

Nar Kabuğundan Elde Edilen Hard Karbonun Karakterizasyonu

Mesut KARTA^{1*}, Yunus ÖNAL² ve Tolga DEPCI³

¹Metalurji /İskenderun Meslek Yüksekokulu, İskenderun Teknik Üniversitesi, Türkiye

²Kimya Mühendisliği/Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Türkiye

³Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği / Mühendislik ve Doğa bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, Türkiye

*(mesut.karta@iste.edu.tr)

Özet – Bu çalışmada son yıllarda ekonomik açıdan popüler olan biyo atıklardan elde edilen hard karbonunun sodyum iyon pillerde kullanımı kısa analizler ve XRD, Raman spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiştir. Kısa analiz sonuçlarına göre başlangıç örnek nar kabuğunun kül içeriği hard karbon anot örnekleri için yeterli düzeyde olduğu görülmüştür. Hard karbonun XRD analizi değerlendirildiğinde grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23⁰ ve 43⁰ tepe noktaları görülmüştür. Raman spektroskopisi analizinde ID/IG bandı oranının 1,14 olarak tespit edilmiştir. Yapılan kısa analiz ve XRD ve Raman sonuçları değerlendirildiğinde lityum iyon pillere alternatif olabilecek sodyum iyon piller için umut verici bir anot malzeme olabileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler – Hard Karbon, Anot Malzemesi, Biyokütle, Karbonizasyon, Sodyum İyon Pil

I. GİRİŞ

Biyokütle malzemeleri, düşük maliyet, yenilenebilirlik ve çevre dostu olma özelliklerinden dolayı hard karbonun güvenilir büyük öncülleri olarak kabul edilmektedir [1]. Son yıllarda, karbonun organik atıklardan veya biyokütleden türetilmesi ve bunların enerji depolama malzemeleri olarak kullanılmak üzere daha fazla etkinleştirilmesine büyük ilgi gösterilmiştir. Bunun başlıca nedeni bu kaynakların bolluğu ve kolay bulunabilirliği ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın az olmasıdır [2]. Çeşitli biyokütle öncüllerinden türetilen hard karbon, kimyasal bileşimindeki farklılıklar nedeniyle sıklıkla farklı elektrokimyasal özellikler gösterir. Farklı biyokütlerden türetilen sert karbon materyallerin fiziksel özelliklerini kontrol eden çeşitli hazırlama yöntemleri ve sentez koşulları yakın zamanda gözden geçirilmiştir [3]. Karbonlu malzemeler, bol rezervleri, mükemmel iletkenlikleri ve dayanıklılıkları nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir [4].

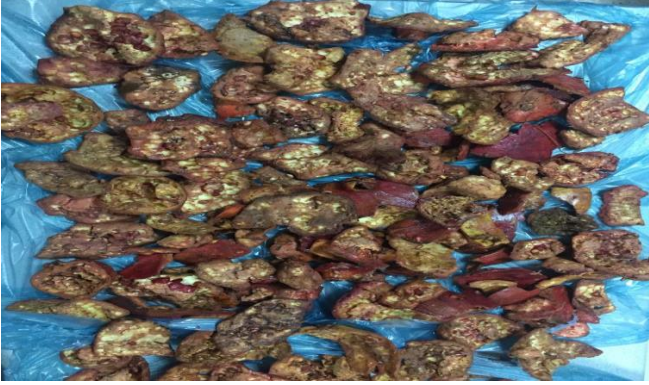
Yenilenebilir enerji kullanımının artmasıyla birlikte enerji depolama sistemlerine olan ihtiyaç da artmıştır. Özellikle taşınabilir elektroniklerden elektrikli araçlara kadar uzanan enerji depolama

sistemlerine olan talep gün geçtikçe artmaktadır[5]. Na-ion piller (NIB'ler), dünya çapında düşük maliyetli ve bol miktarda malzeme bulunması nedeniyle büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarında Li-ion pillere (LIB'ler) göre güvenli ve uygun alternatiflerdir [3]. Yüksek verimli ve yenilenebilir bir organik karbon olan biyokütle, sürdürülebilir bir şekilde yeterli miktarda sert karbon sağlayabilmektedir [6]. Düşük hacimsel değişimleri, yeterli özgül kapasiteleri, düşük çalışma potansiyelleri ve iyi döngü stabiliteleri göz önüne alındığında, hard karbon malzemeler bu konuda öncülük ediyor gibi görünmektedir [7].

