

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALAY-KARBON ESASLI GRAFEN TAKVİYELİ  
SERBEST ANOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE  
LİTYUM İYON PİL UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa GÜZELER**

**Enstitü Anabilim Dalı** : **METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı** : **Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER**

**Ekim 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALAY-KARBON ESASLI GRAFEN TAKVİYELİ  
SERBEST ANOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE  
LİTYUM İYON PİL UYGULAMALAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa GÜZELER**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 12/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**


**Yrd. Doç. Dr.  
Mehmet Oğuz GÜLER  
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.  
Ali Osman AYDIN  
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.  
Miraç ALAF  
Üye**



## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mustafa GÜZELER

09.08.2017



## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında tecrübelerini, desteğini asla esirgemeyen, bana maddi ve manevi her türlü imkânı sağlayan değerli tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresi boyunca benden bilgisini esirgemeyen ve her türlü imkânı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Sevim Gökçe ESEN, Engin ALKAN, Deniz NALCI, Mücahit DOĞAN, Mustafa Mahmut SİNGİL, Aslıhan GÜLER, Şeyma ÖZCAN DUMAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 214M020 numaralı "Graphene Based High Efficiency Energy Storage Systems (Greenstor)" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve 2016-50-01-023 numaralı "Kalay-Karbon Essaslı Grafen Takviyeli Serbest Anot Elektrotların Sentezi ve Lityum-İyon Pil Uygulamaları" proje kapsamında destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü'ne (BAPK) teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini asla esirgemeyen babam Cesur GÜZELER'e, annem Fatma GÜZELER'e ve ağabeyim Erkan GÜZELER'e de teşekkür eder, hayatıma yol göstererek katkı sağladıklarından dolayı sonsuz saygılarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	x
ÖZET .....	xi
SUMMARY .....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
1.1. Pillerin Kısa Tarihçesi .....	3
1.2. LIB'da Temel Kavramlar .....	5
1.3. Tez Çalışmasının Amacı .....	12
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLER .....	14
2.1. Kalay Esaslı Anot Malzemeler .....	14
2.2. Kalay Esaslı İntermetalik Anot Malzemeler .....	17
2.3. Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kalay Esaslı Malzemelerin Geleceği .....	20
BÖLÜM 3.	
ÇOK TABAKALI GRAFEN VE Lİ-İYON PİL UYGULAMALARI .....	21
3.1. İki Boyutlu Grafen .....	22
3.1.1. Grafenin genel özellikleri .....	22
3.1.2. Grafen sentezleme yöntemleri .....	25

3.2. Grafenin Li-İyon Pil Uygulamaları .....	32
--	----

#### BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	29
4.1. Grafen Sentezi .....	29
4.2. Kalay (Sn) Nano Tozlarının ve Kalay Esaslı İntermetaliklerin Sentezi .....	30
4.2.1. Sn nano tozlarının sentezi.....	31
4.2.2. Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> nano intermetalik tozlarının sentezi .....	32
4.2.3. Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> nano intermetalik tozlarının sentezi .....	32
4.3. “Yumurta Sarısı-Kabuk” Esaslı Anot Elektrotlarının Sentezi.....	33
4.3.1. Nano kristalin anot elektrotlarının yüzeylerinin SiO <sub>2</sub> ile kaplanması.....	33
4.3.2. Mikrodalga destekli karbürizasyonu .....	33
4.3.3. SiO <sub>2</sub> kurban tabakasının dağlama yoluyla ayrıştırılması .....	35
4.4. Karakterizasyon .....	36
4.4.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri .....	36
4.4.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) .....	37
4.4.3. Raman spektroskopisi .....	39
4.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	41
4.5.1. Anot elektrotlarının hazırlanması .....	42
4.5.2. Çevrimsel voltametri (CV).....	43
4.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) .....	47

#### BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	51
5.1. Çok Tabakalı Grafenin Karakterizasyonu .....	51
5.2. Nano Kristalin Sn Anot Aktif Elektrotlarının Karakterizasyonu .....	53
5.3. Nano Kristalin Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> İntermetalik Anot Aktif Elektrotlarının Karakterizasyonu.....	58

5.4. Nano Kristalin $Cu_6Sn_5$ İntermetalik Anot Aktif Elektrotlarının Karakterizasyonu.....	62
5.5. Elektrokimyasal Sonuçlar .....	65
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	80
6.1. Sonuçlar .....	80
6.2. Öneriler .....	81
KAYNAKLAR .....	82
ÖZGEÇMİŞ .....	98

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
mAh g <sup>-1</sup>	: Miliamper saat/gram
mV s <sup>-1</sup>	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface)
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
V	: Voltaj



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Ağırlıkça ve hacimsel enerji yoğunluklarına bağlı olarak farklı pil sistemlerinin karşılaştırılması .....	3
Şekil 1.2.	Ticari bir Li-iyon pil hücresinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 1.3.	Sıvı bir elektrolit içerisinde açık devre enerji diyagramının şematik olarak gösterilmesi .....	7
Şekil 3.1.	Grafen ve grafen yapısından oluşan çeşitli allotropları.....	22
Şekil 3.2.	a) İki karbon atomuna sahip grafenin birim hücresi, (b) $\pi$ -bantlarının şematik yapısı ve (c) K noktası yanındaki bant yapısı.....	23
Şekil 3.3.	a) Fermi seviyesindeki metalin, (b) Fermi seviyesindeki yarıiletkenin bant aralığının ve (c) bant aralığına sahip grafenin elektronik yapısı.....	24
Şekil 3.4.	Grafen üretim yöntemleri: (a) Mikro ayırma yöntemi, (b) SiC'ün dekompozisyonu yoluyla grafenin elde edilmesi ve (c) KBB yöntemi ile metal yüzeyinde hidrokarbonlu gazların dekompozisyonu yöntemi ile grafenin elde edilmesi ve (d) grafit oksitten kimyasal soyuma yöntemi ile grafen sentezi.....	25
Şekil 4.1.	Sn nano partiküllerinin üretiminin şematik gösterimi .....	31
Şekil 4.2.	FEI QUANTA FEG 450, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu .....	37
Şekil 4.3.	Rigaku (D/Max/2200) X-ışını kırınım (XRD) cihazı.....	39
Şekil 4.4.	Raman spektroskopisi için kullanılan KAISER OPTICAL SYSTEM–AXN cihazı.....	41

Şekil 4.5.	CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı .....	42
Şekil 4.6.	Vakum filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen “yumurta sarısı-kabuk@grafen” yapılarına ait serbest elektrotlar .....	43
Şekil 4.7.	a. Çevrimsel potansiyel süpürme. b. Ortaya çıkan çevrimsel voltammogram .....	45
Şekil 4.8.	Eş zamanlı, bağımsız tepki gösteren bir doymuş kalomel elektroduna karşı 50 mM ferrisiyanit çözeltisi içinde 50 µm platin mikroeletrod’a ait çevrimsel voltametri eğrisi .....	46
Şekil 4.9.	İkili redoks sisteminde çevrimsel voltammogram’ın şematik gösterimi .....	47
Şekil 4.10.	Klasik eşdeğer devre impedans modeli (Randles devresi) .....	50
Şekil 5.1.	Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüleri .....	51
Şekil 5.2.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları .....	52
Şekil 5.3.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu .....	53
Şekil 5.4.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn, Sn@C ve Sn@C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri .....	54
Şekil 5.5.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	55
Şekil 5.6.	Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	56
Şekil 5.7.	Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Sn esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	58
Şekil 5.8.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C ve Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri .....	59

