu da lityum iyonlarının difüzyonunun kolaylaştığını göstermektedir [58].

5.2.3. Mikrodalga sinterleme yöntemi

Mikrodalga sinterleme yöntemi, malzeme ile mikrodalga arasındaki doğrudan etkileşimle gerekli sıcaklığa ulaşan bir ısıtma tekniği kullanır. Bu yöntem, hızlı ısıtma hızı, yüksek enerji verimliliği ve hızlı sentezleme özellikleri ile öne çıkar. Mikrodalga sinterleme, LMO'nun çokyüzlü morfolojisinin oluşumuna katkıda bulunur. Kristalizasyonun mükemmel olması ve hızlı büyüme hızı sayesinde, çokyüzlü

kristaller bir arada büyüyebilir. Çoğu zaman bu yöntem, diğer üretim yöntemleriyle birlikte kullanılmaktadır. Ancak, mikrodalga sinterleme yönteminin büyük ölçekli ticari üretim için uygulanması, ekipman malzemesi ve sıcaklık kontrol cihazları gibi yüksek gereksinimleri ve hammaddelerin saf olma zorunluluğu nedeniyle zordur. Nkosi ve arkadaşları, mikrodalga sentez yönteminin, LMO ve Al katkılı LMO'nun mangan değerlik durumunu, yapısını ve morfolojik bütünlüğünü kontrol ederek çevrim davranışını iyileştirebileceğini belirtmişlerdir. Bu yöntem, LMO tozunun kapasite korumasını artırmak için de kullanılabilir. Mikrodalga sinterleme yöntemi yalnızca hızlı kimyasal reaksiyonlar elde etmek için değil, aynı zamanda elektrot malzemelerinin fiziko-kimyasal özelliklerini geliştirmek için de etkilidir [59].

5.2.4. Eriyik emprenye yöntemi

Eriyik emprenye yöntemi, düşük erime noktasına sahip lityum tuzlarının (LiOH veya LiF) eriyik hale getirilerek LMO üretimi için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, yüksek sıcaklıkta katı faz sentezi ile benzerlik göstermektedir. Eritilen lityum tuzu, mangan oksit ile tamamen karıştırılır ve oksit gözeneklerine nüfuz eder. Ardından, spinel LMO elde etmek için yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yapılır. Eriyik emprenye yöntemi, öncü kimyasallar arasındaki temas yüzeyini artırarak faz homojenliğini iyileştirir, lityum difüzyon süresini kısaltır ve böylece katı hal reaksiyonunun hızlanmasını sağlar. Ancak bu yöntem, karmaşıklığı ve deneysel parametrelerin kontrol edilmesinin zorluğu nedeniyle bazı zorluklar içermektedir.

Xie ve arkadaşları, eriyik emprenye yöntemini kullanarak ultra yüksek kararlı LMO nanoçubukları sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, LMO nanoçubukları sentezlemek için gözenekli Mn₃O₄ nanoçubukları kullanılmış ve vakum destekli bir emprenye yöntemi geliştirilerek LiOH'ın nanogözeneklere transferi sağlanmıştır. Sonuç olarak, elde edilen LMO nanoçubukları 0.5C'de 114 mAh/g başlangıç deşarj kapasitesine sahip olmuş, mükemmel çevrim ömrü sergileyerek (1000 çevrimden sonra 3C hızında %95.6 kapasite korunumu) yüksek akımlarda bile iyi kapasite performansı göstermiştir [60].

5.2.5. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntemde, genellikle mangan oksit, lityum tuzu veya lityum hidroksit çözeltisi karıştırılır ve ardından LMO üretimi için yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında işlem yapılır. Bu yöntemle elde edilen spinel LMO, düşük sentez sıcaklıkları

ve daha kontrollü morfolojik özellikler sunar. Hidrotermal yöntemle sentezlenen LMO, daha küçük partikül boyutlarına ve daha büyük yüzey alanlarına sahip olup, bu özellikler spinel LMO'nun elektrokimyasal performansını, özellikle döngü performansını iyileştirmektedir. Ancak, sentezlenen ürünün kristal yapısı zayıf olabilir ve ürün, ısıtılma işlemi gereksinimiyle birlikte bazı Mn_2O_3 kalıntıları içerebilir, bu da malzemenin elektrokimyasal özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Sathiyaraj ve arkadaşları, yüksek basınç altında hidrojen peroksit destekli hidrotermal reaksiyon yöntemiyle LMO nanoçubukları üretmişlerdir. Kimyasal öncüller karıştırıldıktan sonra, $140^{\circ}C$ 'de 12 saat boyunca basınçlı bir kapta tutulmuş ve elde edilen çökelti kurutulduktan sonra yıkama işlemi uygulanmıştır. Isıl işleme gerek duyulmadan elde edilen 100 nm uzunluğunda ve 50 nm çapında LMO nanoçubukları, 118 mAh/g'lık başlangıç deşarj kapasitesine sahip olmuştur. İlk 10 çevrimde kapasite kaybı (~%9) gözlemlenmiş, ancak bu kayıp stabilize olmuş ve sonraki 40 çevrimde kapasitenin yalnızca %2'si kaybolmuştur [61].



6. SİLİSYUM ANOT ELEKTROTLARI

Silisyumun elektrokimyasal kullanımları, enerji depolama ve dönüştürme sistemleri açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu teknolojilerin gelişimi, 20. yüzyılın ortalarından itibaren ilerleyen çeşitli bilimsel keşiflere dayanmaktadır.

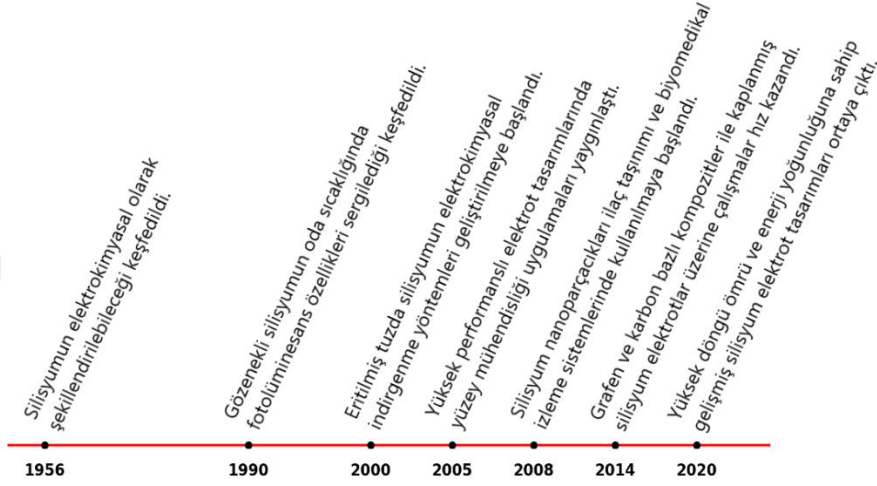
Silisyumun elektrokimyasal özellikleriyle ilgili ilk sistematik çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. 1956'da Uhlir, silisyumun elektrokimyasal olarak şekillendirilebileceğini keşfetmiş ve bu çalışma, gözenekli silisyum (P-Si) üretimi için bir temel oluşturmuştur. 1990 yılında Canham, oda sıcaklığında görünür fotoluminesans sergileyen elektrokimyasal olarak üretilmiş P-Si'nin optoelektronik uygulamalarda potansiyel taşıdığını göstermiştir. Bu keşif, silisyumun yüzey mühendisliği ve nanoyapılandırma alanında geniş çaplı araştırmalara yol açmıştır.

Elektrokimyasal yöntemlerle silisyum elektrotların üretimi ve geliştirilmesi, çeşitli önemli aşamalardan geçmiştir. Gözenekli silisyum, fotoluminesans özellikleri sayesinde sensörler, lazerler ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle, silisyum nanoparçacıkları ilaç taşınımında kullanılmış ve kızılötesi emisyonu biyomedikal izleme için yeni olanaklar sunmuştur. Bunun yanında, silisyum yüzeyine uygulanan elektrokimyasal nano-mikro yapılar, fotovoltaiik cihazların enerji dönüşüm verimliliğini artırmış, güneş yakıtı üretimi ve fotovoltaiik sistemlerin performansını optimize etmede önemli bir rol oynamıştır.

2000'li yıllarda, yüksek sıcaklıkta eritilmiş tuz ortamlarında silisyumun elektrokimyasal indirgenmesi yöntemi keşfedilmiştir. Bu yöntem, yüksek saflıkta silisyum üretimi için yeni süreçlerin temelini oluşturmuştur. Juzeliūnas ve Fray tarafından geliştirilen bu yaklaşım, çevre dostu ve güvenli çözümler sunarak endüstriyel uygulamalara olanak sağlamıştır. Ayrıca, elektrokimyasal yöntemlerle doplanmış silisyum ve P-N eklem yapılarının üretimi, güneş pilleri ve yarı iletken cihazlar için maliyet düşürme ve enerji verimliliği artırma potansiyeline sahiptir.

Günümüzde, silisyum elektrotların geliştirilmesinde kendini onaran elektrotlar ve yüksek performanslı malzemeler gibi yenilikçi yaklaşımlara odaklanılmaktadır.

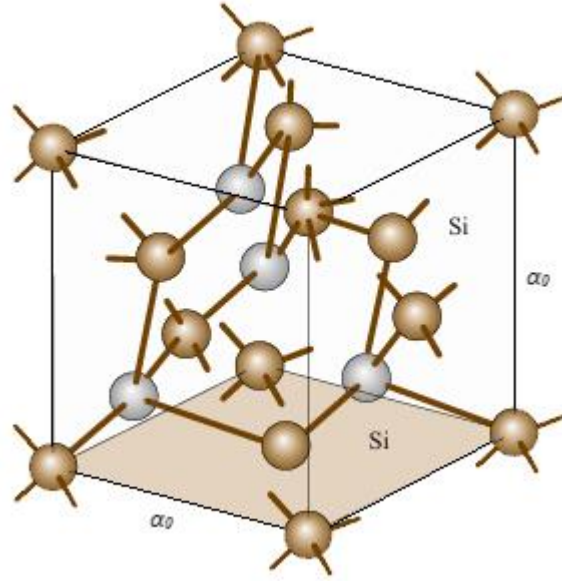
Özellikle lityum-iyon bataryalarda kullanılan silisyum elektrotların, hacim değişimlerine uyum sağlama ve hasarları kendiliğinden tamir etme yetenekleri üzerine çalışmalar sürmektedir. Grafen kaplama, silisyum-karbon nanokompozitler ve gözenekli tasarımlar gibi yöntemlerle, döngü ömrünün artırılması ve kapasite kayıplarının azaltılması hedeflenmektedir. Si elektrotların tarihsel olarak gelişimi Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



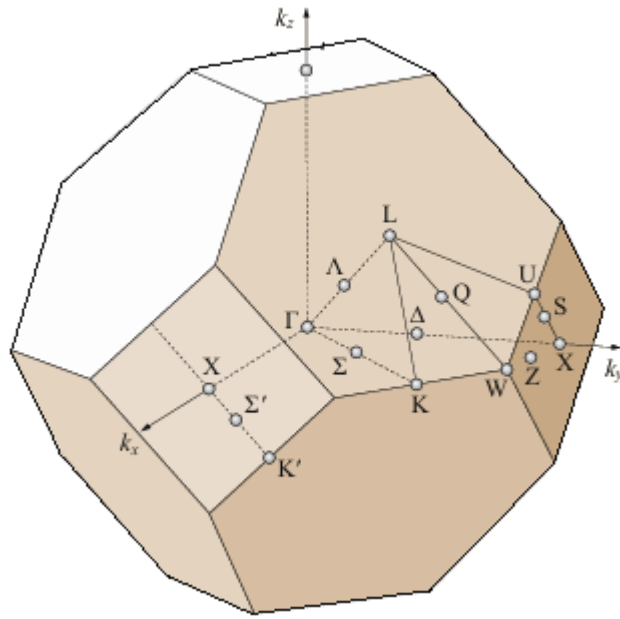
Şekil 6.1. Silisyum elektrotların tarihsel gelişimi [62].

6.1. Si'nin Kristal Yapısı ve Elektrokimyasal Özellikleri

Silisyum (Si), Şekil 6.1’de görüldüğü üzere genellikle yüzey merkezli kübik (FCC) örgüde elmas kristal yapısında kristalleşmektedir. Bu kristal yapıya sahip diğer elementler arasında karbon (C), germanyum (Ge) ve kalay (Sn) bulunur. Elektron bant yapılarının incelenmesinde kritik bir kavram olan Brillouin bölgesi (BZ), ters uzay örgüsündeki bir ilkel hücreyi temsil eder. Bu durumda, yüzey merkezli kübik gerçek uzay örgüsüne karşılık gelen ters uzay örgüsü, hacim merkezli kübik (BCC) bir yapıda şekillenir. Brillouin bölgesindeki önemli referans noktaları ve yönler, Şekil 6.2’de detaylı bir şekilde gösterilmektedir. Katı hal fiziğinde, elektronların enerji seviyeleri ve durumları, Bloch fonksiyonları ile tanımlanan dalga fonksiyonları kullanılarak açıklanmaktadır [63].



Şekil 6.2. Si'nin elmas kristal yapısı [63].



Şekil 6.3. Si'nin FCC örgüsünün Brillouin bölgesi [63].