Bu çalışmada, meyvesuyu fabrika atığı olan nar kabuğundan silindirik fırında ısıtma yöntemiyle, argon inert ortamında 1200 °C'de hard karbon üretimi yapılmıştır. Elde edilen hard karbon örneğinin sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımının değerlendirilmesi kısa analizler ve XRD, Raman spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan nar kabuğu meyvesuyu fabrikasından temin edilmiştir. Şekil 1’de taze sıkılmış nar kabuğu görülmektedir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan nar kabuğu

A. Hard Karbon Sentezi

Başlangıç maddesi olan nar kabuğu kurutma etüvünde 1 gün boyunca 105 °C’de kurutulmuştur. Daha sonra 15 L/h Ar₂ gazı akışkanında, 3 °C/dk ısıtma hızında, 1200 °C’de 1 saat boyunca ısıtma tabii tutulmuştur. Silindirik fırından çıkan örnek 1 litrelik behere alınarak seyreltilmiş HCl ilave edilerek mineraller uzaklaştırılmıştır. Son olarak ise, saf su ile pH 7 oluncaya kadar örnek yıkanmıştır. Örnek 105 °C’de bir gün boyunca kurutulduktan sonra nar kabuğundan hard karbon üretilmiştir [8], [9]. Elde edilen bu örnek NK-HC olarak adlandırılmıştır. Aşağıda Şekil 2’de NK-HC örneğine ait görsel görülmektedir.



Şekil 2. Nar kabuğundan elde edilmiş hard karbon örneği

III. BULGULAR

Nar kabuğunun kısa analiz sonucundan kül miktarı %2,78 olarak bulunmuştur. Hard karbonun kristalleşme karakterizasyonu ve grafitleşme derecesi, XRD ile ayrıca tespit edilmiştir. XRD sonucuna göre sırasıyla (002) ve (100) grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23° ve 43°’de iki geniş karakteristik tepe noktası göstermektedir [10]. Hard karbonun Raman spektroskopisi incelendiğinde, yaklaşık 1850 cm⁻¹ karşılık gelen D bandı zirvesi ve grafitleşme derecesine denk gelen yaklaşık 1791 cm⁻¹ G bandı zirvesi tespit edilmiştir [11].

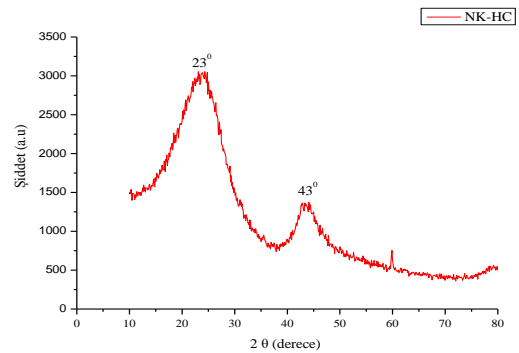
IV. TARTIŞMA

Başlangıç maddesi nar kabuğunun kısa analizleri Tablo 1’de verilmiştir. Nar kabuğunun düşük kül ve nem yüzdesi bu başlangıç örneğinin hard karbon sentezinde elde edilen anot malzemenin Na iyon piller için umut verici olduğu söylebilir.

Tablo 1. Nar kabuğu örneğinin kısa analizi

Numune adı	%Nem	%Kül	%U.M	%S.C*
Nar Kabuğu	17,47	2,78	61,73	18,02

Hard karbon malzemenin XRD diyagramı Şekil 3’de gösterilmektedir. Şekil de görüldüğü gibi geniş karakteristik tepe noktasının olduğu görülmektedir. Örnek, sırasıyla (002) ve (100) grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23° ve 43°’de iki geniş karakteristik tepe noktası göstermektedir [12].

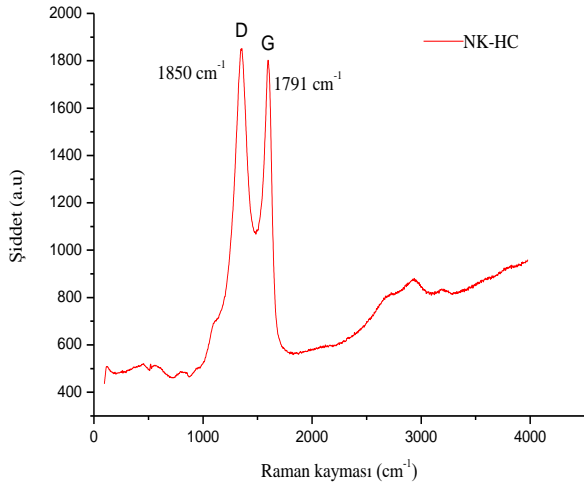


Şekil 3. NK-HC örneğine ait XRD sonucu

D-bandı, sp³-tipi düzensiz karbonu ve kusur bölgelerini yansıtır ve G-bandı, sp²-tipi grafit karbon ile ilgilidir. Şekil 4’de hard karbon örneğin Raman spektroskopisi analizi verilmiştir. Raman spektrumları, sırasıyla D bandına ve G bandına

atfedilen, 1850 ve 1791 cm^{-1} merkezli iki tepe noktasının açıkça mevcut olduğunu ortaya koymaktadır [13], [14].