Şekil 5.9.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf $Ni_3Sn_4$ nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	59
Şekil 5.10.	Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf $Ni_3Sn_4$ nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	60
Şekil 5.11.	Serbest elektrot formunda sentezlenmiş $Ni_3Sn_4$ esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	62
Şekil 5.12.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf $Cu_6Sn_5$ , $Cu_6Sn_5@C$ ve $Cu_6Sn_5@C@Grafen$ nano partiküllerinin XRD paternleri .....	63
Şekil 5.13.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf $Cu_6Sn_5$ nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	63
Şekil 5.14.	Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf $Cu_6Sn_5$ nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	64
Şekil 5.15.	Serbest elektrot formunda sentezlenmiş $Cu_6Sn_5$ esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları .....	65
Şekil 5.16.	(a) $Sn@C@Grafen$ , (b) $Ni_3Sn_4@C@Grafen$ ve (c) $Cu_6Sn_5@C@Grafen$ serbest anot elektrotlarının çevrimsel voltametre analizleri .....	67
Şekil 5.17.	(a) Takviyesiz Sn, (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde $Sn@C$ ve (c) Grafen takviyeli $Sn@C@Grafen$ anot elektrotlarının şarj deşarj eğrileri .....	71
Şekil 5.18.	(a) Takviyesiz $Ni_3Sn_4$ , (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde $Ni_3Sn_4@C$ ve (c) Grafen takviyeli $Ni_3Sn_4@C@Grafen$ anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri .....	72
Şekil 5.19.	(a) Takviyesiz $Cu_6Sn_5$ , (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde $Cu_6Sn_5@C$ ve (c) Grafen takviyeli $Cu_6Sn_5@C@Grafen$ anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri .....	73

Şekil 5.20. (a) Sn esaslı anot elektrotlarının (b) Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> esaslı anot elektrotlarının ve (c) Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri .....	76
Şekil 5.21. Grafen destekli Sn, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> ve Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> , esaslı anot elektrotlarının hız testleri .....	77
Şekil 5.22. Sn, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> ve Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> , esaslı anot elektrotlarının EIS spektrumları ve (b) eşdeğer elektrot devresi .....	78

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Literatürde raporlanmış Sn ve Sn esaslı kompozit anot elektrotları .....	16
Tablo 4.1.	Nano kristalin anot aktif elektrotların sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	30
Tablo 4.2.	Genel elektriksel devre elemanları .....	49
Tablo 5.1.	Sn, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> ve Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının 1C şarj/deşarj şartları altında spesifikdeşarj kapasitelerinin karşılaştırılması .....	75

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum İyon Pil, Nano, Kalay, Nikel-Kalay, Bakır-Kalay, İntermetalik, Grafen, Yumurta sarısı/kabuk

Son yıllarda teknolojideki hızlı gelişmelerle birlikte küresel bir saha haline gelen dünyamızda enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Uygarlığın başlangıcından beri düzenli ve konforlu hayat standardını sağlayabilmek için enerji kaynakları sürekli arttırılmış ve enerji kaynağı olarak da fosil yakıtlar, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklar kullanılmıştır.

Nano seviyede bilim ve teknoloji, farklı formdaki nano yapılarının karakterizasyonu ve uygulaması sonucunda üretim sahalarında ortaya çıkan hızlı gelişimi ve büyük kütleli parçalardan elde edilemeyen birçok özelliğin elde edilebilirliğinden dolayı daha da ilgi duyulan alanlar olmaya başlamıştır. Nano teknoloji alanında son yıllarda taşınabilir elektronik cihazlar için Li-iyon piller yeniden şarj olabilir özelliği ile yaygın kullanılan önemli ana güç kaynaklarından olmaya başlamıştır. Li-iyon piller için anot malzemesi olarak grafit, ticari olarak yaygın kullanılan malzeme olmasına rağmen, daha yüksek performanslı malzemeler dünyada artan oranda araştırılmaya devam etmektedir. Örnek olarak kalay, grafitin yaklaşık olarak üç katı kapasiteye sahip olmasından dolayı bu alanda en çok araştırılan potansiyel anot malzemelerinden birisi olmaktadır. Dolayısıyla son yıllarda Li-iyon pillerin taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar için geleceği en parlak güç kaynaklarından biri olacağına inanılmaktadır.

Bu çalışmada, öncelikli olarak stabilize edilmiş ve ölçeklenebilir kalay (Sn) ve Sn esaslı intermetalik anodları için bir “yumurta sarısı - kabuk” yapısı oluşturulmuştur. Yumurta sarısı olarak Sn nanoparçacıkları (~ 30 – 130 nm) kolay bir sentez olarak kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilmiştir. Sn esaslı nanopartiküllerinin yüzeyleri ilk olarak SiO<sub>2</sub> tabakası ile kaplanmıştır ve elde edilen Sn@SiO<sub>2</sub> nano kompozitleri üzerinde kabuk yapısı elde edebilmek için mikrodalga destekli hidrotermal karbon kaplama prosesi ve inert gaz ortamında karbon kaplama prosesleri ile sırasıyla karbonlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen Sn@SiO<sub>2</sub>@C yapısı içerisinden SiO<sub>2</sub> tabakasını uzaklaştırmak için hidroflorik asit ile işlem yapılmıştır ve Sn@C@yumurta sarısı-kabuk yapısı elde edilmiştir. Sonrasında, grafen esaslı serbest elektrotlar vakum filtrasyon tekniği ile elde edilmiştir ve nano yapıları Sn, Sn@C/yumurta sarısı-kabuk ve rGO@Sn@C@yumurta sarısı-kabuk elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

# **THE SYNTHESIS of Tin AND CARBON BASED, GRAPHENE REINFORCED FREE ANODE ELECTRODES AND APPLICABILITY of LITHIUM-ION BATTERIES**

## **SUMMARY**

Keywords: Lithium Ion Battery, Nano, Tin, Nickel-Tin, Copper-Tin, Intermetallic, Graphene, Yolk-shell

In the world, that has become a global field with rapid developments in technology in recent years, the need for energy is increasing day by day. Since the beginning of civilization, energy resources have been continuously increased to provide a regular and comfortable life standard, and resources such as fossil fuels, nuclear energy and solar energy have been used as energy resources.

At the nano level, there are areas of increased interest due to the rapid development of science and technology, the characterization and application of nano structures in different forms, and the availability of many features not available from massive fragments. In the field of nanotechnology, Li-ion batteries for portable electronics devices in recent years have begun to become major mainstream power sources that are widely used with the ability to recharge. Although graphite as anode material for Li-ion batteries is widely used commercially, higher performance materials continue to be explored around the world. For example, tin is one of the most researched potential anode materials because of it has approximately three times the capacity of graphite. Therefore, Li-ion batteries are believed to be one of the brightest future power sources for portable electronic devices and electric vehicles in recent years.

In this study, a “yolk-shell” structure for a stabilized and scalable tin anode is designed. Tin nanoparticles (~30-130 nm) as the “yolk” were produced through a facile chemical reduction synthesis method. The surfaces of the tin based nanoparticles firstly coated with a SiO<sub>2</sub> sacrificial layer and the obtained composite nano Sn@SiO<sub>2</sub> particles were subjected to microwave hydrothermal carburization and inert gas carburization in order to obtain the shell structure. The as-synthesized nanocomposite particles were then subsequently treated with hydrofluoric acid in order to selectively remove the SiO<sub>2</sub> sacrificial layer and the Sn@C yolk-shell structure is obtained. Graphene based freestanding electrodes were then obtained through a facile vacuum filtration technique. The electrochemical properties of the nanostructured Sn, Sn@C/yolk-shell and rGO@Sn@C/yolk-shell free standing electrodes were investigated in detail.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Modern toplumun ihtiyaçlarındaki artışlar ve ortaya çıkan ekolojik kaygılar, düşük maliyetli ve çevre dostu enerji dönüşümü ve depolama sistemlerinin hızla gelişmesini teşvik etmek artık zaruri hale gelmiştir. Bu nedenle küresel olarak ucuz ve sürdürülebilir enerji arzına dayanan yeni bir enerji ekonomisi üzerine çalışmalar hızla devam etmektedir. Kurulacak olan benzeri bir ekonominin temeli olacak enerji depolama cihazları, rüzgar veya güneş enerjisi gibi sürdürülebilir kaynakların döngüsel doğasını etkili bir şekilde dengelemek için kritik öneme sahiptir.