Günümüzde ticari lityum-iyon pillerin (LIB'ler) depolama kapasitesi, elektrot malzemeleri tarafından sınırlandırılmaktadır. Özellikle, geleneksel grafit anotun maksimum teorik gravimetrik kapasitesi yalnızca 372 mAh/g olup, anot olarak lityum metali kullanıldığında elde edilen 4200 mAh/g ile karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değerdir. Şarj-deşarj döngüleri sırasında dendrit oluşumuna ilişkin güvenlik endişeleri, lityum metal anotların yeniden şarj edilebilir piller için uygulanabilir bir

alternatif olmasını engellemektedir [64]. Bununla birlikte, anot teorik kapasitesi daha yüksek bir malzeme ile değiştirmek, ihtiyaç olmaya devam etmektedir.

Şarj ve deşarj döngüleri sırasında, kristalin silikon ve amorf lityum-silikon alaşımları, elektrokimyasal etkilerle birbirine dönüşüm yaparak karşılıklı bir değişim sürecine girer. Lityumlar araya eklendiğinde, kristal yapıdaki silisyum aşamalı olarak amorf $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 'e dönüşmekte ve tüm aşama kristal silisyumla amorf silisyum arasında bir faz değişimi görülmektedir [65]. Silisyumun lityum iyonları ile alaşım oluşturma yeteneği alaşım reaksiyon mekanizmasıdır ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ gibi yüksek lityum kapasitesine sahip bir dizi alaşım bileşiklerinin oluşumuna izin verir. Bu süreçte, teorik özgül kapasite 4200 mAh/g gibi etkileyici bir değere ulaşabilir. Ancak, lityasyon ve delityasyon sırasında silisyum anotlarında %300-400 oranında hacim değişimi gözlemlenir. Bu genişleme ve daralma döngüleri, silisyumun kristal yapısında önemli stresler yaratır. Bu stresler, anot yapısının bozulmasına ve mekanik kararsızlığa neden olarak elektrot performansını olumsuz etkiler.

Bu hacim değişiklikleri, anot malzemesinin elektriksel iletkenliğini düşürür ve anot-elektrolit arayüzünde kararsızlıklara yol açar. Özellikle, katmanların ayrışması ve iç direnç artışı, kapasitansın hızla azalmasına neden olur. Ayrıca, bu süreçler sırasında, elektrot yüzeyinde yan ürünlerin oluşumu gözlemlenir; bu da hem elektrotun hem de bataryanın genel döngü ömrünü kısaltır.

Silisyumun elektrokimyasal döngüleri sırasında karşılaşılan temel zorluklardan biri de, lityum iyonlarının tekrarlı giriş-çıkışı ile ortaya çıkan yapısal bozulmadır. Bu bozulma, silisyum anotlarının elektriksel bağlantısını zayıflatır ve aktif malzeme kaybına neden olur. Ayrıca, silisyum anotlarındaki yüzey kararsızlığı, katı elektrolit ara fazının (SEI) sürekli olarak yeniden oluşmasını gerektirir. Bu, elektrolitin tükenmesine ve batarya verimliliğinin azalmasına neden olur [62].

Bu sorunların üstesinden gelmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Örneğin, nanoyapılı silisyum kullanımı, Li^+ iyonlarının difüzyon yolunu kısaltarak ve hacimsel gerilimlere karşı daha yüksek tolerans sağlayarak çevrim performansını iyileştirmektedir [66]. Ayrıca, karbon bazlı malzemelerle silisyumun kombine edilmesi, karbon matrisinin silisyumun hacimsel genleşmesini dengelemesi, elektrik iletkenliğini artırması ve Li^+ iyonlarının hızlı difüzyonuna olanak sağlaması gibi

avantajlar sunmaktadır [67]. Bu iki yaklaşım, Si tabanlı kompozitlerin performansını optimize etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

6.2. Saf Si Üretim Yöntemleri

6.2.1. Silika indirgeme yöntemleri

Silisyum elde etmek için öncelikle SiO₂ nanokürelerinin hazırlanması gereklidir. SiO₂ nanoparçacıklarının sentezi için kullanılan yöntemde başlangıç malzemesi olarak tetraetilortosilikat (TEOS) tercih edilmektedir. Bu süreçte, TEOS'un yanı sıra baz katalizör, deiyonize su ve çözücü olarak etanol kullanılır. Sentez işlemi, literatürde Stöber metodu olarak bilinen bir teknikle gerçekleştirilir [68].

Stöber yönteminde, silisyum alkoksit türevi olan TEOS, bazik bir katalizör (örneğin, amonyak) varlığında alkol ortamında hidroliz edilir. Bu reaksiyon, kontrollü koşullar altında gerçekleştirilerek homojen bir sol oluşturulmasını sağlar. Daha sonra bu sol, belli bir süre yaşlandırılarak alkolün buharlaşmasına olanak tanınır. Yaşlandırma aşamasının ardından, sistem belirli bir sıcaklıkta santrifüj işlemine tabi tutulur. Bu işlem sonucunda, homojen boyut dağılımına sahip toz halindeki SiO₂ nanoparçacıkları elde edilir. Bu yöntem, kontrollü boyut ve morfolojiye sahip nanoparçacık üretiminde etkin bir yaklaşım sunmakta olup, SiO₂'nin silisyuma indirgenmesinde gerekli olan temel ara ürünün hazırlanmasında kritik bir rol oynamaktadır [69].

6.2.2. Karbotermik indirgeme yöntemi

Silisyum, yüksek sıcaklıklarda karbon varlığında kuvarsın indirgenmesi yoluyla üretilir. Günümüzde, bu yöntem metalürjik derece silisyumun üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olup, elektrik ark ocakları bu süreçte kritik bir rol oynamaktadır. Karbotermik indirgeme yöntemi, kuvars kayası ve çeşitli indirgeyicilerin (örneğin, kok kömürü, odun kömürü, kömür ve talaş) bir elektrik ark fırınına yüklenmesiyle başlar. Fırında, sıcaklık yaklaşık 2127°C'ye yükseltilir ve silika, karbon ile reaksiyona sokularak indirgenir. Bu indirgeme işlemi, birkaç aşamalı reaksiyonla gerçekleştirilir. Süreçte meydana gelen reaksiyonlar şu şekilde ifade edilebilir [70]:





Bu aşamaların sonunda, elemental silisyum üretilmiş olur. İndirgeme maddeleri ve saflık seviyesi karbotermik indirgeme sürecinde kullanılan indirgeyici karışımlar (örneğin, linyit, petrol-kok, odun kömürü, talaş) nihai ürünün saflığını doğrudan etkilemektedir. Bu maddeler, silisyumda istenmeyen safsızlıkların ana kaynağıdır. Brezilya'da metalürjik derece silisyum üretiminde indirgeme maddesi olarak yalnızca yüksek kaliteli kuvars değil, aynı zamanda odun kömürü de kullanılmaktadır. Bu süreçte iyi kontrol edilen işleme koşulları ve ham madde altında %99,88'e varan bir saflığa ulaşabilen Brezilya metalürjik silisyumunun kalitesine yansıtmaktadır [71].

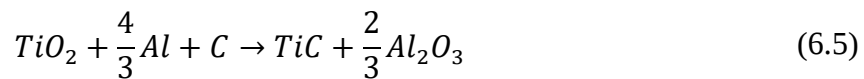
6.2.3. Alüminotermik indirgeme

Alüminyumun indirgeme ajanı olarak kullanıldığı bu süreç, alüminotermik indirgeme olarak adlandırılmaktadır. Alüminyum, silisyuma göre daha aktif bir metal olduğu için silisyum dioksidi (SiO_2) indirgeme yeteneğine sahiptir. Bu reaksiyon, oldukça ekzotermik bir yapıya sahiptir ve ortaya çıkan serbest ısı, reaksiyonu sürdürmek için gereken enerjiyi sağlayarak bir yanma cephesinin hızla yayılmasını mümkün kılar. Bu özellik, özellikle kompozit malzemelerin sentezi için bu yöntemin tercih edilmesini sağlamaktadır. Alüminotermik indirgeme yöntemi, çeşitli metallerin ve bileşiklerin üretimi için kullanılabilir [72]. Örnek reaksiyonlar aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

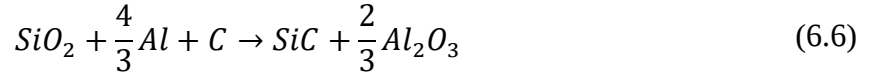
Krom İçin:



Titanyum İçin:



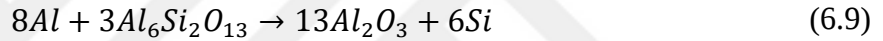
Silisyum İçin:



Alümina, alüminyum ve silisyum kompozit malzemelerinin sentezi, alüminotermik indirgeme yöntemiyle aşağıdaki reaksiyonla gerçekleştirilir [73].



Bu reaksiyon, silisyum üretimi için uygulanabilir bir yöntemdir. Mullitten silisyum indirgenmesi sürecinde gerçekleşen iki olası reaksiyon ise şu şekilde ifade edilmektedir:



6.2.4. Kalsiyotermik indirgeme

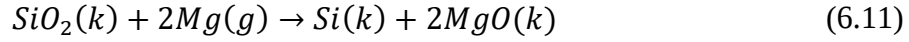
Kalsiyotermik indirgeme yöntemi, alüminotermik indirgeme işlemine benzeyen bir yaklaşım olarak dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, Mishra ve çalışma arkadaşları tarafından amorf silikanın (kavuzdan elde edilen) kalsiyum kullanılarak silisyuma dönüştürülmesi üzerine bir araştırma çalışması gerçekleştirilmiştir [74]. Bu işlem sırasında meydana gelen indirgeme reaksiyonu, aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:



Reaksiyon, amorf silikanın 720°C'de kalsiyum ile indirgenmesiyle gerçekleşmektedir. Süreç sonrasında ürün, konsantre nitrik asit (HNO₃) ve hidroflorik asit (HF) kullanılarak asit liçi işlemine tabi tutulmaktadır. Bu saflaştırma adımının ardından elde edilen silisyumun nihai saflığının %99.9 olduğu bildirilmiştir [74].

6.2.5. Magnezotermik indirgeme

Son yıllarda, mikro ve nano yapıya sahip çeşitli silika (SiO_2) türlerinin magnezotermik indirgeme yöntemiyle işlenmesi büyük ilgi görmüştür. Bu yöntemde, silikanın indirgenmesi şu temel reaksiyona dayanır:

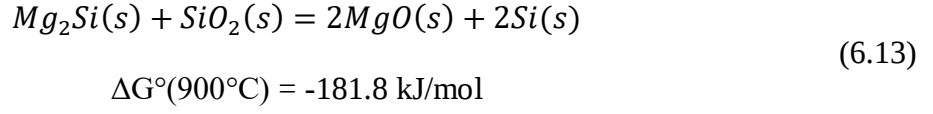
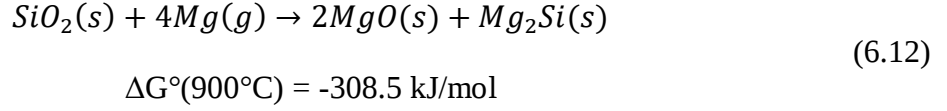


Bu reaksiyonun magnezyum kullanılarak gerçekleştirilebileceği pek çok çalışmada doğrulanmıştır. Magnezotermik indirgeme, nispeten düşük sıcaklık aralığında (600°C - 900°C) gerçekleştirilebilmekte ve bu sayede orijinal mikro ve nano yapıların korunarak silisyuma indirgenmesi sağlanmaktadır [75].

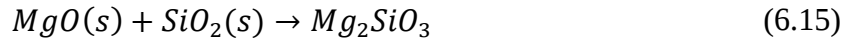
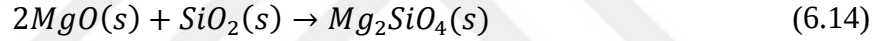
Magnezotermik indirgeme, silisyum üretimi için umut vadeden ve ekonomik açıdan avantajlı bir yöntem olmakla birlikte, bu yöntemle üretilen silisyum miktarları günümüzde hala sınırlı düzeydedir. İndirgeme sürecinde, yüksek derecede ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyonun yeterince kontrol edilmediği durumlarda, ciddi hasarlara yol açabilecek tehlikeler ortaya çıkabilir. Ayrıca, işlem sırasında yan reaksiyonların meydana gelmesi, istenmeyen ürünlerin, özellikle magnezyum silisit (Mg_2Si) ve magnezyum silikat (Mg_2SiO_4) gibi bileşiklerin oluşmasına neden olur. Bu yan ürünler, silisyum verimini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Reaksiyonun ardından oluşan Mg_2Si , genellikle hidroklorik asit (HCl) ile aşındırma yöntemiyle uzaklaştırılır. Ancak bu süreç, silan (SiH_4) gazı oluşumuna neden olabilir. Silan gazının havayla teması durumunda yanıcı bir reaksiyon meydana gelir ve kıvılcım veya küçük patlamalar gözlemlenebilir. Bu durum, işlemin güvenliğini sağlamak açısından reaksiyonun dikkatle izlenmesi ve uygun şekilde yönetilmesini zorunlu kılmaktadır [76].