Kusurlu olmayan karbon malzeme için ID/IG oranı değeri sıfıra eşit olmalıdır hard karbon örnek ID/IG oranı 1,14 olarak bulunmuştur ve yoğunluk oranları standart değerden fazladır. [2].



Şekil 4. NH-HC örneğine ait raman sonucu

V. SONUÇLAR

Biyokütleden türetilmiş fabrika atığı olan nar kabuğundan elde edilen hard karbon 1200 $^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilmiştir. Başlangıç maddesi nar kabuğunun kısa analizleri değerlendirildiğin, kül yüzdesi %2,78 olarak tespit edilmiş ve hard karbon sentezinde istenilen seviyede olduğu söylenebilir. Diğer taraftan hard karbonun XRD analiz sonuçlarında grafit karbon düzlemlerine karşılık gelen 23° ve 43° 'de iki geniş karakteristik tepe noktası tespit edilmiştir. Buda nar kabuğundan elde edilen hard karbonun Na iyon ve Li iyon piller için istenilen grafitleşme yapıda olduğunu göstermektedir. Son olarak, Raman spektroskopisi analizi incelendiğinde Na ve Li iyon piller için önem arz eden anot malzemenin ID/IG oranı 1,14 bulunmuştur. Bu sonuç yapının düzensiz olduğu ve sodyum iyon pil uygulamalarında yararlı olabileceğini göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmada yardımlarından dolayı İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Serdar ALTIN'a ve Iskenderun Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri

Koordinatörlüğü (BAP)'ne 2021LTP-10 kodlu proje ile yayınımıza destek sağladığı için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] S. Guo *et al.*, "Biomass hard carbon of high initial coulombic efficiency for sodium-ion batteries: Preparation and application," *Electrochim. Acta*, vol. 410, p. 140017, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2022.140017.
- [2] A. Tripathy, S. Mohanty, S. K. Nayak, and A. Ramadoss, "Renewable banana-peel-derived activated carbon as an inexpensive and efficient electrode material showing fascinating supercapacitive performance," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106398, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106398.
- [3] Y. B. Rao, Y. Saisrinu, S. Khatua, K. K. Bharathi, and L. N. Patro, "Nitrogen doped soap-nut seeds derived hard carbon as an efficient anode material for Na-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 968, p. 171917, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.171917.
- [4] H. Wang, C. Li, J. An, and G. Wang, "Biomass derived erythrocyte-like hard carbon as anodes for high performing full sodium-ion batteries," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 286, p. 116064, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.MSEB.2022.116064.
- [5] N. Shaji *et al.*, "Efficient conversion of non-biodegradable waste into hard carbon as a cost-effective anode for sodium-ion batteries," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 279, p. 118938, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.CES.2023.118938.
- [6] H. Wei *et al.*, "Invasive alien plant biomass-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries," *Chemosphere*, vol. 343, p. 140220, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140220.
- [7] X. Dou *et al.*, "Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry," *Mater. Today*, vol. 23, pp. 87–104, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.MATTOD.2018.12.040.
- [8] Y. Cheng, J. Zhao, L. Zhang, J. Wan, J. Yang, and H. Wang, "The effect of thermal treatment temperature on the crystal structure and electrochemical performance of the coconut shell-based hard carbon," *Solid State Ionics*, vol. 402, p. 116374, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SSI.2023.116374.
- [9] C. Nita, B. Zhang, J. Dentzer, and C. Matei Ghimbeu, "Hard carbon derived from coconut shells, walnut shells, and corn silk biomass waste exhibiting high capacity for Na-ion batteries," *J. Energy Chem.*, vol. 58, pp. 207–218, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.08.065.
- [10] Z. Huang *et al.*, "Revealing the effect of hard carbon structure on the sodium storage behavior by using a model hard carbon precursor," *J. Energy Storage*, vol. 72, p. 108406, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.108406.
- [11] G. Zhang, Y. Chen, Y. Chen, and H. Guo, "Activated

- biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 102, pp. 391–398, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2018.03.006.
- [12] Z. Liu *et al.*, “Ultrafast Porous Carbon Activation Promises High-Energy Density Supercapacitors,” *Small*, vol. 18, no. 23, p. 2200954, Jun. 2022, doi: 10.1002/SMLL.202200954.
- [13] H. Zhang, M. Zhu, and J. Zhou, “Hard-soft carbon with tailored graphitization for high performance supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 66, p. 107406, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107406.
- [14] M. Zhang, N. Zhao, and X. Li, “The synthesis of carbon microspheres film composed of nano-onions and its application as flexible supercapacitors,” *Carbon Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 509–518, Jul. 2021, doi: 10.1002/CEY2.90.