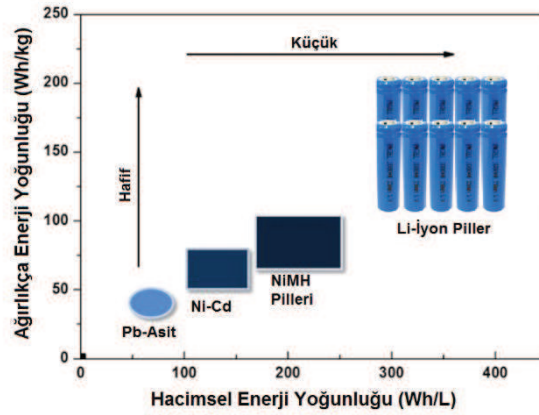
Elektrikli enerji saklama sistemleri iki ana kategoriye ayrılabilir: piller ve elektrokimyasal kapasitörler. Piller, Faradaik reaksiyonlar yoluyla birim kütlesi başına elektrokimyasal kapasitörlerden çok daha fazla enerji depolayabilir. Bataryaların elektrotları ve elektrolit çözeltisi arasındaki ara yüzeyler boyunca yük transferini içeren Faradaik işlemler, ara yüzeylerde türlerin indirgenmesi ve oksitlenmesi veya redoks reaksiyonlarına neden olur. Bir pil şarj edildiğinde ya da boşaltıldığında, redoks reaksiyonu elektrot malzemesinin moleküler ya da kristal yapısını değiştire neden olur. Bu nedenle çoğunlukla kararlılığını etkiler, bu nedenle piller birkaç bin şarj-deşarj devresinden sonra değiştirilmelidir. Bu nedenle, ağır yeni gereksinimleri karşılamak için pillerin enerji yoğunluğunu ve çevrim ömrünü artırmaya yönelik birçok çalışma bulunmaktadır.

Piller depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir veya daha fazla elektrokimyasal hücreden oluşur. Her hücre bir pozitif terminal (katot) ve bir negatif terminal (anot) meydana gelmektedir. Elektrolitler ise hücre içerisinde iyonların elektrotlar ve terminaller arasında hareket etmesine izin verir. Elektrotlara harici bir aygıt bağlandığında, elektronlar kendi kendine negatif terminalden pozitif elektroda



doğru akış sağlar. Elektrolit içerisindeki iyonik şarj dengesi sürekli olarak korunarak prosesin srekliği sağlanır.

Günümüzde, piyasada bulunan şarj edilebilir piller arasında lityum iyon, nikel-metal-hidrit ve nikel-kadmiyum cihazları bulunmaktadır. Şekil 1.1.'den de görülebileceği gibi, lityum iyon ve diğer lityum esaslı piller, şarj edilebilir pillerin tümü ile karşılaştırıldığında (birim hacim veya birim ktle başına) en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bilinen en hafif metal olan Lityum pillerde anot elektrotu olarak kullanıldığında 3860 mAh g<sup>-1</sup>'lık yüksek bir teorik kapasite değerine sahiptir. Bunun yanı sıra, tek başına Lityum metali bilinen en güçlü indirgeyicilerden de bir tanesidir. Böylelikle anot elektrotu olarak kullanıldığında anot ve katot arasında ciddi bir potansiyel farkın oluşmasına neden olarak elektrokimyasal işlemler sonrasında büyük bir enerji çıkışı sağlar [1]. İlk olarak 1991 yılında Sony tarafından üretilen Lityum iyon piller (LIB'ler) günümüzdeki dizüstü bilgisayarlarda, cep telefonlarında ve kameralarda alternatifsiz olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra dünya pil pazarında satışlarında doğrudan %60'nı oluşturmaktadır. Yeni çıkan elektronik cihazların ve yeni nesil iletişim araçlarının da artan g taleplerini karşılayabilmek amacıyla LIB'lar üzerinde yapılan çalışmalarında büyük artışlar gösterdiği literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır. Dünya genelinde çevresel kaygılardaki artışlardan ötürü de LIB'ların elektrikli araç pazarından da en önemli aday olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur.



Şekil 1.1. Ağırlıkça ve hacimsel enerji yoğunluklarına bağlı olarak farklı pil sistemlerinin karşılaştırılması.

Son zamanlarda, LIB'nin hibrid elektrikli araç pazarına girmesi bekleniyor ve geleceğin elektrikli otomobillerini çalıştırmak için ciddi bir yarışmacı. Bu tür potansiyel kullanımların ihtiyaçlarına cevap olarak, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, düşük maliyet ve yüksek güvenlik özellikleriyle yeni nesil LIB'lerin hızlı bir şekilde gelişmesi de büyük önem arz etmektedir.

### 1.1. Pillerin Kısa Tarihçesi

Pil olarak tanımlanabilecek en eski elektrokimyasal enerji depolama sistemi Bağdat Pili olarak bilinmektedir. Ancak, 1799'da Alessandro Volta, voltaik hücreler olarak bilinen ilk gerçek bataryayı keşfetmiş ve elektrik üretmenin ilk pratik yöntemi böylelikle ortaya çıkmıştır [2]. Üst üste konulmuş bakır ve çinko disklerden meydana gelen voltaik hücreler birbirlerinden tuzlu su ile ıslatılmış bir parça kumaş ve kartonlarla birbirlerinden ayrılmaktaydı. Bu voltaik hücre arasındaki diskler bir tel yoluyla birbirlerine bağlandığında sürekli ve istikrarlı bir elektrik akımının ortaya çıkması sağlanabilmekteydi.

1836'da ise John Frederic Daniell adlı bir İngiliz kimyager, önceki pillerin ürettiği hidrojeni ortadan kaldırmanın bir yolunu bulmuştur. Keşfettiği ve Daniell hücresi olarak bilinen pil, içi sülfürik asit ve çinko elektrotundan oluşmuş sızdıran bir toprak kap içerisine daldırılmış bakır sülfat içeren bir bakır kaptan oluşmaktaydı. Toprak kabın yüzeyinin porlu olması iyonların geçişine izin vermekte ancak çözeltilerin

karışmasına engel olmaktadır. Bu pil sisteminde porlu toprak kap kullanılmıyorsa, bakır iyonları doğrudan çinko anoduna hareket ederek yüzeyine indirgenerek pilin tek seferde tamamen tükenmesine neden olacaktır. Buna rağmen, söz konusu pillerde toprak kabın gözenekli yapısı zamanla indirgenen bakır ile tıkanıp, pilin tükenmesine engel olamamaktadır. Bununla birlikte, Daniell hücresi pil geliştirmenin ilk günlerinde kullanılan mevcut teknolojiye göre büyük bir gelişme göstermiş ve ilk pratik elektrik kaynağı olarak bilinmektedir.

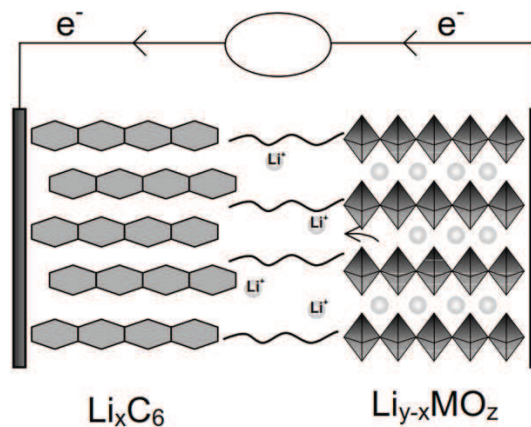
1860'lı yıllarda Callaud adına Fransız bir bilim adamı Daniell hücresinin farklı bir türü olan bir pil hücresi keşfetti. Daniell hücresi ile karşılaştırıldığında çok sade olan bu sistem basit bir kavanozdan oluşmaktaydı. Kavanozun alt kısmında bakır katot ve tam merkezine asılmış olan çinko bir anot bulunmaktaydı. Söz konusu sistemde elektrolit olarak ise saf su içerisinde çözündürülmüş bakır sülfat bulunmaktaydı. Pilden akım çekildiği anda anodun hemen üst kısmında çinko sülfat çözeltisi oluşmaktaydı. Oluşan çözeltinin yoğunluğunun bakır sülfattan düşük olması itibarıyla iki çözelti karışmamakta ve hücrenin polaritesinde herhangi bir değişim meydana getirmemekteydi. Bu şekilde tasarlanmış olan hücrede iç direncin sürekli olarak düşük kalması sağlanmakta ve güçlü bir akım değeri elde edilebilmekteydi. Üretildiği dönemde sahip olduğu üstün niteliklerinden ötürü Amerikan ve İngiliz telgraf hatlarında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bakır çinko hücrelerinden bugüne çinko-karbon, kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit, çinko-hava ve alkalın piller gibi birçok birincil ve şarj edilebilir geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir.