Bununla birlikte, magnezotermik indirgeme yöntemiyle silisyum üretimi, reaksiyona girmemiş silikanın yanı sıra magnezyum silisit (Mg_2Si) oluşumuyla sonuçlanan eksik indirgemenin neden olduğu önemli bir sınırlamaya sahiptir [77]. Bu eksik indirgeme, sürecin verimliliğini ve ürün saflığını olumsuz etkileyen kritik bir faktördür. Reaksiyonun erken aşamalarında Mg_2Si oluşumu gerçekleşir ve bu süreç, silikanın tam indirgenmesini engelleyebilir. Daha sonra, Mg_2Si 'nin silika (SiO_2) ile etkileşimi, aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla devam eder [78]:



Magnezyumun erime noktası olan 650°C'de, Mg buharı kullanılarak silika (SiO₂) nanokristallerinin silisyuma dönüştürülmesi mümkündür. Bu işlem sırasında, indirgeme reaksiyonu SiO₂ partiküllerinin yüzeyinden başlayarak iç kısımlarına doğru ilerler ve MgO ile silisyum karışımı oluşur. Silikanın tam indirgenmesi, yeterli miktarda ve doğru koşullarda Mg buharı sağlanmasıyla mümkün olur. Ancak, Mg buharı basıncı yeterince yüksek değilse, özellikle SiO₂ ve MgO'nun bulunduğu arayüzey bölgelerinde yan reaksiyonlar meydana gelir ve bu da magnezyum silikat (Mg₂SiO₄ ve MgSiO₃ gibi) denklem 6.14 ve 6.15'te olduğu gibi istenmeyen ürünlerin oluşumuna yol açabilir [79]:



Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen modifiye Stöber yöntemi ve magnezotermik indirgeme süreçlerinin bir kombinasyonu ile üretilen içi boş Si/C elektrotların, 50 çevrimden sonra 470 mAh/g başlangıç deşarj kapasitesi ve 554 mAh/g sabit şarj kapasitesi ile %71,4 kulombik verimlilik sağladığı bildirilmiştir [80].

Bao ve çalışma arkadaşları ise magnezyumun erime noktası olan 650°C'de Mg buharı kullanarak SiO₂ gözenekli nanokristallerinin silisyuma dönüştürüldüğünü rapor etmiştir. Bu indirgeme işlemi sırasında reaksiyon, silisyum partiküllerinin yüzeyinden başlayarak iç kısımlarına doğru ilerlemekte ve MgO ile silisyum karışımının oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Göreceli olarak düşük sıcaklıkta (650°C) gerçekleştirilen bu indirgeme işlemi, silisyum ürünün kaba taneli yapıya dönüşmesini ve sinterlenmesini önemli ölçüde engelleyerek, MgO ile silisyumun iç içe geçmiş fazlarının oluşumunu sağlamıştır [81].

Mg₂Si oluşumunun, kullanılan magnezyum miktarına ve indirgeme sıcaklığına bağlı olduğu belirtilmiştir. Magnezyum miktarındaki azalma Mg₂Si oluşumunu sınırlarken, sabit miktardaki SiO₂ ile daha yüksek sıcaklıklarda Mg₂Si oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, Kalem ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Mg₂SiO₄ oluşumu belirli koşullar altında dikkate alınmamış, indirgeme ürünlerinin fazlarının kantitatif analizi yapılmamış ve faz değerlendirmeleri yalnızca Mg₂Si, MgO ve Si pik yoğunluklarına dayanmıştır. Bu nedenle, indirgeme koşullarının faz oluşumu üzerindeki kesin etkisi tam olarak belirlenememiştir. Gaz-katı reaksiyon sistemlerinde genellikle birkaç ara adımın gerçekleştiği bilinmekte olup, bu ara adımların detaylı analizi, indirgeme mekanizmasının tam olarak anlaşılabilmesi için gereklidir [82].

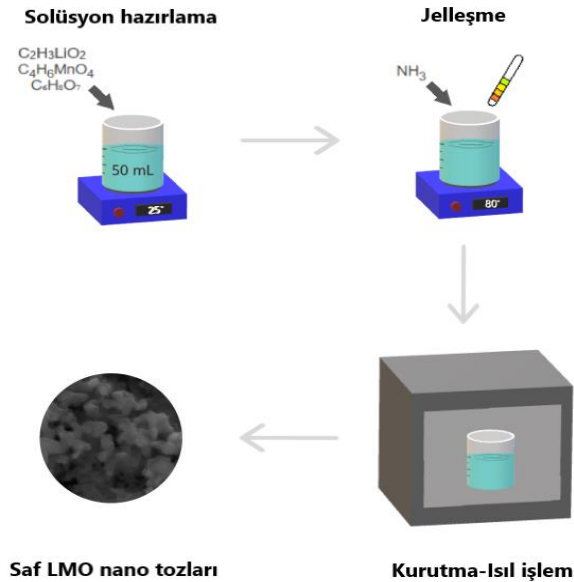


7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Malzeme Sentezleme

7.1.1. Saf LMO sentezi

LMO nano tozların üretiminde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. 0.1 M'lik 50 mL saf su içinde stokiometrik oranda Li asetat, Mn asetat ve 1g sitrik asit kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Başlangıçta çözelti manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırılır. Daha sonra karışımın sıcaklığı 80°C'ye çıkarılıp karışıma pH 3 elde edilene kadar amonyak ilave edilir. Elde edilen karışım jelleşene kadar karıştırmaya devam edilecektir. Oluşan jel 70°C'lik etüvde yaklaşık 12 saat boyunca kurutulur. Kurutulan jel, 450°C'de 8°C/dk ısıtma hızında 4 saat, 850°C'de 14°C/dk ısıtma hızında 5 saat boyunca kademeli ısıtma işlemi yapılarak LMO nano tozları elde edilmiştir. Sentezlenen LMO tozları havanda öğütülerek kullanılmaktadır. Şekil 7.1'de LMO sentezleme aşamaları verilmiştir.



Şekil 7.1. LMO sentezleme aşamaları.

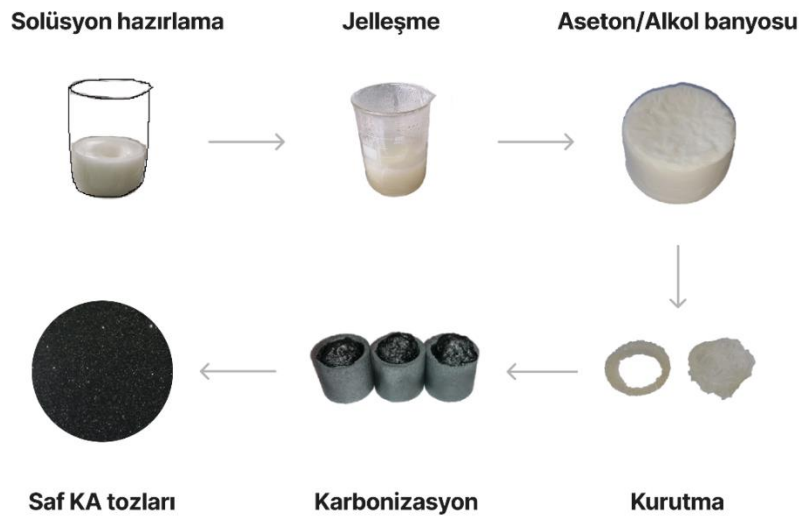
7.1.2. Karbon Aerojel sentezi

KA üretiminde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Proseste biyokütle öncülü olan mısır nişastası saf su içerisine eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Çözelti içerisinde bulunan malzeme miktarı Tablo 7.2’de belirtilmiştir.

Tablo 7.1. KA sentezinde kullanılan malzemeler ve miktarları.

Çözelti	
Mısır nişastası (g)	15
Saf su (mL)	200

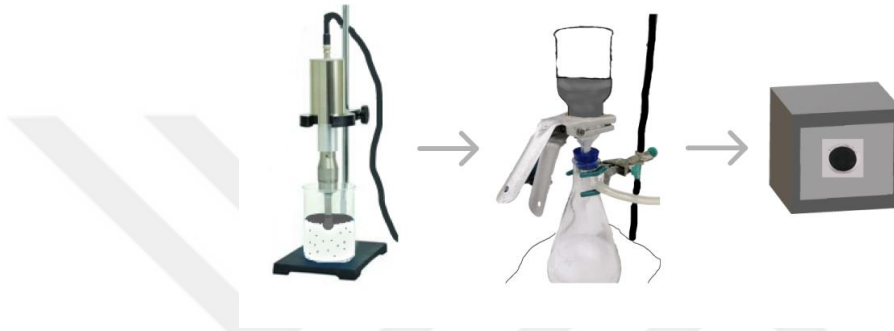
Başlangıçta beher içerisine saf su ile mısır nişastası eklenip manyetik karıştırıcıda homojen karışım elde edilene kadar karıştırılır. Homojen karışım elde edildikten sonra karışımın sıcaklığı 100°C sıcaklığa çıkarılarak çözelti jelleşene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Elde edilen jel soğutulduktan sonra içerisindeki sıvının aseton/alkolle değiştirilerek kurutma aşamasının hızlandırılması için her gün değiştirilmek üzere aseton/alkol dolu bir kabın içerisinde 3-4 gün bekletilip süzülür. Aseton/alkol içerisinde bekletilen jelin daha rijit bir formda olduğu gözlemlenmiştir. Jel atmosfer koşullarında kurutmaya bırakılır. Kurutulan jel, Argon gazı kullanılarak atmosfer kontrollü yatay tüp fırın içerisinde 700°C’de karbonizasyon işlemi yapılarak karbon aerojel elde edilir. Sentezlenen karbon aerojel havanda öğütülerek toz haline getirilir. KA sentezleme aşamaları Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2. KA sentezleme aşamaları.

7.1.3. KA/LMO kompozitlerin üretimi

Üretilen ağırlıkça %30 KA, ağırlıkça %70 LMO partikülleri 1 saat boyunca 50 mL saf su içine stokiometrik oranda sodyum dodesilsülfat (SDS) yüzey aktif malzemesi eklenen tozlarla 1 saat boyunca ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Karışım vakum filtrasyon kullanılarak süzdürülerek birkaç defa saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozlar filtre edilerek 50°C’de etüvlü 12 saat boyunca kurutularak LMO/karbon aerogel kompozit tozlar elde edilmiştir. Şekil 7.3’te KA/LMO kompozitinin sentezleme aşamaları verilmiştir.



Şekil 7.3. KA/LMO sentezleme aşamaları.

7.1.4. KA/Si kompozitlerin üretimi

KA/Si kompozitlerinin üretiminde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Proseste biyokütle öncülü olan mısır nişastası saf su içerisine eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Beher içerisine mısır nişastası:saf su 15/200 oranında eklenerek homojen karışım elde edilene kadar çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra karışım içerisine ağırlıkça %10 saf Si tozu eklenerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Homojen karışım elde edildikten sonra karışımın sıcaklığı 100°C sıcaklığa çıkarılarak çözelti jelleşene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Elde edilen jel soğutulduktan sonra içerisindeki sıvının aseton/alkolle değiştirilerek kurutma aşamasının hızlandırılması için her gün değiştirilmek üzere aseton/alkol dolu bir kabın içerisinde 3-4 gün bekletilip süzülür. Aseton/alkol içerisinde bekletilen jelin daha rijit bir formda olduğu gözlemlenmiştir. Jel atmosfer koşullarında kurutmaya bırakılır. Kurutulan jel, Argon gazı kullanılarak atmosfer kontrollü yatay tüp fırın içerisinde 700°C’de karbonizasyon işlemi yapılarak KA/Si kompozitleri elde edilir. Sentezlenen KA/Si kompozitleri havanda öğütülerek toz haline getirilir. KA/Si kompozitinin sentezleme aşamaları Şekil 7.4’te verilmiştir.



Şekil 7.4. KA/Si sentezleme aşamaları.

7.2. Katot Elektrotların Hazırlanması

KA/LMO elektrotların üretimi için çamur hazırlanmıştır. 9 mL NMP (n-metil-2-pirolidon) çözücüsü içerisinde 60 mg PVDF (poliviniliden florür) (ağırlıkça %10) bağlayıcı tozu eklenerek manyetik karıştırıcıda çözünene kadar (yaklaşık 2 saat) karıştırılmıştır. Bu karışıma iletken olarak ağırlıkça %5 carbon black (60 mg) eklenerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra aktif malzeme ağırlıkça %85 KA/LMO tozları eklenmiş ve yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 100°C'ye getirilerek karıştırma işlemi çamur oluşana kadar devam etmiştir. Çamur elde edildikten sonra Doctor Blade yardımı ile 250-300 µm kalınlığında alüminyum folyo üzerine sıvama işlemi gerçekleştirilir. Sıvama işlemi tamamlanan çamur kurutulmak üzere 24 saat boyunca vakumlu fırında yaklaşık 60-70°C'de bekletilir.

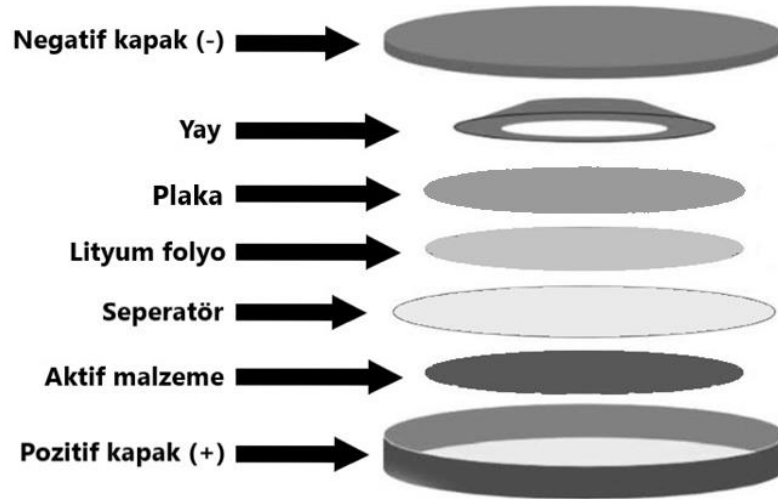
7.3. Anot Elektrotların Hazırlanması

KA/Si elektrotların üretimi için çamur hazırlanmıştır. 9 mL NMP (n-metil-2-pirolidon) çözücüsü içerisinde 60 mg PVDF (poliviniliden florür) (ağırlıkça %10) bağlayıcı tozu eklenerek manyetik karıştırıcıda çözünene kadar (yaklaşık 2 saat) karıştırılmıştır. Bu karışıma iletken olarak ağırlıkça %10 carbon black (60 mg) eklenerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra aktif malzeme ağırlıkça %80 KA/Si tozları eklenmiş ve yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 100°C'ye getirilerek karıştırma işlemi çamur oluşana kadar devam etmiştir. Çamur elde edildikten sonra Doctor Blade yardımı ile 250-300 µm kalınlığında bakır folyo üzerine sıvama işlemi gerçekleştirilir. Sıvama işlemi

tamamlanan çamur kurutulmak üzere 24 saat boyunca vakumlu fırında yaklaşık 60-70°C’de bekletilir.