LIB ile ilgili çalışmalar 1912'de G.N. Lewis önderliğinde başlamıştır ve 1970'lerde birincil lityum piller pil pazarında yerini almıştır. 1980'de ise Prof. John B. Goodenough,  $\text{LiCoO}_2$  katodunu (pozitif elektrot) [3] ve bir Fransız araştırmacı bilim adamı Rachid Yazami ise grafit anodu (negatif elektrot) keşfetmişlerdir. İki elektrot sonrasında Japon Asahi Chemical firması bünyesinde Akira Yoshino tarafından yönetilen bir araştırma ekibi tarafından 1985 yılında prototip olarak üretilmiş ve 1991'de Sony tarafından ticarileştirilmiştir.

LIB'nın piyasaya sürülmesine takriben 1997'de yılında ise lityum-iyon polimer piller piyasaya sürülmüştür. Bu tür pillerde ise LIB'dan farklı olarak sıvı bir elektrolit yerine polimer esaslı bir kompozit malzeme kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, bataryanın sert bir metal kutu yerine esnek bir sargı ile hazırlanması sağlanmış ve böylelikle her türlü cihaza uyumlu olabilecek bir şekilde tasarlanabilmelerinin önü açılmıştır. Yüksek enerji yoğunluklarına sahip olmaları ise bu tür bataryaların cep telefonları ve dijital elektronik ürünlerinde boyutsal olarak tasarımlarında ciddi esnekler sağlamıştır.

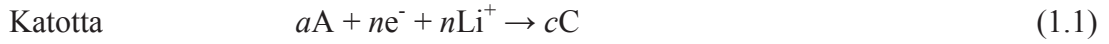
## 1.2. LIB'da Temel Kavramlar

Tipik bir LIB hücresinde,  $\text{Li}^+$  iyonları şarj ve deşarj işlemleri sırasında katot ve anot elektrotları arasında dolaşmaktadır. LIB temel çalışma prensipleri ise Şekil 1.2.'de gösterilmektedir. Deşarj işlemi, anot elektrokimyasal olarak oksitlenir, bu da elektrolit içerisine  $\text{Li}^+$  iyonlarının salınmasına veya boşalmasına neden olur. Aynı zamanda, elektronlar harici devrenin yoluyla katottan geçer.  $\text{Li}^+$  iyonları, dış devreden akan negatif yükü telafi etmek için elektrolitten geçer ve katyonun içine  $\text{Li}^+$  iyonlarının alımını veya araya girmesini sağlar. Pil tekrar şarj edildiğinde ters işlemler gerçekleşir. Bu çalışma modunda, LIB'lar genellikle anot ve katot arasında ileri geri  $\text{Li}^+$  iyonlarının geçişini tanımlamak için sallanan sandalye pilleri olarak da adlandırılırlar.



Şekil 1.2. Ticari bir Li-iyon pil hücresinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.

Temel olarak, elektrotlar üzerindeki reaksiyonlar ise iki yarı hücre reaksiyonu ile tanımlanabilir;



#### a. Potansiyel

Elektrokimyasal reaksiyonların her biri, Gibbs serbest enerjisinden ( $\Delta G$ ) hesaplanabilen standart bir elektrot potansiyeli  $E^0$  ile ilgilidir.  $\Delta G$ 'nin hesaplanması için temel termodinamik denklemler aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.4)$$

Denkleminde;

- $\Delta H$ =entalpiyi,
- $T$ =mutlak sıcaklığı,
- $\Delta S^0$ =entropiyi ifade etmektedir.

Serbest kalan Gibbs enerjisinin tamamen elektrik enerjisine döndüğünü düşünecek olursa;

$$\Delta G = W = -nFE^0 \quad (1.5)$$

Denkleminde ise;

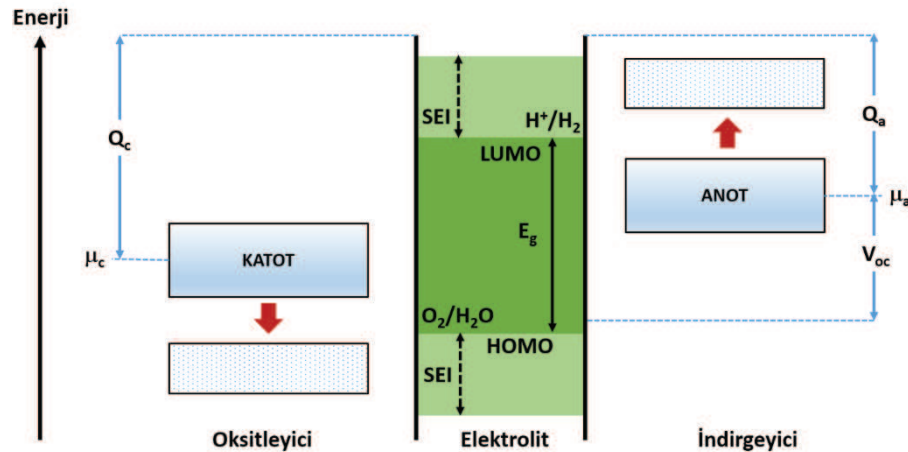
- $\Delta G$ =standart Gibbs serbest enerjisini,
- $n$ =transfer edilen elektronların sayısını,
- $F$ =Faraday sabitini (96,487 C) ifade etmektedir.

Ve standart şartlar altında;

$$E^0 = -\Delta G/nF \quad (1.6)$$

### b. Açık Devre Voltajı ( $V_{oc}$ )

Bir LIB hücresinin tasarımında yüksek çalışma voltajı ( $V_{oc}$ ) elde edilebilmesi amacıyla anot ve katot elektrotlarının dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Şekil 1.3.'de sulu bir elektrolit ile termodinamik olarak kararlı pil hücresinin elektrotlar arasındaki elektrolitte bağlı elektron enerjilerinin şematik bir diyagramı gösterilmektedir [4, 5, 6].



Şekil 1.3. Sıvı bir elektrolit içerisinde açık devre enerji diyagramının şematik olarak gösterilmesi.

Boş olan en düşük enerjili moleküler orbitalinin (LUMO)  $E_g$  enerji ayrışması ve elektrolitin dolu olan en yüksek enerjili orbitali (HOMO) “Çalışma Potansiyelini” ifade etmektedir. Anot ve katot elektrotları ise elektrokimyasal potansiyelleri  $\mu_A$  ve

$\mu_C$  olan elektronik iletkenlerdir. LUMO'nun üzerinde bir  $\mu_A$ 'lık bir elektrokimyasal potansiyele sahip olan anot elektrotu bir pasifizasyon katmanın elektrottan elektrolite elektron transferine engel oluşturmadığı sürece elektrolitte indirgenme reaksiyonlarının meydana gelmesine yardımcı olacaktır. Benzer şekilde, HOMO'nun altında bir  $\mu_C$ 'lik bir elektrokimyasal potansiyele sahip olan katot, bir pasifizasyon tabakasının elektrolitin katottaki elektron transferini bloke etmedikçe elektroliti oksitleyecektir. Bu nedenle, anot ve katot malzemelerinin seçimi bir pil hücresinin açık devre voltajını  $V_{oc}$  sınırlayan elektrolit penceresi içinde termodinamik olarak aşağıdaki ifadeye bağlı olarak kararlı olmalıdır;

$$V_{OC} = (\mu_A - \mu_C)/e \leq E_g \quad (1.7)$$

İfadesinde ise “e” elektron sayısını ifade etmektedir. Ancak, elektrot/elektrolit arayüzey sınırında oluşacak bir katı elektrolit arayüzeyinin (SEI)  $V_{oc}$ 'nin kinetik kararlılığını da artıracağı göz arda edilmemelidir.

#### c. Deşarj

Bir hücre içinde depolanan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi ve dışarıdan bir yük yoluyla farklı bir enerji türüne dönüştürülmesidir.

#### d. Aşırı şarj etme

Bir pili elektrik kapasitesinin ötesinde şarj etmeye çalışmak pil patlamasına, sızıntılar ortaya çıkmasına veya pilde geri dönüşü olmayan hasarlara neden olabilir. Aşırı şarj edilen pilin daha sonra kullanıldığı şarj cihazında veya cihazın doğrudan kendisinde hasar meydana getirebilir.

#### e. Elektriksel iletkenlik

Elektrik iletkenliği, bir malzemenin iletken olduğunun bir ölçüsüdür.

*f. Kısa devre*

Kısa devre, bir akımın istenmeyen bir yol boyunca ilerlemesine olanak sağlayan, çoğunlukla hiçbir (veya çok düşük) bir elektriksel empedansa rastlanmayan bir elektrik devresidir. Farklı voltajlarda olması amaçlanan elektrik devresinin iki düğümü arasındaki anormal bir bağlantıdır. Bu da aşırı elektrik akımı / aşırı akım ile sonuçlanır. Şebekenin geri kalanının Thevenin eşdeğer direnciyle sınırlandırılması devre hasarına, aşırı ısınmaya neden olur ve çoğunlukla yangın veya patlamalara neden olurlar.

*g. Teorik spesifik kapasite*

Teorik spesifik kapasite, elektrot malzemelerin oluşturduğu aktif maddeleri değerlendirmek için önemli bir parametredir ve Eşitlik 1.8 kullanılarak hesaplanabilir;

$$Q_{tsc} = \frac{nxF}{3600xM} \quad (1.8)$$

İfadesinde, “*n*” elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektronların mol sayısını, “*F*” Faraday sabitini (96 485 C) ve “*M*” ise aktif materyallerin moleküler ağırlığını ifader etmektedir.

*h. Spesifik kapasite*

Spesifik şarj kapasitesi ( $Q_c$ ) veya spesifik deşarj kapasitesi ( $Q_d$ ), aktarılan toplam elektron miktarına bağlı olarak Eşitlik 1.9’a bağlı olarak hesaplanabilir;

$$Q_c/Q_d = \frac{Ixt}{m} \quad (1.9)$$



Denklemden “ $I$ ” akım yoğunluğunu (Amper), “ $t$ ” zamanı (saat) ve “ $m$ ” ise aktif maddelerin kütlesini (gram) ifade etmektedir. Spesifik kapasite değerinin birimi ise “ $mAh/g$ ” yada “ $Ah/g$ ” şeklinde ifade edilmektedir.

*i. Enerji yoğunluğu*

Enerji yoğunluğu, birim hacim veya kütle başına depolanan enerjinin miktarıdır. Genellikle bir LIB sistemlerinde depolanan enerji yoğunluğunun olabildiğince yüksek olması arzu edilir. Enerji yoğunluğu birimi “ $Wh/kg$ ”dır ve enerji yoğunluğu Denklem 1.10 yoluyla hesaplanabilir;

$$\text{Enerji Yoğunluğu} = \frac{ExQ}{1000} \quad (1.10)$$

Denklem 1.10’da ise “ $E$ ” voltaj (V) değerini ve “ $Q$ ” ise özgül kapasite ( $Ah/kg$ ) değerini ifade etmektedir.

*j. Şarj /deşarj oranı*

Şarj vedeşarj işlemleri boyunca lityum iyonlarının ne kadar hızlı transfer edilebileceğini tahmin etmek için şarj/deşarj oranı veya “ $C$ ” oranı kullanılır. 1C, bir hücrenin teorik şarj kapasitesini veya bir hücrenin nominal kapasitesini ifade eder. Şarj/deşarj oranı, bir pilin belirli bir zaman noktasında şarj edildiği/boşaldığı hızı ifade eder. Örneğin, “ $C/5$ ” 5 saatte bir tam şarj/deşarj sağlayan bir akım anlamına gelir.

*k. Geri dönüşümsüz kapasite kaybı*

Geri dönüşümsüz kapasite, geri dönüşümsüz lityum reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Şarj vedeşarj işlemleri sonrasında lityum iyonları bir sonraki çevrimde aktif malzemenin elektrokimyasal bozulmalardan ötürü tekrardan difüze olamaz veya difüzyon sonrası kristal yapı içerisinde sıkışır. Geri dönüşümsüz

kapasite kaybı “ $n$ .” çevrim sonunda için şarj ve deşarj kapasiteleri arasındaki farka eşittir ve Denklem 1.1 yoluyla hesaplanabilir;

$$\text{Geri Dönüşümsüz Kapasite Kaybı} = n^{\text{th}}Q_c - n^{\text{th}}Q_d \quad (1.11)$$

*l. Kapasite korunumu*

Döngü kararlılığını değerlendirmek için kullanılan kapasite korunumu, “ $n$ .” çevrim sonunda için deşarj kapasitesinin başlangıç deşarj kapasitesi arasındaki farka eşittir.

$$\text{Kapasite Korunumu} = C_n / C_1 \times 100 \quad (1.12)$$

İfadesinde “ $C_n$ ”  $n$ 'inci çevrim sonundaki deşarj kapasitesini ve “ $C_1$ ” ise başlangıç kapasitesini ifade etmektedir.

*m. Kulombik verimlik*

Kulombik verimliliği, bir pilin deşarj kapasitesinin şarj kapasitesine oranı olarak tanımlanır ve Denklem 1.3 kullanılarak hesaplanabilir. Pil hücrelerinin Kulombik verimlilikleri hücrenin iç direnci ile belirlenir.

$$\text{Kulombik Verimlilik} = Q_d / Q_c \times 100 \quad (1.13)$$

*n. Yüksek sıcaklık*

Kimyasal reaksiyonlar, düşük sıcaklıklardan ziyade yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleşir. Bunun yanı sıra, aktif malzemeler gözenekli olarak sentezlenirler ve böylelikle iç dirençleri yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Ancak, yüksek sıcaklıklardaki elektrolitlerde oluşan asit, aktif maddelerde bozulmalara neden olur ve bataryadan herhangi bir akım çekilmese bile ciddi katı elektrolit fazların (SEI) oluşmasına neden olur. Diğer zararlı etkiler arasında, pillerde kullanılan selüloz

esaslı seperatörlerin sıcak asidin tahrip edici etkileri de verilebilir. Aktif maddelerde meydana gelen hacimsel genleşmelerde yüksek sıcaklıklarda daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Bu nedenle, LIB'ler için şarj sıcaklık sınırları çalışma limitlerine göre daha sıkıdır. LIB'lerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda ( $> 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) daha kolay gerçekleşebilir. Bunun yanı sıra, şarj işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi pilin bozulmasına ve deşarj sırasında ise pil performansını düşürmektedir.

### 1.3. Tez Çalışmasının Amacı

Günümüz LIB sistemleri üzerine yapılan çalışmalar ve tasarımlar yüksek güce sahip bataryaların üretilmesinin artık zaruri olduğunu göstermektedir. Karbon esaslı anot elektrotlarının ise söz konusu tasarımları destekleyebilecek kapasiteye sahip olmadıkları ise aşikârdır. Bu nedenlerden ötürü lityum alaşımlı anot malzemeleri yüksek teorik kapasitelerinden ötürü dikkat çekmektedir (örneğin,  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ : 4200 mAh/g,  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ : 990 mAh/g ve  $\text{Li}_3\text{Sb}$ : 660 mAh/g). Lityum alaşımlı metallerin diğer önemli bir özelliği ise bazılarının karbondan daha yüksek  $\text{Li}/\text{Li}^+$  potansiyel aralığında tepki göstererek SEI tabakasının oluşumunu azaltabilmesidir. SEI tabakası oluşumu, ilk çevrimde önemli geri dönüşümsüz kapasiteye neden olabilir ve şarj oranını önemli ölçüde düşürür. Buna ek olarak, daha yüksek reaksiyon potansiyeli elektrot yüzeyinde lityum kaplamayı önleyebilir ve böylelikle önemli emniyet endişesi olan dendrit büyümesini ortadan kaldırır veya minimize eder.