7.4. Buton Pil Üretimi

Üretilen elektrot malzemelerin yarım hücre elektrokimyasal testlerinin yapılabilmesi için CR 2032 buton tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutu içerisinde argon gazı atmosferi altında üretilmiştir. Öncelikle alüminyum folyo üzerine kaplanmış olan KA/LMO, esaslı ve bakır folyo üzerine kaplanmış olan KA/Si esaslı çamurlar CR2032 pil boyutlarına kesilerek uygun bir biçimde hazırlanmıştır. Anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önlemek üzere seperatör olarak mikro gözenekli polipropilen (PP) kullanılmıştır ve aynı ölçülerde kesilmiştir. Pil üretimi için ticari elektrolit kullanılmamış olup anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M’lik LiPF_6 tuzu + hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır.



Şekil 7.5. CR 2032 buton tipi hücrenin birleştirilmesinin şematik gösterimi.

Buton pil alt kapak, anot, katot, elektrolit, seperatör, paslanmaz çelik plaka ve yaydan oluşmaktadır. CR 2032 buton tipi hücre, Şekil 7.5’te gösterildiği gibi birleştirilmiştir. Yarım hücre KA/Si ve KA/LMO esaslı pillerin üretimi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir:

KA/Si esaslı yarım hücre için alt kapak üzerine katot malzemesi metalik lityum yerleştirilmiştir. Üzerine bir miktar elektrolit damlatılarak seperatör yerleştirilmiştir. Bir miktar elektrolit damlatıldıktan sonra bunun üzerine sırasıyla, anot elektrot, paslanmaz çelik plaka, pil yayı ve üst kapak yerleştirilerek zımba pres yardımı ile

presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piller 12 saat yaşlandırma işlemi için bekletilmiş ve ardından pillerin elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

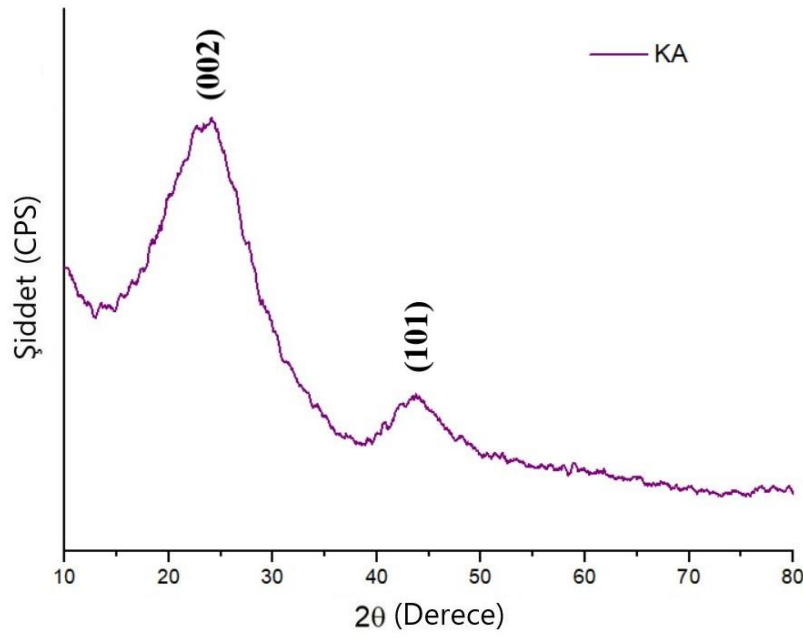
KA/LMO esaslı yarım hücre için alt kapak üzerine katot malzemesi KA/LMO yerleştirilmiştir. Üzerine bir miktar elektrolit damlatılarak seperatör yerleştirilmiştir. Bir miktar elektrolit damlatıldıktan sonra bunun üzerine sırasıyla, anot malzemesi olarak metalik lityum, paslanmaz çelik plaka, pil yayı ve üst kapak yerleştirilerek zimba pres yardımı ile presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piller 12 saat yaşlandırma işlemi için bekletilmiş ve ardından pillerin elektrokimyasal testleri yapılmıştır.



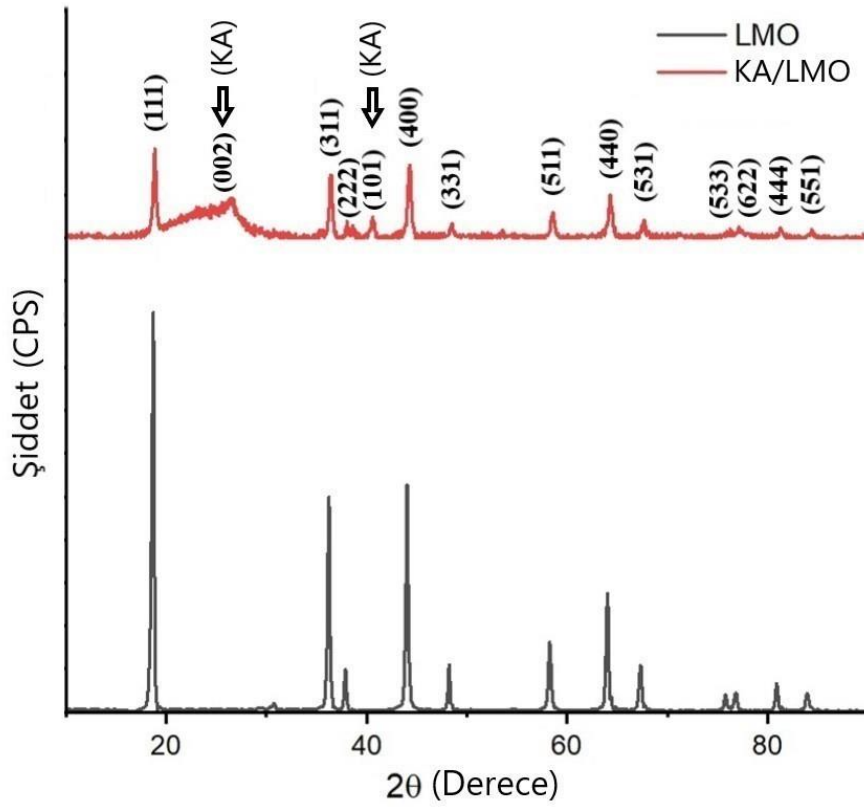
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

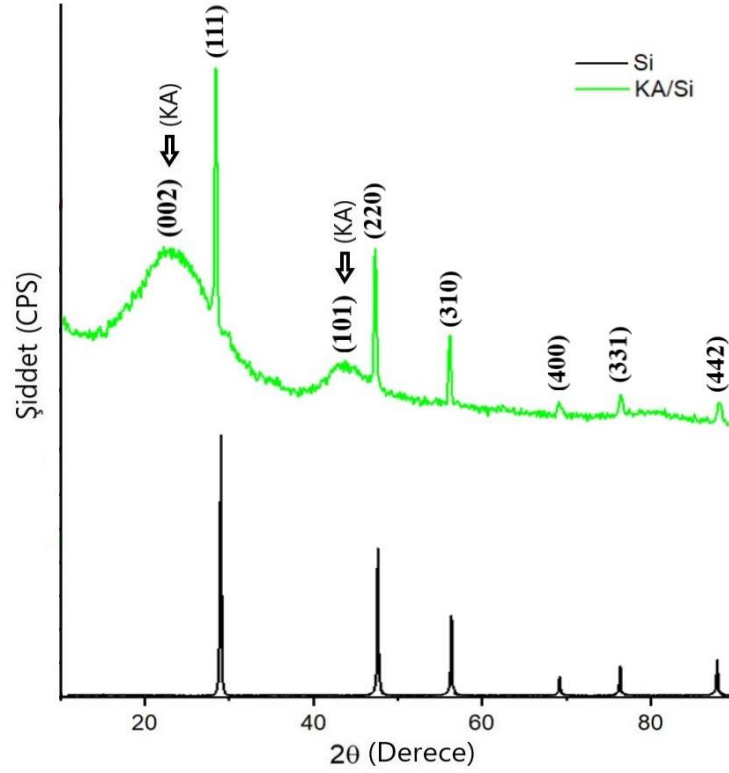
Sentezlenen saf LMO, KA, KA/LMO ve KA/Si kompozitlerin XRD spektrumları Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3'deki gibidir. Analiz, 10-90° aralığında 2θ tarama açısı üzerinde Cu Kα radyasyonu ile X-ışını kırınımı ile gerçekleştirilmiştir. Grafik üzerindeki şiddet pikleri difraksiyon noktalarını ve her biri bir atom düzlemini, bir fazı, ifade etmektedir. Saf LMO için elde edilen XRD pikleri LiMn₂O₄'ün kübik yapısına (uzay grubu: Fd3m-07) indekslenmiştir. Kafes sabiti değeri, “h, k, l” değerleri kullanılarak tekrarlı en küçük kareler yöntemi ile belirlenmiştir. Kübik sistem için kafes sabiti değeri a = 8.1967 Å (JCPDS: 88-1026) olup, bildirilen değerle iyi bir uyum içerisinde. Bunun bir sonucu olarak, Fd3m uzay gruplu kübik spinel LMO yapıya sahip LMO nano tozlarının başarılı bir şekilde üretildiği görülmektedir. Her iki malzemede de (LMO ve KA/LMO) LiMn₂O₄'ün spinel kristal yapısı korunmuştur. Piklerin pozisyonları bu yapıyı doğrulamaktadır. KA/LMO, temel LiMn₂O₄ yapısını korurken, karbon aerojelin eklenmesiyle malzemenin nano yapısı ve potansiyel performansı geliştirilmiştir. Analiz sonuçlarında piklerde görülen geniş pikler amorf yapıya sahip karbon aerojelin yapısının sebep olduğu söylenebilir. Şekil 8.2'de piklerin etiketlenmiş düzlemleri ((111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531), (533), (622), (444), (551)), LiMn₂O₄'ün spinel yapısına özgü karakteristik düzlemleri temsil eder. (002) ve (101) düzlemleri ise karbon aerojele özgü karakteristik düzlemleri temsil etmektedir. Şekil 8.3'te KA/Si kompozitinde (111), (220), (310), (400), (331) ve (422) düzlem parametrelerinde ise silisyum nano tozların karakteristik düzlemleri temsil edilmektedir. Ayrıca, şekilde bulunan diğer pikler de karbon aerojele özgü karakteristik (002) ve (101) düzlem parametreleridir. Şekilde de görüldüğü üzere pikler, kübik bir yapıya sahip tek fazlı silisyum oluşumunu göstermektedir. Kübik sistem için kafes sabiti değeri a = 5.431 Å (JCPDS: 27-1402) olup, bildirilen değerle iyi bir uyum içerisinde.



Şekil 8.1. KA tozlarının X-ışınları paterni.



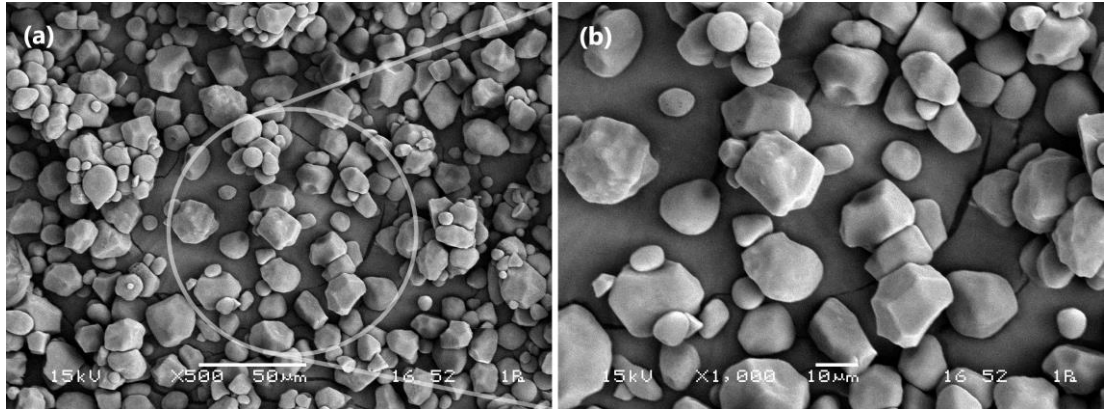
Şekil 8.2. Saf LMO tozları ve KA/LMO kompozitinin X-ışınları paterni.



Şekil 8.3. Si nano tozları ve KA/Si kompozitinin X-ışınları paterni.