Söz konusu nedenlerden ötürü en umut verici lityum-alaşımlı anot malzemelerden biri, yüksek kapasite ve  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 'a kıyasla yüksek potansiyelleri nedeniyle Sn esaslı malzemelerdir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  veya  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  gibi Sn esaslı alaşımlı anotlar ile en önemli husus, litasyon ve delitasyon prosesleri sırasında oluşan hacim değişiminin büyük olmasıdır. Bu hacim değişikliği, latis gerilmesine ve aktif elektrot partiküllerinin dökülmesine neden olur ve hızlı bir kapasite kaybı meydana gelir. Hacim değişikliğinin olumsuz etkilerini azaltmaya yönelik bazı yöntemler aktif Sn etrafında takviye edici bir matris içeren ve aktif maddenin bir tampon malzeme ile kompozit haline getirilmesidir. Bu tez çalışmasında kimyasal indirgeme yöntemi ile Sn ve Sn

esalı  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  sentezlenmiştir. Söz konusu anot aktif elektrotlar hemen sonrasında hacimsel genleşmelere olan dayanımlarını artırmak amacıyla yüzeyleri karbon ile kaplanarak grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. Böylelikle, karbon ve grafen esaslı takviye matrisi ile nano yapılı Sn ve Sn esaslı  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  aktif elektrot malzemeleri ile kompozitler oluşturularak, yukarıdaki stratejilerin hepsini birleştiren bir sentez prosedürü açıklanmaktadır.

## BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

### 2.1. Kalay Esaslı Anot Malzemeler

Li-Sn'nin denge faz diyagramı,  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}$ ,  $\text{LiSn}$  ve  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  içeren çeşitli intermetalik bileşimleri göstermektedir [7, 8]. Bu intermetalikler,  $\text{LiClO}$  gibi Li iyonu içeren bir elektrolit içerisine daldırılmış kalay elektrotunun elektrokimyasal olarak lityumlanması yoluyla üretilmiştir. Oluşan intermetaliklerin türüne göre,  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 'e karşılık gelen elektrotun spesifik kapasitesi yaklaşık olarak  $994 \text{ mAh g}^{-1}$  elde edilmiştir [9]. Bu nedenle Sn, yüksek teorik kapasitesi nedeniyle anot uygulamaları için etkileyici bir malzemedir. Özel bir kalay esaslı negatif elektrot, Sony tarafından Nexelion adında bir ticari lityum iyon pil için geliştirilmiştir [10]. Fakat Li-Sn intermetalikleri, şarj ve deşarj reaksiyonları boyunca partiküller ile akım toplayıcı arasındaki elektriksel olarak temas kaybına neden olmakta ve geniş çaptaki Li atomlarının yapıya alaşımınma/de-alaşımınması sırasında meydana gelen hacimsel genleşmeler sonucu kolaylıkla pulverize ve kırılabilir karakterde olmaktadır. Anotta meydana gelen bu problem, kalay esaslı anotların ticarileştirilmesinde önemli bir sıkıntı oluşturmaktadır ve bu kısıtlamanın üstesinden gelmek için çözümler bulma çabaları devam etmektedir [8]. Kalayın lityumlanması sırasındaki büyük hacim değişikliği, tüm elementler arasında lityumun en düşük yoğunluk değerine ( $0,534 \text{ g cm}^{-3}$ ) [11] sahip olması ve kalayın ise yüksek yoğunluğa ( $7,365 \text{ g cm}^{-3}$ ) sahip olmasından kaynaklanmaktadır [12]. Dolayısıyla, lityum alaşımınması sırasında gözlenen aşırı hacimsel genleşme, elektrot ve konuk atomlar arasındaki ciddi yoğunluk farklarından dolayı ortaya çıkmaktadır. Anot malzemelerinin partikül boyutunu azaltmak ya da daha az mekanik gerilme oluşturacak  $\text{LiSn}$  gibi daha düşük lityum içeriğine sahip bileşikler üretmek gibi hacimsel genleşmeyi azaltmanın yolları üzerine çeşitli öneriler yapılmıştır [8]. O zamandan beri metalik ev sahipliği yapacak parçacıkların boyutu küçük tutulduğunda, büyük hacim değişikliklerinin önüne

geçilebileceği kanıtlanmıştır. Mikron boyutlu parçacıklarla karşılaştırıldığında, nano boyutlu Sn parçacıklarının [13] daha iyi performans gösterdiği bilinmektedir [14]. Fakat, çevrim kararlılığı yetersiz kalmaktadır. Ayrıca parçacık boyutunun azalmasıyla birlikte malzemenin yüzey alanının arttığı bilinmektedir ve SEI oluşumu için tersinir olmayan şekilde tüketilen  $\text{Li}^+$  miktarı da aynı oranda artmaktadır.

Şarj-deşarj çevrimi sırasında oluşan aşırı hacim değişikliklerini azaltılması amacıyla ikinci fazın kullanılması ve matris fazının elektrot boyunca elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip olması sonucu daha fazla gelişim elde edilmiştir [15]. Bu kavram muhtemelen amorf Sn gibi belirli metallerin grafit fiberler ile kaplanmasının malzemenin elektrokimyasal performansını artırabileceği gözlemini ortaya çıkarmıştır [16, 17]. Son on yılda, Sn içeren kompozitler ve gerilime dayanabilen bir faz tasarlanarak daha da ilerleme kaydedilmiştir. Düzensiz karbon [18, 19], grafit [20, 21, 22, 23, 24], tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWNT'ler) [25, 26], çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWNT'ler) [28, 29, 30, 31, 32], yarı amorf karbon [33],  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri [34] ve yarı amorf bakır da [35] dahil olmak üzere birçok çeşit malzeme ikinci faz olarak kullanılmıştır. Mükemmel gerilim giderme özellikleri ve ayrıca Sn ile düşük tepkinirlik göstermesinden dolayı bu araştırmalarda karbon uygun bir ikinci faz olarak raporlanmıştır. Aslında birçok metal kolayca karbür oluşturabilir. Ancak Sn, titanyum-kalay karbür gibi bileşikler haricinde C ile hiçbir çözünürlüğe veya reaksiyona sahip değildir [36, 37]. Bu özellik, elektrot kapasitesini düşürecek olan karbürlerin oluşumuyla ilgili herhangi bir endişe olmaksızın kalay-karbon kompozitlerinin farklı mimarilerini tasarlamayı mümkün kılmaktadır. Kalay esaslı kompozitlerin üretimi için seçilen yöntemler Tablo 2.1'de sunulmuştur. Tablo 2.1.'de sunulan malzemeler arasında, Sn içerikli karbon nanofiberler [13, 26, 32] veya nanotüpler ve bir Sn-mikro gözenekli karbon bileşimi [19], yüksek tersinir kapasite ve iyi kapasite korunumu nedeniyle en umut verici malzemeler arasında gösterilmişlerdir. Bununla birlikte bu tür malzemeleri üretmek için kullanılan çok aşamalı işlemler, endüstriyel proseslerde kullanılan yöntemlerden çok daha karmaşıktır ve zordur.