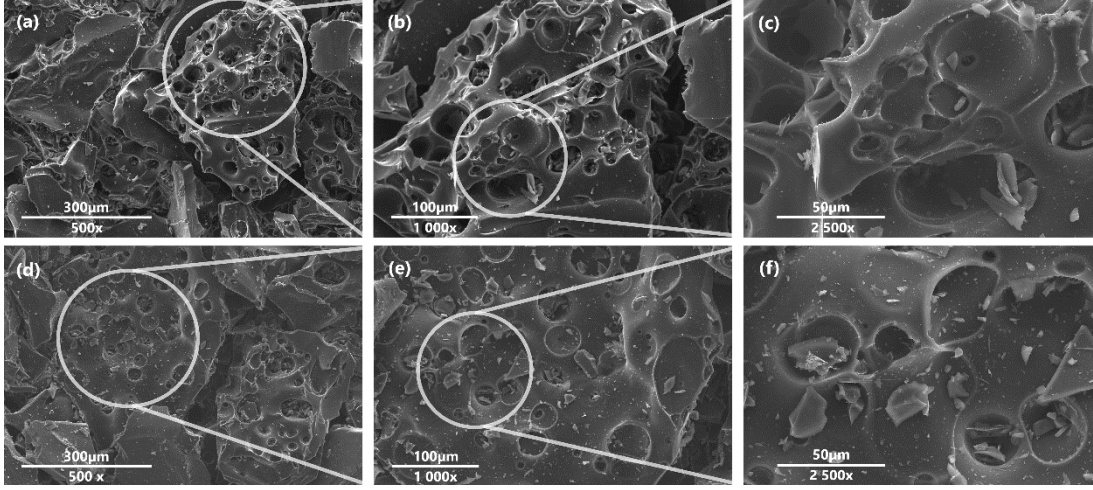
8.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopi Analizleri

Şekil 8.4'te yerli mısır nişastasının taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri yer almaktadır.



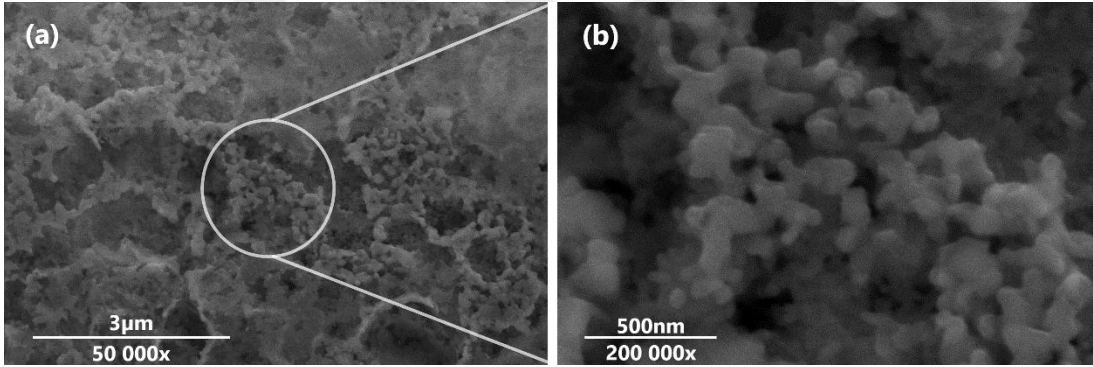
Şekil 8.4. Yerli mısır nişastasının (a) 500x ve (b) 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskopi görüntüleri.

Şekil 8.5'te sol-jel yöntemi kullanılarak mısır nişastası biyokütlesinden elde edilen saf KA tozlarının alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi (FE-SEM) görüntülerini göstermektedir.



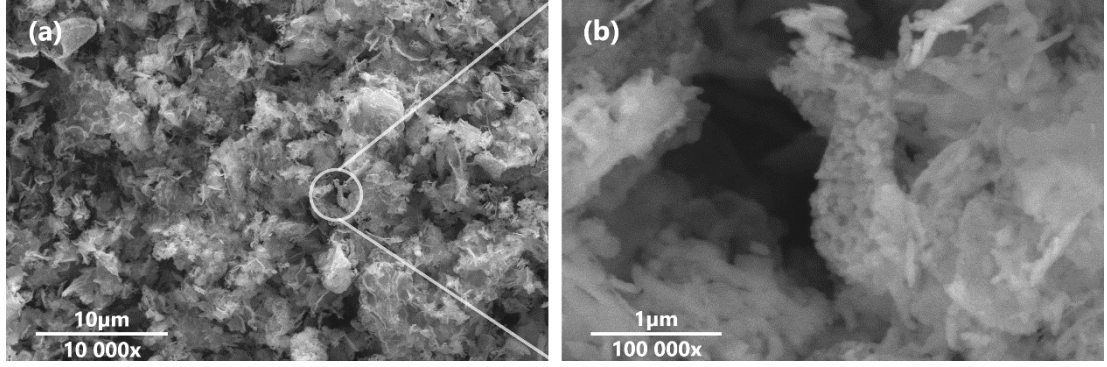
Şekil 8.5. Karbon aerjel tozlarının sırasıyla 500x (a) ve (d), 1000x (b) ve (e), 2500x (c) ve (f) büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 8.6’te sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen saf LMO nano tozlarının alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi (FE-SEM) görüntülerini göstermektedir. Sentezlenen nano tozların ortalama tane boyutu dağılımı 100 nm altında değişiklik gösteren ve nano toz yapılarının küresel ve düzensiz şekillere sahip olduğu görülmektedir.



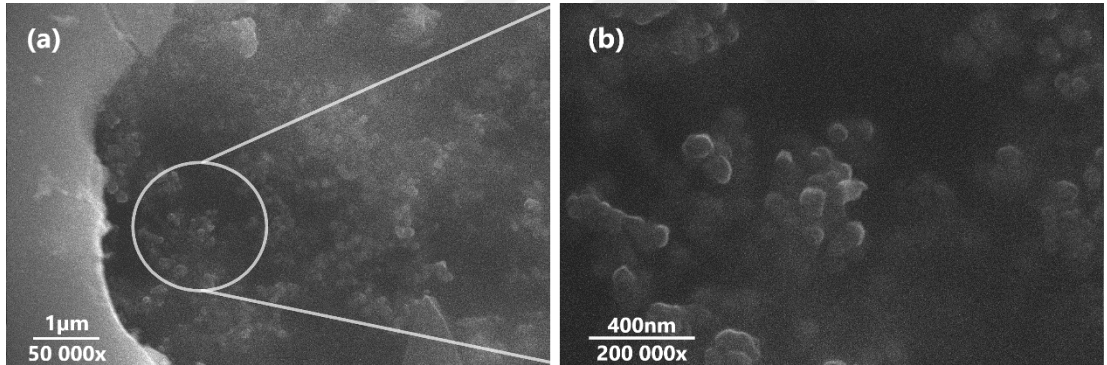
Şekil 8.6. Saf LMO nano tozlarının (a) 50000x ve (b) 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 8.7’de sol-jel yöntemi kullanılarak mısır nişastası biyokütlesinden sentezlenen saf KA tozları ve LMO nano tozları ile elde edilen KA/LMO kompozitinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi (FE-SEM) görüntülerini göstermektedir. Kompozit yapıda LMO nano tozlarının KA yüksek yüzey alanına yerleşerek homojen dağıldığı söylenebilir.



Şekil 8.7. KA/LMO kompozitinin (a) 10000x ve (b) 100000x büyütmede FE-SEM görüntüleri.

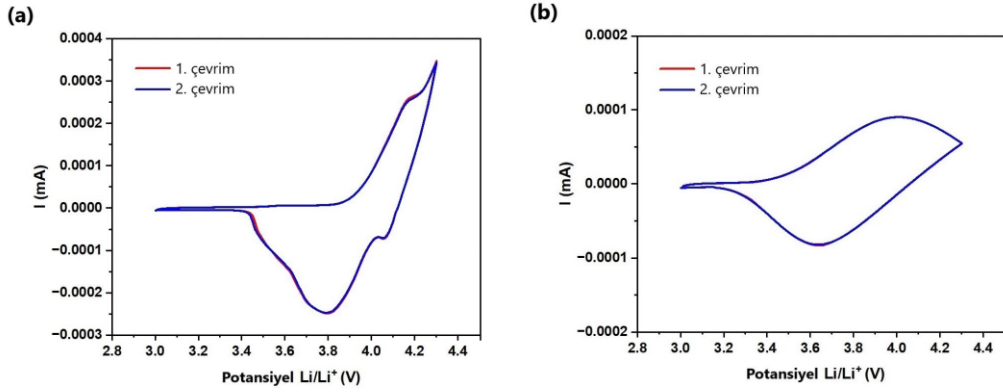
Şekil 8.8’de sol-jel yöntemi kullanılarak silisyum nano tozları ve mısır nişastası biyokütlesinden tek aşamalı olarak sentezlenen KA/Si kompozitinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntülerini göstermektedir. Tek aşamalı üretilen kompozit yapıda nano Si tozlarının boyutlarının dağılımı yaklaşık 80 nm olduğu ve 100 nm altında boyutlara sahip oldukları görülmektedir. Kompozit yapıda, KA içerisinde Si nano tozlarının dağılımı görüntülerde olduğu gibidir.



Şekil 8.8. KA/Si kompozitinin (a) 50000x ve (b) 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri.

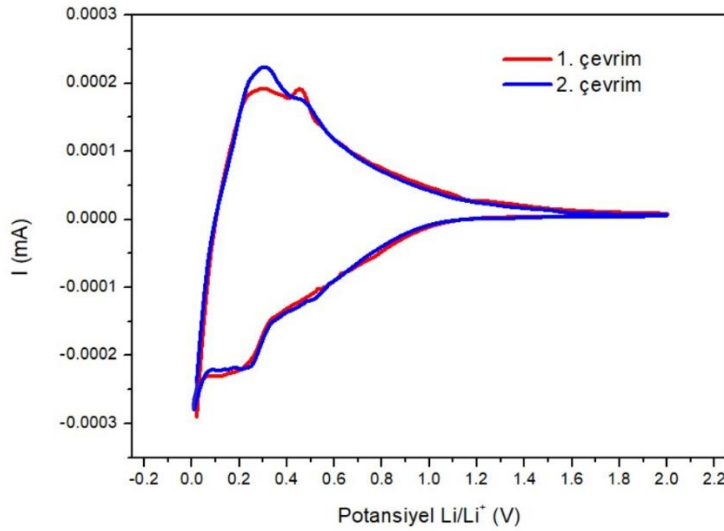
8.3. Elektrokimyasal Testler

Sol-jel yöntemi kullanılarak saf LMO nano tozları ve saf LMO nano tozlarına KA tozları eklenerek üretilen KA/LMO kompozitinin çevrimsel voltametri analizleri 0.1 mV/sn tarama hızları ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 8.9’de gösterilmiştir. Pikler Li^+ iyonlarının indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarını işaret etmektedir. Potansiyel aralığı (3-4.3 V) LMO'nun tipik spinel yapısına özgüdür.



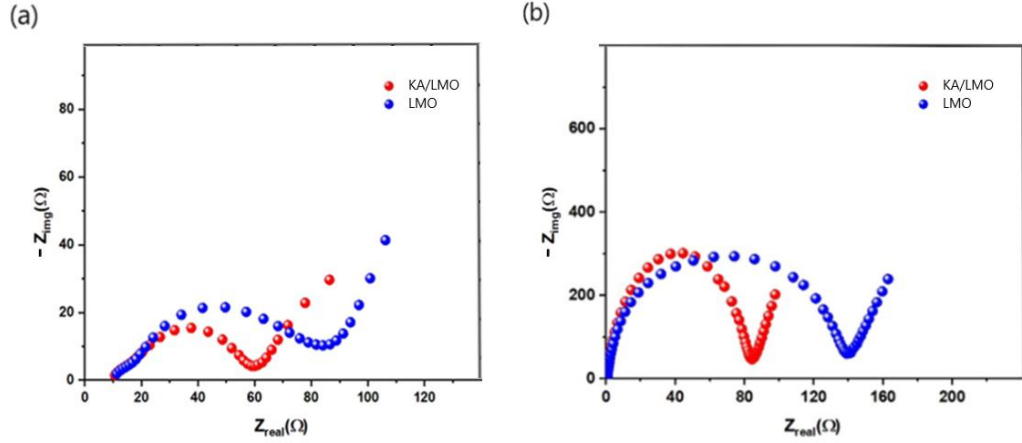
Şekil 8.9. Sentezlenen (a) LMO ve (b) KA/LMO katot elektrotlarının farklı çevrimlerdeki çevrimsel voltametri sonuçları.

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen KA/Si kompozitinin çevrimsel voltametri analizleri 0.1 mV/sn tarama hızları ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 8.10’da gösterilmiştir. Pikler Li^+ iyonlarının indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarını işaret etmektedir. Potansiyel aralığı (0.01-2 V) silisyumun elmas kristal yapısına özgüdür.



Şekil 8.10. KA/Si katot elektrotlarının farklı çevrimlerdeki çevrimsel voltametri sonuçları.