Lee arkadaşları tarafından, karbon ile kapsüllenmiş Sn nano çubuklarının üretimi için nispeten daha basit bir işlem yapılmıştır [18]. Araştırmacılar, bu nano çubukların, şarj edilebilir lityum-iyon pillerde anot materyali olarak kullanılabilceğini önermektedirler. Bununla birlikte, malzemenin elektrokimyasal performansı üzerinde çalışılmamıştır. Fray ve arkadaşları tarafından, grafit elektrotları ile karışık bir LiCl/SnCl<sub>2</sub> erimiş tuzda yeni bir elektroliz yöntemi kullanılarak kalay esaslı karbon nanotüpleri ve kalay-çekirdek karbon-kabuk parçacıkları karışımını üretmek için uygun maliyetli ve endüstriye uyumlu bir proses geliştirilmişlerdir [31]. Bu işlemde, anodun ve katodun sürekli olarak birbirinin yerine geçmesi, kalayın sürekli olarak indirgenmesine ve her iki elektrotun lityumlanması yol açmakta ve böylece kalay esaslı nanoyapıların ergimiş tuza ayrışmasına neden olmaktadır. Ortaya çıkan ürün, kalay esaslı anot materyalleri arasında orta derecede bir elektrokimyasal performansa sahiptir. Bunun yanı sıra, grafitten çok daha iyi bir performans göstermektedir.

Tablo 1.1. Literatürde raporlanmış Sn ve Sn esaslı kompozit anot elektrotları.

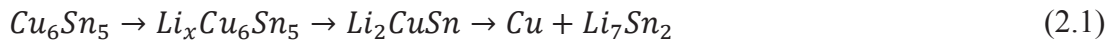
Mikroyapı	Sentez Yöntemi	Kaynakça
Karbon ile kaplanmış Sn nano çubuklar.	750 °C'de N <sub>2</sub> ve C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> atmosferinde kalay oksit nano partiküllerinin indirgenmesi yoluyla.	[18]
Mezoporlu karbon kürecikleri içerisine hapsedilmiş Sn nano partikülleri.	1. Katalitik piroliz yöntemi ile mezoporlu karbon küreciklerinin sentezlenmesi. 2. 2 saat süreyle 900 °C'de H <sub>2</sub> O buharı ile aktivasyon. 3. 140 °C'de 6 saat boyunca SnCl <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde bekletme. 4. 900 °C'de 3 saat boyunca hidrojen ile reaksiyon.	[38]
Sn/C kompozit filmi.	1 saat süreyle mikrodalga sentez yöntemi ile Sn(OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> kimyasalından çöktürme.	[39]
Karbon kaplı Sn tozları	1. SnO <sub>2</sub> , MgO ve PVA'nın 1 saat mekanik olarak alaşımlanması. 2. Karışımın 900 °C'de ısıtılmasına tabi tutulması. 3. HCl ile MgO'nun uzaklaştırılması.	[40]
İçi boş karbon nanofiberler yerleştirilmiş Sn-karbon nanopartikülleri.	1. Elektro-eğirme yöntemi ile (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn bileşiğinden nanofiberlerin sentezlenmesi. 2. Karbürizasyon yöntemi ile Sn-Karbon-Karbon nanofiber kompozitlerinin elde edilmesi.	[13]
Çok tabakalı karbon nano tüp yüzeylerinin Sn ile kaplanması.	1. 10 saat süreyle karbon nanotüplerin HNO <sub>3</sub> içerisinde fonksiyonelleştirilmesi. 2. SnCl <sub>2</sub> çözeltisi içerisine alınan karbon nanotüplerin yüzeylerinin KBH <sub>4</sub> ile Sn ile kaplanması.	[27]
Karbon nanotüpler içerisine hapsedilmiş Sn nanopatikülleri.	1. Alümina partiküllerinin SnCl <sub>2</sub> çözeltisi içerisine daldırılması. 2. 3 saat boyunca 650 °C'de N <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> atmosferinde ısıtma. 3. NaOH ile alüminanın çözündürülmesi.	[26]
Karbon nanotüpler içerisinin Sn nanopatikülleri ile doldurulması.	1. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi. 2. Karbon nanotüplerin SnCl <sub>2</sub> çözeltisi içerisine ilave edilmesi. 3. Sn nanopatiküllerin NaBH <sub>4</sub> ile redüklenmesi.	[32]

Tablo 2.1. (Devamı)

Karbon nanotüpler içerisinin nanopatikülleri ile doldurulması.	SnCl <sub>2</sub> içeren LiCl çözeltisinin elektrolizi ile.	[31]
Sn-mikro porlu karbon kompozitleri.	1. Bakır folyo üzerine PAN ve silika nanopatikülleri içeren bir çözeltinin kaplanması. 2. NaOH yoluyla silikanın çözündürülmesi. 3. Elektrokimyasal yöntemle Sn kaplama. 4. 4 saat boyunca 300 °C'de ısıl işlem.	[19]
Sn/C kompozitleri.	SnCl <sub>2</sub> ve asetilen karbon içeren hidratlı bir banyodan Sn ve C'nin eş zamanlı olarak depozisyonu.	[20]

## 2.2. Kalay Esaslı İntermetalik Anot Malzemeler

Lityum depolama malzemeleri olarak pek çok Sn esaslı intermetalikler ve kompozitler incelenmiş ve genel olarak metalik Sn'ye kıyasla uzun süreli çevrim kararlılığı artışı sağlamışlardır. Bu intermetalikler, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> [41, 42, 43, 44, 45, 46], SnSb [47, 48, 49, 50, 51, 52], CoSn<sub>3</sub> [53], CoSn [54, 55], Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> [55], CoSn<sub>2</sub> [56, 57], Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> [56, 57, 58, 59], Sn<sub>2</sub>Mn [45], LaSn<sub>3</sub> [60], Ag<sub>3</sub>Sn [52, 61, 62, 63], SnAg<sub>4</sub> [63], Mo<sub>3</sub>Sn [64], Ti<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> [65], Mg<sub>2</sub>Sn [66], SnMn<sub>3</sub>C [67], Sn<sub>2</sub>Fe [59, 68, 69], FeSn [59, 70], Fe<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> [70], Fe<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub> [70] ve V<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> [66] intermetaliklerinden oluşmaktadır. Bu malzemelerin birçoğunun elektrokimyasal performansı grafitten daha iyi olmasa da, bazıları veya bunların kompozitleri ilginç özellikler sergilemektedir. Aktif olmayan/aktif bir intermetalik olarak Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, şarj edilebilir lityum iyon piller için alternatif bir anot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>'in lityumlama sırası faz dönüşümleri ise Eşitlik 2.1 ile açıklanmaktadır [42, 71, 72, 73];



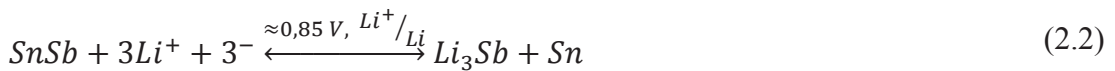
Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> bileşiğinin potansiyel aralığı yaklaşık 0,01 V'a düştüğünde oluşabilir ve önemli bir kapasite değeri sunmaktadır [42]. Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ince film anodunun Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> oluşumuna kadar lityumlanması, ilk çevrimde yaklaşık 950 mAh g<sup>-1</sup>'lık kapasite değeri ortaya koymaktadır. Bu kadar yüksek bir kapasite (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> için teorik kapasiteden daha fazla), lityum iyonlarının bir kısmının lityumlama işleminde mikro çatlaklar veya ince film anodun tane sınırları gibi kusurlu bölgelerde depolandığı gerçeğine bağlı olmaktadır. Bununla birlikte Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>'nin gevrek bir yapıya sahip olması ve yapıyı oluşturan Cu'ın ise alaşımlama/dealaşımlama sırasında kırılma



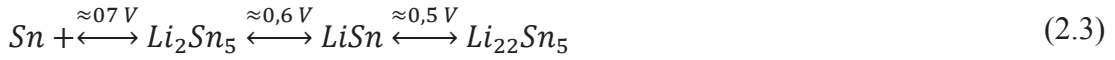
gerilimlerini hafifletememesi nedeniyle düşük çevrimsel kabiliyet gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  elektrotu 20. çevrim sonunda sadece  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir kapasite değeri sağlayabilmiştir [74].  $\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 'in lityumlanması,  $0,1-1,25 \text{ V}$ 'luk potansiyel aralığında gerçekleştirildiğinde ise 70 çevrim boyunca  $370 \text{ mAh.g}^{-1}$ 'den daha fazla tersinir kapasite sağlayabilmektedir. Bu durumda  $\text{Li}_2\text{CuSn}$ 'den  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ 'ye kadar olanın yanı sıra  $\text{Sn}$ 'den  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  kadar olan dönüşümde kısmen engellenmektedir [42]. Wachtler ve arkadaşları tarafından, Li depolama metalleri ve intermetaliklerinin, karbonlu malzemelerle karşılaştırıldığında düşük çevrim sayısını açıklamak için makul bir mekanizma önerilmiştir [75]. Bu mekanizma, elektrot yüzeyleri üzerinde katı elektrolit ara fazının (SEI) oluşumuyla ilgilidir. Karbonlu malzemelerden farklı olarak, çevrim süresince metallerde ve intermetaliklerde meydana gelen büyük hacim değişiklikleri filmin çatlamasına neden olmaktadır. Elektrolit daha sonra aktif malzemelerin yeni temiz yüzeyleri ile temas etmekte bu da SEI filminin uzatılmasına ve daha fazla kapasite kaybına yol açmaktadır.