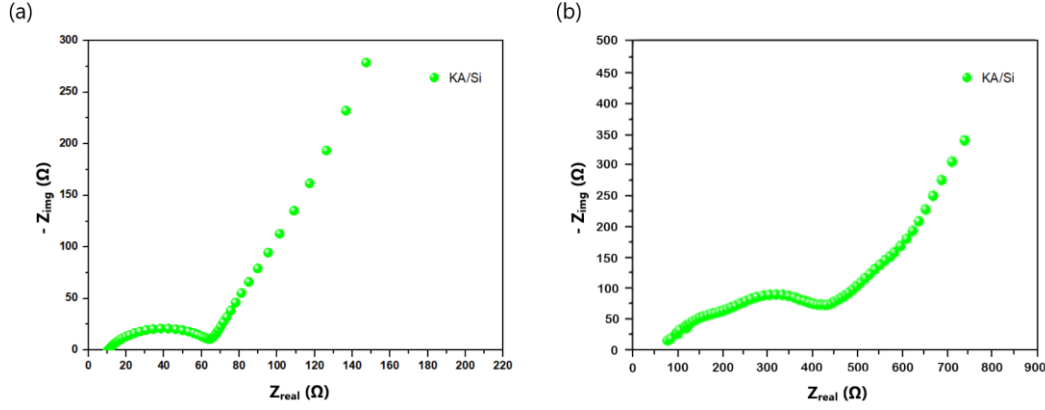
Saf LMO ve KA/LMO katot elektrotlarının empedansları 1. çevrimden sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 8.11’da verilmiştir.



Şekil 8.11. Saf LMO ve saf LMO nano tozları ile sentezlenen KA/LMO kompozitinin (a) çevrim öncesi (b) çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.

Elektrokimyasal testler öncesinde saf LMO katotun şarj transfer direnci $83 \, \Omega$ olarak elde edilirken, bu değer KA/LMO katot elektrotta $60 \, \Omega$ değerlerine kadar düşmektedir. Şekil 8.11 (a)'da verilen çevrim öncesi elektrokimyasal empedans eğrilerinden KA/LMO eğrisi, LMO'ya kıyasla daha düşük bir iç direnç (R_{int}) gösterir. Bu, karbon aerogelin iletkenlik artırıcı muhtemel etkisini işaret eder. KA/LMO'nun daha küçük yarı dairesel eğrisinin olması, daha düşük şarj transfer direncine (R_{ct}) sahip olduğunu gösterir. Düşük şarj transfer direnci, pilin performansını ve verimliliğini artıran olumlu bir özelliktir. Bu durum, özellikle yüksek güç gerektiren uygulamalarda (örneğin, hızlı şarj sistemleri veya elektrikli araçlar) oldukça avantajlıdır. 250 çevrim sonundaki saf LMO katotun şarj transfer direnci $130 \, \Omega$ olarak elde edilirken, bu değer KA/LMO katot elektrotta $82 \, \Omega$ olarak elde edilmiştir. Şekil 8.11 (b)'de verilen çevrim sonrası her iki örnek de artan empedans göstermesine rağmen, KA/LMO'nun şarj transfer direnci yine daha düşüktür. Bu, karbon aerogelin şarj-deşarj döngüleri sırasında performansı koruduğunu ve daha iyi bir stabilite sunduğunu gösterir. KA/LMO katot elektrot, LMO katot elektrotuna kıyasla daha düşük iç direnç, şarj transfer direnci ve daha iyi iyon difüzyonu ile üstün bir elektrokimyasal performans sunar. KA/LMO, çevrim sonrası bile daha düşük dirençle daha kararlı bir yapı sergiler. Bu, batarya performansı için önemli bir avantajdır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testlerinden elde edilen sonuçlar düşük maliyetli bol bulunabilir mısır nişastası biyokütlesinden sentezlenen KA tabanlı LMO katot elektrotların elektronik özelliklerini yüksek oranda geliştirdiğini göstermiştir.

KA/Si anot elektrotlarının empedansları 1. çevrimden sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile ayrıca araştırılmış ve sonuçlar Şekil 8.12’de verilmiştir.

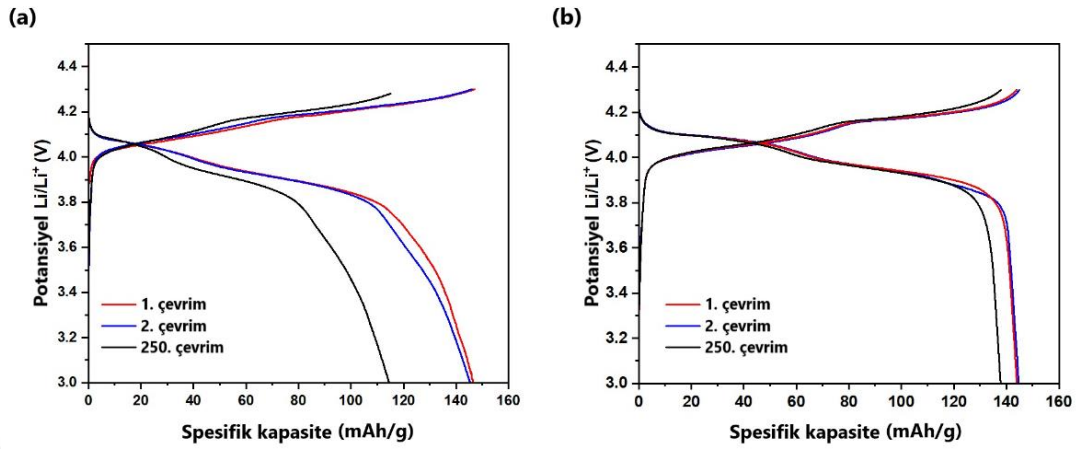


Şekil 8.12. KA/Si kompozitinin (a) çevrim öncesi (b) çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.

Elektrokimyasal testler öncesinde KA/Si anotun şarj transfer direnci 64 Ω olarak elde edilmiştir. Şekil 8.12 (a)’da verilen çevrim öncesi grafiğe bakılarak başlangıçta iç direnç (R_{int}) ve şarj transfer direncinin (R_{ct}) düşük olduğunu söyleyebiliriz. Düşük şarj transfer direnci ve iç direnç, KA/Si kompozit anot malzemesinin yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğunu ve elektrot-elektrolit ara yüzeyinde hızlı yük transferi için uygun yapı sunduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, eğrinin düşük frekans bölgesinde Warburg empedansına bağlı bir yayılma göstermesi, lityum iyonlarının anot malzemesine difüzyonunun başlangıçta yeterince kolay olduğunu ortaya koymaktadır. 250 çevrim sonundaki KA/Si anot elektrotta şarj transfer direnci 410 Ω olarak elde edilmiştir. Şekil 8.11 (b)’de verilen çevrim sonrası egride iç direncin ve şarj transfer direncinin belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış, şarj-deşarj döngüleri sırasında KA/Si anot malzemesi ile elektrolit arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan katı elektrolit ara fazı (SEI) tabakasının birikimi ve KA/Si malzemesindeki yapısal bozulmalardan kaynaklanmaktadır. Özellikle, düşük frekans bölgesinde difüzyon kontrollü süreçlerin daha baskın hale gelmesi, lityum iyonlarının anot malzemesine ulaşmasının ve interkalasyonunun giderek zorlaştığını göstermektedir.

Şekil 8.13’de saf LMO ve KA/LMO katot elektrotlarının galvanostatik şarj vedeşarj eğrileri görülmektedir. Tüm katot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri (C/2) sabit akım yoğunluğunda ve 3V ile 4,3V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

LMO teorik olarak 148 mAh/g pil kapasitesine sahiptir. Saf LMO katot elektrotunun, 250 çevrim sonunda 114 mAh/g toplam pil kapasitesi göstermiştir.

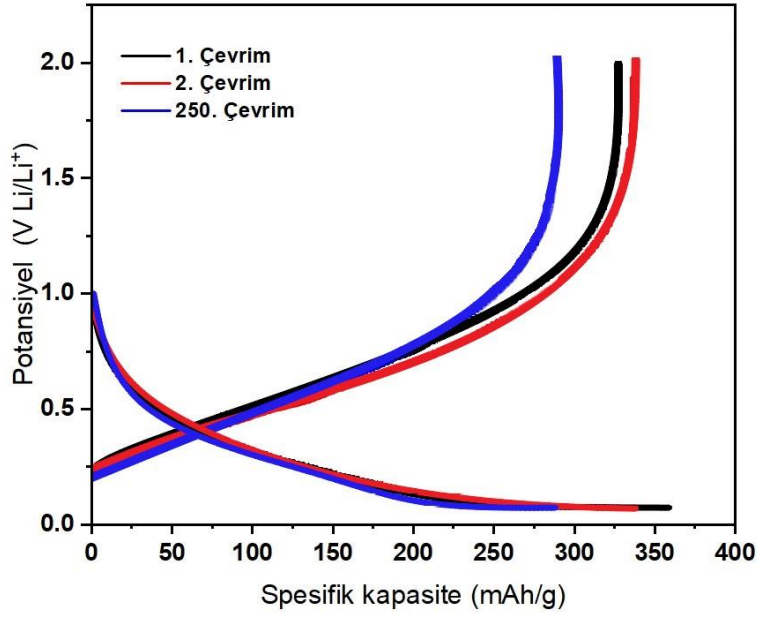


Şekil 8.13. (a) Saf LMO ve (b) KA/LMO katot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 8.13 (a)'da verilen saf LMO katot elektrotlarının çevrim performansının belirgin seviyede kapasite kaybı olmasına bağlı olarak çevrimsel kararlılığının düşük olduğu söylenebilir. Belirli bir potansiyel penceresinde çalışan LMO elektrot, şarj-deşarj döngüleri ilerledikçe potansiyel eğrileri arasındaki fark artmaktadır. LMO başlangıçta yüksek kapasite sağlasa da uzun vadede stabilite sorunları nedeniyle performans kaybı yaşar. KA/LMO katot elektrotunun 250 çevrim sonunda 138 mAh/g toplam pil kapasitesi göstermiştir. Şekil 8.13 (b)'de verilen KA/LMO katot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri birbirine oldukça yakındır. Bu, KA/LMO'nun uzun çevrim ömrüne sahip olduğunu ve elektrokimyasal kararlılığını göstermektedir. 250 çevrim sonunda kapasite kaybı minimum seviyededir ve bu da malzemenin yüksek çevrim stabilitesini göstermektedir. Şarj vedeşarj profilleri arasındaki küçük fark, düşük bir polarizasyon kaybı olduğunu gösterir. Bu, malzemenin iyi bir iletkenlik sunma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. KA/LMO kompoziti, yüksek spesifik kapasite, uzun döngü ömrü ve düşük kapasite kaybıyla üstün bir elektrokimyasal performans sergilemektedir. Bu özellikler, enerji depolama sistemleri için oldukça avantajlıdır.

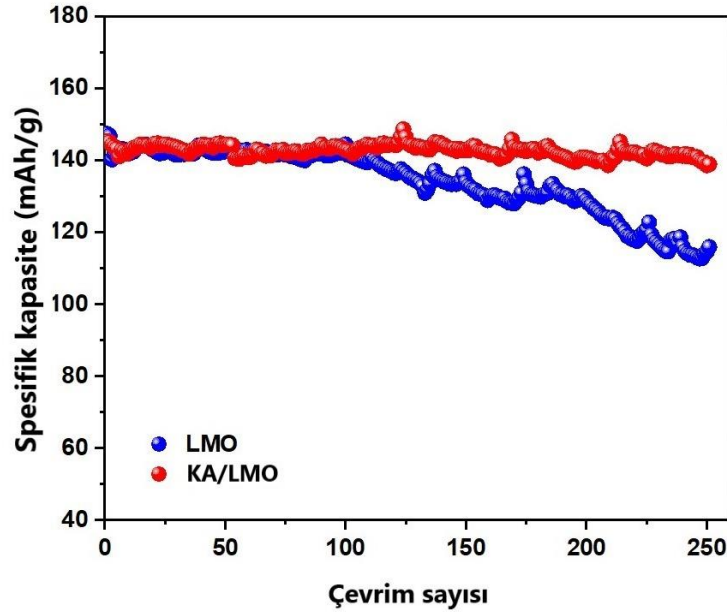
Şekil 8.14'de KA/Si anot elektrotlarının galvanostatik şarj vedeşarj eğrileri görülmektedir. Anot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri (C/10) sabit akım yoğunluğunda ve 0.01V ile 2V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. KA/Si anot

elektrotunun, 250 çevrim sonunda toplam pil kapasitesi 288 mAh/g kapasite göstermiştir.



Şekil 8.14. KA/Si anot elektrotunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

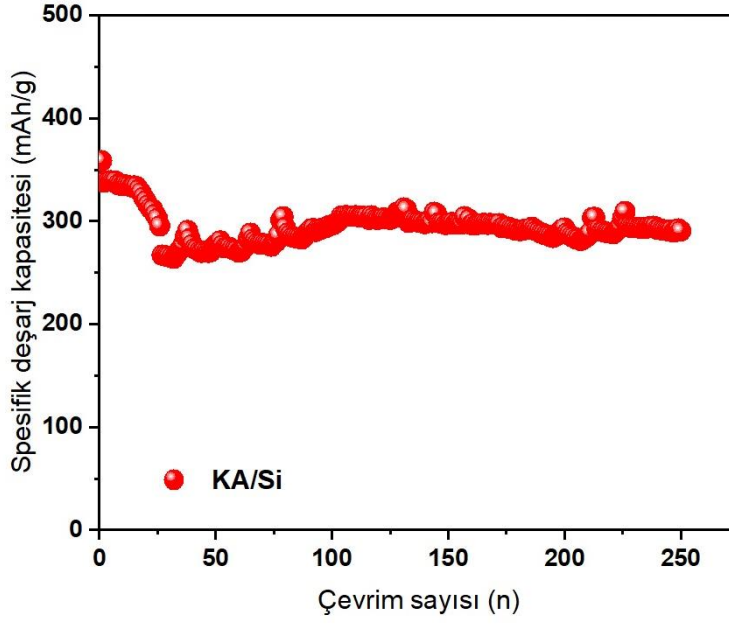
Saf LMO nano tozlarından ve KA/LMO kompozit katot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri Şekil 8.15'te verilmiştir. Üretilen saf LMO nano tozlarının düşük maliyetli bol bulunabilir mısır nişastası biyokütlesinden sentezlenen KA tozlarının gözenekli yapısına dekore ederek saf LMO katot elektrotlarına kıyasla daha yüksek başlangıç kapasitesi ve çevrim stabilitesi sunarak batarya performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir.



Şekil 8.15. Saf LMO ve KA/LMO katot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri.

Şekilde görüldüğü üzere LMO, çevrim sayısı arttıkça belirgin kapasite kaybı yaşamakta ve 250. çevrimde kapasite yaklaşık olarak 115 mAh/g seviyelerine düşmektedir. Karbon aerojel katkısıyla KA/LMO katot elektrotlarında çevrim stabilitesi artmıştır; kapasite kaybı daha yavaş gerçekleşmekte ve 250. çevrimde kapasite 137 mAh/g seviyelerindedir. KA/LMO, çevrim sayısı boyunca daha iyi kapasite korunumu sergiler. Bu, karbon aerojelin iyon difüzyonunu ve elektron iletkenliğini artırdığını göstermektedir. LMO ve KA/LMO performansları değerlendirilecek olursa KA/LMO, hem başlangıç kapasitesi hem de çevrim ömrü açısından LMO'ya üstünlük sağlar. LMO ve KA/LMO katot elektrotlarının çevrimsel performans kapasitelerine bakılarak karbon aerojel katkısının (KA/LMO), saf LMO'ya kıyasla daha yüksek başlangıç kapasitesi ve çevrim stabilitesi sunarak batarya performansını önemli ölçüde iyileştirdiği sonucu elde edilmektedir.

KA/Si kompozit anot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri Şekil 8.16'de verilmiştir.



Şekil 8.16. KA/Si kompozit anot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri.

Şekilde görüldüğü üzere KA/Si kompoziti, çevrim sayısı arttıkça belirgin kapasite sapmaları gözlemlenmekte ve 250. çevrimde kapasite yaklaşık olarak 288 mAh/g seviyelerine düşmektedir. İlk çevrimde spesifik deşarj kapasitesi yaklaşık 350 mAh/g civarındadır. Bu değer, silisyum esaslı anotlar için literatürde bildirilen değerlere oldukça yakın olup, malzemenin yüksek teorik kapasitesine uygun bir başlangıç kapasitesi sunduğunu göstermektedir. İlk çevrimlerde görülen kapasite düşüşü, genellikle SEI tabakasının oluşumu ve silisyumun lityum ile ilk reaksiyonları sırasında meydana gelen yapısal bozulma ile ilişkilidir. Yaklaşık 20-30. çevrimden sonra kapasite, stabil bir şekilde 300-313 mAh/g aralığında seyretmektedir. Bu, karbon aerogelin gözenekli yapısının ve silisyumun elektrokimyasal şişme ve büzülme etkilerini tamponlama kapasitesinin başarılı olduğunu göstermektedir. Çevrimler ilerledikçe kapasite kaybının minimal olması, kompozit malzemenin uzun çevrim ömrüne sahip olduğunu işaret eder. Gözenekli karbon aerogel yapısı, silisyumun hacim değişikliklerine karşı tampon görevi görerek elektrot stabilitesini artırmıştır. Aynı zamanda elektriksel iletkenliği artırarak elektrokimyasal performansı desteklemiştir. Literatürdeki saf silisyum anotlarda, kapasitenin genellikle birkaç yüz çevrimde dramatik şekilde düştüğü (örneğin, 100 çevrimde %50 veya daha fazla kapasite kaybı) bilinmektedir [83]. Bu grafikte ise 250 çevrim boyunca kapasitenin büyük ölçüde korunması, karbon aerogelin silisyum ile sinerjik etkisinin önemini vurgular. Karbon aerogel ile yapılan modifikasyonlar, genellikle literatürde kapasite kaybını önemli

ölçüde azaltmak için kullanılır. Silisyum ve karbon aerjel kompozitinden oluşan bu malzeme, yüksek başlangıç kapasitesi ve uzun çevrim ömrü ile ticari lityum-iyon pillerdeki geleneksel grafit anodun ötesine geçme potansiyeline sahiptir. Bu performans, özellikle karbon aerjelin gözenekli yapısının ve silisyumun optimizasyonunun bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. Malzemenin yüksek spesifik kapasite sunması ve uzun çevrim dayanıklılığı, bu kompozitin pratik uygulamalar için umut vaat ettiğini göstermektedir.





9. SONUÇ VE ÖNERİLER

9.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında karbon aerogel tozları sol-jel üretim yöntemi ile mısır nişastası biyokütlesinden üretilmiştir. Bununla birlikte katot malzemeleri için kompozit olarak kullanılacak lityum mangan dioksit nano tozları ise sol-jel üretim yöntemi ile Lityum Asetat, Mangan Asetat ve Sitrik Asit çözeltisinden üretilmiştir. Üretilen lityum mangan dioksit nano tozlarının manganezin elektrolite bozunması ve Jahn-Teller distorsiyonunun neden olduğu döngü davranışı ve elektriksel iletkenlik kayıplarının önüne geçmek ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için karbon aerogel ile kompozit olarak geliştirilmiştir. Anot malzemesi olarak silisyum nano tozlarının hacim genleşmesinin önüne geçmek ve meydana gelebilecek kapasite kayıplarına engel olabilmek için karbon aerogelin gözenekli yapısından faydalanabilmek amacıyla sol-jel üretim yöntemi kullanılarak kompozit olarak geliştirilmiştir.

Saf lityum manganez dioksit ve kompozit olarak üretilen elektrot malzemeleri, stokiyometrisi ve kristalinitesi hakkında bilgiye sahip olmak için XRD analizinde incelenmiştir. Analiz sonuçlarında herhangi bir empürite bulunmadığı görülmüştür.

Saf LMO, KA/LMO katot elektrotlarının testleri C/2 sabit akım yoğunluğunda 3V ile 4,3V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Saf LMO ve KA/LMO katot elektrotlarından, 250 çevrim sonunda sırasıyla 114 mAh/g'lık ve 138 mAh/g'lık spesifik bir enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları saf LMO katotuna kıyasla geliştirilen KA/LMO kompozit katot elektrotuna katkılanan karbon aerogelin pil performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirildiğini göstermiştir. Bunun yanı sıra KA/Si anotlarının elektrotlarının testleri C/10 sabit akım yoğunluğunda 0.01V ile 2V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. KA/Si anot elektrotlarından, 250 çevrim sonunda 396 mAh/g'lık spesifik bir enerji yoğunluğu elde edilmiştir. KA/Si kompoziti ile pil performansı korunduğunu göstermiştir.

Artan enerji talebiyle birlikte, bu çalışma mısır nişastasının enerji depolama sistemlerinde ve özellikle lityum iyon piller alanında etkili bir şekilde kullanılmasına yönelik bir yol göstermektedir.

9.2. Öneriler

- a. Mevcut tez çalışmasında mısır nişastası ile karbon aerjel üretilmiştir. Çalışmada kullanılan prekürsöre benzer bol bulunan biyokütle türevleri ve atıkları kullanarak üretimin düşük maliyetli ve çevre dostu olması sağlanmıştır. Bütün çalışmalarda uygun prekürsör kaynakları araştırılarak çalışmalar yapılabilir.
- b. Tez çalışmasında üretilen karbon aerjel, üretim sürecinde daha düşük sıcaklıklarda ısıt işlemler uygulanarak gözenek yapısı geliştirilebilir, gözenek boyutları kontrol edilerek anotlar ve katotlar üzerindeki elektrokimyasal etkinliği geliştirilebilir.
- c. Üretilen karbon aerjel için yeni kurutma yöntemleri araştırılarak mikroyapı ve morfolojileri geliştirilebilir.
- d. Saf LMO nano tozlarının karbon aerjel ile kompozit hale getirilmesi sırasında uygulanan işlemler parametrelerinin değiştirilmesiyle, tozların mikroyapı ve morfolojik özellikleri iyileştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] J. Liu vd., “Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid”, *Advanced Functional Materials*, c. 23, sy 8, ss. 929-946, 2013, doi: 10.1002/adfm.201200690.
- [2] N. Shaukat vd., “A survey on electric vehicle transportation within smart grid system”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 81, ss. 1329-1349, Oca. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.092.
- [3] “Goal 7: Affordable and clean energy | United Nations Development Programme”, UNDP. Erişim: 28 Mayıs 2024. Erişim adresi: <https://www.undp.org/sustainable-development-goals/affordable-and-clean-energy>
- [4] B. Wanner ve A. Petropoulos, “Batteries and Secure Energy Transitions”. Nisan 2024.
- [5] Y. Cheng, W. Wang, Z. Ding, ve Z. He, “Electric bus fast charging station resource planning considering load aggregation and renewable integration”, *IET Renewable Power Generation*, c. 13, sy 7, ss. 1132-1141, 2019, doi: 10.1049/iet-rpg.2018.5863.
- [6] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, ve J. Clarke, “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”, *Applied Energy*, c. 137, ss. 511-536, Oca. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [7] J. Jurasz, F. A. Canales, A. Kies, M. Guezgouz, ve A. Beluco, “A review on the complementarity of renewable energy sources: Concept, metrics, application and future research directions”, *Solar Energy*, c. 195, ss. 703-724, Oca. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.11.087.
- [8] A. Z. AL Shaqsi, K. Sopian, ve A. Al-Hinai, “Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits”, *Energy Reports*, c. 6, ss. 288-306, Ara. 2020, doi: 10.1016/j.egyr.2020.07.028.
- [9] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, ve V. Efthimiou, “Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 13, sy 6, ss. 1513-1522, Ağu. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2008.09.028.
- [10] M.-T. Von Srbik, “Advanced lithium-ion battery modelling for automotive applications”, Mar. 2015, doi: 10.25560/51498.
- [11] F. Schipper ve D. Aurbach, “A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries”, *Russ J Electrochem*, c. 52, sy 12, ss. 1095-1121, Ara. 2016, doi: 10.1134/S1023193516120120.

- [12] Y. Liang vd., “A review of rechargeable batteries for portable electronic devices”, *InfoMat*, c. 1, sy 1, ss. 6-32, 2019, doi: 10.1002/inf2.12000.
- [13] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World*, 2nd bs. Erişim: 11 Aralık 2024. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://www.academia.edu/25448614/Cadex_Electronics_Batteries_in_a_Portable_World
- [14] B. C. Melot ve J.-M. Tarascon, “Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage”, *Acc. Chem. Res.*, c. 46, sy 5, ss. 1226-1238, May. 2013, doi: 10.1021/ar300088q.
- [15] D. Linden ve T. B. Reddy, Ed., *Handbook of batteries*, 3. ed. içinde McGraw-Hill handbooks. New York, NY: McGraw-Hill, 2002.
- [16] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, ve J. B. Goodenough, “ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density”, *Materials Research Bulletin*, c. 15, sy 6, ss. 783-789, Haz. 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [17] F. Liu ve X. Chuan, “Recent developments in natural mineral-based separators for lithium-ion batteries”, *RSC Adv.*, c. 11, sy 27, ss. 16633-16644, Nis. 2021, doi: 10.1039/D1RA02845F.
- [18] J. W. Nilsson ve S. Riedel, *Electric Circuits*, 9th bs. USA: Prentice Hall Press, 2010.
- [19] J. W. Jewett ve R. A. Serway, *Physics For Scientists And Engineers With Modern Physics*, 9th bs. 1982. Erişim: 03 Aralık 2024. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <http://archive.org/details/SerwayJewettPhysicsForScientistsAndEngineersWithModernPhysics9ed>
- [20] A. J. Bard, L. R. Faulkner, ve H. S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [21] R. Borah, F. R. Hughson, J. Johnston, ve T. Nann, “On battery materials and methods”, *Materials Today Advances*, c. 6, s. 100046, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100046.
- [22] S. Das ve P. Shrotriya, “Electrochemical Mechanism Underlying Lithium Plating in Batteries: Non-Invasive Detection and Mitigation”, *Energies*, c. 17, sy 23, Art. sy 23, Oca. 2024, doi: 10.3390/en17235930.
- [23] S. Maruyama, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, Y. Abe, N. Yoshizawa, ve T. Abe, “Lithium-ion intercalation and deintercalation behaviors of graphitized carbon nanospheres”, *J. Mater. Chem. A*, c. 6, sy 3, ss. 1128-1137, Oca. 2018, doi: 10.1039/C7TA07902H.
- [24] Y. Lu, L. Yu, ve X. W. (David) Lou, “Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries”, *Chem*, c. 4, sy 5, ss. 972-996, May. 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2018.01.003.
- [25] R. Korthauer, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Springer, 2018.
- [26] J. Emsley, *Nature’s Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. OUP Oxford, 2011.

- [27] J. B. Goodenough ve Y. Kim, “Challenges for rechargeable batteries”, *Journal of Power Sources*, c. 196, sy 16, ss. 6688-6694, Ağu. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.074.
- [28] C. Liu, Z. G. Neale, ve G. Cao, “Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries”, *Materials Today*, c. 19, sy 2, ss. 109-123, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- [29] J. Guo, Y. Li, K. Pedersen, ve D.-I. Stroe, “Lithium-Ion Battery Operation, Degradation, and Aging Mechanism in Electric Vehicles: An Overview”, *Energies*, c. 14, sy 17, Art. sy 17, Oca. 2021, doi: 10.3390/en14175220.
- [30] J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. John Wiley & Sons, 2012.
- [31] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, ve F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [32] H. Zhai, “Designing Solid Electrolytes for Rechargeable Solid-State Batteries”, Ph.D., Columbia University, United States - New York, 2019.
- [33] M. S. Whittingham, “The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions”, *J. Electrochem. Soc.*, c. 123, sy 3, s. 315, Mar. 1976, doi: 10.1149/1.2132817.
- [34] G. Bieker, M. Winter, ve P. Bieker, “Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, c. 17, sy 14, ss. 8670-8679, 2015, doi: 10.1039/C4CP05865H.
- [35] K.-L. Lee, J.-Y. Jung, S.-W. Lee, H.-S. Moon, ve J.-W. Park, “Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries”, *Journal of Power Sources*, c. 129, sy 2, ss. 270-274, Nis. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.10.013.
- [36] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, ve H.-J. Sohn, “Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries”, *Chem. Soc. Rev.*, c. 39, sy 8, s. 3115, 2010, doi: 10.1039/b919877f.
- [37] M. S. Whittingham, “Lithium Batteries and Cathode Materials”, *Chem. Rev.*, c. 104, sy 10, ss. 4271-4302, Eki. 2004, doi: 10.1021/cr020731c.
- [38] J. B. Goodenough ve K.-S. Park, “The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 135, sy 4, ss. 1167-1176, Oca. 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [39] M. Saiful Islam ve C. A. J. Fisher, “Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties”, *Chemical Society Reviews*, c. 43, sy 1, ss. 185-204, 2014, doi: 10.1039/C3CS60199D.
- [40] S. Afroze vd., “Emerging and Recycling of Li-Ion Batteries to Aid in Energy Storage, A Review”, *Recycling*, c. 8, sy 3, Art. sy 3, Haz. 2023, doi: 10.3390/recycling8030048.
- [41] S. M. Abbas vd., “Ag-Modified LiMn2O4 Cathode for Lithium-Ion Batteries: Coating Functionalization”, *Energies*, c. 13, sy 19, Art. sy 19, Oca. 2020, doi: 10.3390/en13195194.

- [42] K. Bazzi, “Nanostructured Lithium Iron Phosphate As Cathode Material For Lithium Ion-Batteries”.
- [43] M. A. Aegerter, N. Leventis, ve M. M. Koebel, Ed., *Aerogels Handbook*. New York, NY: Springer, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-7589-8.
- [44] N. Hüsing ve U. Schubert, “Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties”, *Angewandte Chemie International Edition*, c. 37, sy 1-2, ss. 22-45, Şub. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I.
- [45] S. Sun, Q. Yan, M. Wu, ve X. Zhao, “Carbon aerogel based materials for secondary batteries”, *Sustainable Materials and Technologies*, c. 30, s. e00342, Ara. 2021, doi: 10.1016/j.susmat.2021.e00342.
- [46] C. Moreno-Castilla ve F. J. Maldonado-Hódar, “Carbon aerogels for catalysis applications: An overview”, *Carbon*, c. 43, sy 3, ss. 455-465, Oca. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.10.022.
- [47] E. Azadi ve M. Dinari, “Green Synthesis, Characterization, and Properties of Carbon Aerogels”, içinde *Green Carbon Materials for Environmental Analysis: Emerging Research and Future Opportunities*, c. 1441, içinde ACS Symposium Series, no. 1441, vol. 1441. , American Chemical Society, 2023, ss. 1-23. doi: 10.1021/bk-2023-1441.ch001.
- [48] J. Ni ve Y. Li, “Carbon Nanomaterials in Different Dimensions for Electrochemical Energy Storage”, *Advanced Energy Materials*, c. 6, sy 17, Mar. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600278.
- [49] S. Zhao, W. J. Malfait, N. Guerrero-Alburquerque, M. M. Koebel, ve G. Nyström, “Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications”, c. 57, sy 26, ss. 7580-7608, Oca. 2018, doi: 10.1002/anie.201709014.
- [50] N. Asim vd., “Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 58, sy 38, ss. 17621-17645, Eyl. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02661.
- [51] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, ve J. B. Goodenough, “Lithium insertion into manganese spinels”, *Materials Research Bulletin*, c. 18, sy 4, ss. 461-472, Nis. 1983, doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [52] T. L. Christiansen, E. D. Bøjesen, M. Søndergaard, S. Birgisson, J. Becker, ve B. B. Iversen, “Crystal structure, microstructure and electrochemical properties of hydrothermally synthesised LiMn_2O_4 ”, *CrystEngComm*, c. 18, sy 11, ss. 1996-2004, 2016, doi: 10.1039/C5CE02358K.
- [53] X. Gao vd., “Structural Distortion and Compositional Gradients Adjacent to Epitaxial LiMn_2O_4 Thin Film Interfaces”, *Adv Materials Inter*, c. 1, sy 8, s. 1400143, Kas. 2014, doi: 10.1002/admi.201400143.
- [54] H. Xia, Z. Luo, ve J. Xie, “Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries”, *Progress in Natural Science: Materials International*, c. 22, sy 6, ss. 572-584, Ara. 2012, doi: 10.1016/j.pnsc.2012.11.014.

- [55] A.-H. Marincea, F. Goga, S.-A. Dorneanu, ve P. Ilea, "Review on synthesis methods to obtain LiMn_2O_4 -based cathode materials for Li-ion batteries", *J Solid State Electrochem*, c. 24, sy 3, ss. 473-497, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10008-019-04467-3.
- [56] J.-T. Hwang, S.-B. Park, C.-K. Park, ve H. Jang, "The Sintering Temperature Effect on Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 ", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, c. 32, sy 11, ss. 3952-3958, 2011, doi: 10.5012/bkcs.2011.32.11.3952.
- [57] C. Wei, J. Shen, J. Zhang, H. Zhang, ve C. Zhu, "Effects of ball milling on the crystal face of spinel LiMn_2O_4 ", *RSC Adv.*, c. 4, sy 84, ss. 44525-44528, Eyl. 2014, doi: 10.1039/C4RA03875D.
- [58] H. Zhao vd., "A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline LiMn_2O_4 nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, c. 166, ss. 124-133, Haz. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.040.
- [59] F. P. Nkosi, C. J. Jafta, M. Kebede, L. Le Roux, M. K. Mathe, ve K. I. Ozoemena, "Microwave-assisted optimization of the manganese redox states for enhanced capacity and capacity retention of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0$ and 0.3) spinel materials", *RSC Adv.*, c. 5, sy 41, ss. 32256-32262, 2015, doi: 10.1039/C5RA02643A.
- [60] X. Xie, D. Su, B. Sun, J. Zhang, C. Wang, ve G. Wang, "Synthesis of Single-Crystalline Spinel LiMn_2O_4 Nanorods for Lithium-Ion Batteries with High Rate Capability and Long Cycle Life", *Chemistry – A European Journal*, c. 20, sy 51, ss. 17125-17131, 2014, doi: 10.1002/chem.201404171.
- [61] K. Sathiyaraj, G. D. Bhuvaneswari, N. Kalaiselvi, ve A. J. Peter, " H_2O_2 -Aided One-Pot Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline LiMn_2O_4 Cathode for Lithium Batteries", *IEEE Transactions on Nanotechnology*, c. 11, sy 2, ss. 314-320, Mar. 2012, doi: 10.1109/TNANO.2011.2171359.
- [62] E. Juzeliūnas, "Silicon: Electrochemistry, Production, Purification and Applications", içinde *Silicon*, Lithuania: John Wiley & Sons, Ltd, 2022, ss. 5-20. doi: 10.1002/9783527831913.ch2.
- [63] M. Auslender ve S. Hava, *Single-Crystal Silicon: Electrical and Optical Properties*. Cham: Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9_21.
- [64] A. Franco Gonzalez, N.-H. Yang, ve R.-S. Liu, "Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives", *J. Phys. Chem. C*, c. 121, sy 50, ss. 27775-27787, Ara. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07793.
- [65] M. Yoshio, T. Tsumura, ve N. Dimov, "Electrochemical behaviors of silicon based anode material", *Journal of Power Sources*, c. 146, sy 1, ss. 10-14, Ağu. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.143.
- [66] G. Fang, X. Deng, J. Zou, ve X. Zeng, "Amorphous/ordered dual carbon coated silicon nanoparticles as anode to enhance cycle performance in lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, c. 295, ss. 498-506, Şub. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.186.

- [67] M. Aghajamali, H. Xie, M. Javadi, W. P. Kalisvaart, J. M. Buriak, ve J. G. C. Veinot, "Size and Surface Effects of Silicon Nanocrystals in Graphene Aerogel Composite Anodes for Lithium Ion Batteries", *Chem. Mater.*, c. 30, sy 21, ss. 7782-7792, Kas. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03198.
- [68] S. Zhang, G.-L. Li, H.-L. Cong, B. Yu, ve X.-Y. Gai, "Size control of monodisperse silica particles by modified Stöber method", *Integrated Ferroelectrics*, c. 178, sy 1, ss. 52-57, Şub. 2017, doi: 10.1080/10584587.2017.1323548.
- [69] A. Chiappini vd., "Design of photonic structures by sol-gel-derived silica nanospheres", *Journal of Non-Crystalline Solids*, c. 353, sy 5, ss. 674-678, Nis. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.034.
- [70] D. Lynch, "Winning the global race for solar silicon", *JOM*, c. 61, sy 11, ss. 41-48, Kas. 2009, doi: 10.1007/s11837-009-0166-8.
- [71] J. C. S. Pires, J. Otubo, A. F. B. Braga, ve P. R. Mei, "The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting", *Journal of Materials Processing Technology*, c. 169, sy 1, ss. 16-20, Eki. 2005, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.03.035.
- [72] K. Das, T. K. Bandyopadhyay, ve S. Das, "A Review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites", *Journal of Materials Science*, c. 37, sy 18, ss. 3881-3892, Eyl. 2002, doi: 10.1023/A:1019699205003.
- [73] W. Deqing ve S. Ziyuan, "Aluminothermic Reduction of Silica for the Synthesis of Alumina-Aluminum-Silicon Composite", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, c. 9, sy 5, ss. 241-246, Eyl. 2001, doi: 10.1023/A:1015295200586.
- [74] P. Mishra, A. Chakraverty, ve H. D. Banerjee, "Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash", *J Mater Sci*, c. 20, sy 12, ss. 4387-4391, Ara. 1985, doi: 10.1007/BF00559326.
- [75] Y. Tsuboi vd., "Magnesiothermic reduction of silica glass substrate—Chemical states of silicon in the generated layers", *Journal of Asian Ceramic Societies*, c. 5, sy 3, ss. 341-349, Eyl. 2017, doi: 10.1016/j.jascer.2017.06.010.
- [76] A. Darghouth, S. Aouida, ve B. Bessais, "High Purity Porous Silicon Powder Synthesis by Magnesiothermic Reduction of Tunisian Silica Sand", *Silicon*, c. 13, sy 3, ss. 667-676, Mar. 2021, doi: 10.1007/s12633-020-00433-1.
- [77] K. H. Kim, D. J. Lee, K. M. Cho, S. J. Kim, J.-K. Park, ve H.-T. Jung, "Complete magnesiothermic reduction reaction of vertically aligned mesoporous silica channels to form pure silicon nanoparticles", *Sci Rep*, c. 5, sy 1, s. 9014, Mar. 2015, doi: 10.1038/srep09014.
- [78] S. E. Sadique, "Production and Purification of Silicon by Magnesiothermic Reduction of Silica Fume", M.A.Sc., University of Toronto (Canada), Canada -- Ontario, CA, 2010. Erişim: 20 Aralık 2024. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://www.proquest.com/docview/1325146558/abstract/B6E9423ABF8B4F89PQ/1>

- [79] Y. Tan, T. Jiang, ve G. Z. Chen, “Mechanisms and Product Options of Magnesiothermic Reduction of Silica to Silicon for Lithium-Ion Battery Applications”, *Front. Energy Res.*, c. 9, Mar. 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.651386.
- [80] H. Zhang, X. Li, H. Guo, Z. Wang, ve Y. Zhou, “Hollow Si/C composite as anode material for high performance lithium-ion battery”, *Powder Technology*, c. 299, ss. 178-184, Eki. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.05.002.
- [81] Z. Bao vd., “Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas”, *Nature*, c. 446, sy 7132, ss. 172-175, Mar. 2007, doi: 10.1038/nature05570.
- [82] T. Kalem, “Gas-Solid Displacement Reactions for Converting Silica Diatom Frustules into MgO and TiO₂”, M.Sc., United States, 2004. doi: 10.2172/837272.
- [83] S.-H. Kim vd., “Understanding the Degradation of a Model Si Anode in a Li-Ion Battery at the Atomic Scale”, *J. Phys. Chem. Lett.*, c. 13, sy 36, ss. 8416-8421, Eyl. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcclett.2c02236.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sümeyye ÇİÇEK

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2020, Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- Yükseklisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2020 yılında Sakarya Üniversitesi Yüksek Onur Belgesi'ni kazandı.
- 2021-2022 yılları arasında MEB Efes Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nde makine ve tasarım teknolojileri alan öğretmeni olarak çalıştı.
- 2021-2023 yılları arasında TÜBİTAK DENEYAP Projesi kapsamında malzeme bilimi ve nanoteknoloji, siber güvenlik, enerji teknolojileri, havacılık ve uzay teknolojileri alanlarında gönüllü eğitmen olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Çiçek S., Güler A. ve Güler M. O. (2024, 29-30, Kasım). Synthesis and Characterization of Carbon-Based Cathode Electrode Obtained from Biomass. 13. International Marmara Science and Social Sciences Congress, Kocaeli, Türkiye.