Liu ve arkadaşları ağırlıkça yaklaşık %30'nun karbon olduğu ve amorf karbon ile kapsüllenmiş nano boyutlu  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  parçacıkları ( $\sim 40 \text{ nm}$ ) kullanarak daha iyi bir elektrokimyasal performans elde etmişlerdir [76]. Anot aktif malzeme olarak üretilen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano parçacıkları metal klorlu bileşiklerden  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak sulu çözülden çöktürülmesi yoluyla sentezlenmiştir. Elde edilen nano parçacıklar ise hemen sonrasında polivinil alkol çözeltisi ile amorf karbon kaplanmışlardır. Karbon kaplama sonrasında tam karbürizasyonun gerçekleşmesi amacıyla argon atmosferi altında bir ısıtma işlemi uygulanarak karbürizasyon işlemi tamamlanmıştır.  $0,2-0,02 \text{ V}$  potansiyel aralığında alaşımlama yapıldığında  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  oluşurken,  $0,4-0,2 \text{ V}$  potansiyel aralığında alaşımlama yapıldığında  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  oluşumu gözlemlenmiştir.

$\text{SnSb}$  gibi bazı intermetalikler de iki aktif bileşen içermektedir. Lityum ile bu intermetaliklerin reaksiyonu, Eşitlik 2.2 ve 2.3 reaksiyonlarına göre  $\text{Li}_3\text{Sb}$  ve  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 'in iki lityumlanmış fazının oluşmasına neden olabilmektedir [9, 75].



Bu aşamanın sonunda 334 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir kapasite değeri elde edilirken, Eşitlik 2.3 yoluyla gerçekleşecek reaksiyonda sonrasında ise 825 mAh g<sup>-1</sup>'lik kapasite değeri elde edilmektedir.



Bu nedenle Li<sub>3</sub>Sb oluştuğunda, Sn'nin sünekleşmiş fazı ilk tepkimeye giren fazın genişlemesini tamponlayabilmektedir. Wachtler ve arkadaşları nanokristalin Sn/SnSb-Ni kompozitlerini kullanarak 50 çevrim sonunda 450-570 mAh g<sup>-1</sup> aralığında kapasite değeri elde etmişlerdir [75]. Ancak, elde edilen kapasite değerinin de kullanılan elektrolite bağlı olarak değiştiğini raporlamışlardır. Nano kristalin Sn/SnSb ve Ni tozları, ilgili klorür tuzlarının sulu çözeltilerinden NaBH<sub>4</sub> kullanılarak çöktürülmüştür. Ni, elektronik olarak iletken bir katkı maddesi olmanın yanında elde edilen kompozit yapıda aktif olmayan tampon malzemesi olarak görev görmüştür.

Wang ve arkadaşları tarafından β SnSb ve Sn fazlarını içeren Sn oranı %46,5 olan ark ergitme prosesi kullanılıp inert/indirgeyici gaz soğutma sistemi ile ultra ince mikro yapı üretilmiştir [77]. Daha sonra N-metil pirolidinon içinde çözündürülmüş ağırlıkça %82 aktif toz, ağırlıkça %10 asetilen siyahı ve ağırlıkça %8 polivinilidenflorürden oluşan bir elektrot üretilmiştir. Elektrot, etilen karbonat ve dimetil karbonat içinde 1 M LiPF<sub>6</sub> çözümlenerek hazırlanan elektrolitte, 50 mA.g<sup>-1</sup>'lik akım yoğunluğunda önemli miktarda tersinir kapasite göstermiştir. Kobalt atomlarının varlığının Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> intermetaliklerinin lityumlanması sırasında nispeten kararlı amorf Li<sub>y</sub>CoSn<sub>x</sub> fazının oluşumuna yardımcı olduğu düşünülmektedir. Alcantara ve arkadaşları tarafından, başlangıç maddesi olarak Co(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve SnCl<sub>2</sub> kullanılan, düşük sıcaklıkta kimyasal bir işlemle üretilen, ağırlıkça %77 nano-Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> içeren bir elektrot için 80 mA g<sup>-1</sup>'lik akım yoğunluğunda 0,0-1,2 V potansiyel aralığında kayda değer kapasite elde edilmiştir [78]. Naille ve arkadaşları tarafından, Mössbauer spektrometrisi ve ab-initio hesaplaması kullanılarak Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>'ün lityumla elektrokimyasal olarak tepkimeye girerek Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>'yi oluşturduğu ve bunun da 515 mAh g<sup>-1</sup>'lik kapasite değeri sunduğunu raporlamışlardır [58]. Yin ve arkadaşları tarafından, Sn/Ag<sub>3</sub>Sn elektrodunun alaşımlama mekanizması üzerinde

çalışılmış ve bu elektrotun lityumlamasının  $Li_xAg_ySn$  ve  $LiAg$  bileşiklerinin oluşumuna yol açtığı gösterilmiştir [62]. Araştırmacılar aynı zamanda Ag'nin Fe ile kısmi değişiminin  $Ag_{36.4}Fe_{15.6}Sn_{48}$  ve  $Ag_{26}Fe_{26}Sn_{48}$  gibi Ag-Sn intermetaliklerinin çevrim performanslarındaki gelişme ile sonuçlandığını bulmuştur.  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ 'lik akım yoğunluğunda 300 çevrim üzerinde bu intermetalikler için sırasıyla  $280 \text{ mA g}^{-1}$  ve  $205 \text{ mA g}^{-1}$ 'lik kapasite değerleri ortaya koymuştur [62].

### 2.3. Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kalay Esaslı Malzemelerin Geleceği

Gelecek nesil lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilecek elektrot malzemeleri arasında, karbon nanofiberlerle kapsüllenmiş Sn/C [13], nanokristalin SnSb/Sb-Ni kompoziti [75], karbonnanotüp Sn nanokompozitleri ile Sn/Karbon çekirdek kabuk yapısı [35] ve laboratuvar koşullarında ısıtılmış sol-jel metodu kullanılarak üretilen yeni geliştirilen Si/TiC nanokompozit filmlerini [79] içermektedir. Tüm bu yeni malzemeler grafitten daha yüksek tersinir kapasite sağlamaktadır. Bu nedenle ortaya çıkan bu malzemeler, potansiyel olarak kapasite düzeyinde mühendislik gerekliliklerini yerine getirebilmektedir. Özellikle silisyum esaslı malzemeler, silisyumun  $4200 \text{ mA.g}^{-1}$ 'lık yüksek teorik kapasitesi sayesinde aşırı yüksek kapasite üretme olasılığı göstermektedir [80]. Bununla birlikte, gelecekteki şarj edilebilir piller tüketicileri cezbedecek kadar ucuz olmalıdır. Genel olarak 20-140 \$/kg'a mal olan pil sınıfı grafit malzemeler yerine yeni anot malzemelerinin kullanılması gerektiği dikkate alınmalıdır. Ticari Li-iyon pil 18650 hücreleri için kaba bir maliyet tahmininde bulunulursa tek başına kaynakların toplam hücrenin yaklaşık %75'ini oluşturduğu gözükmektedir. Ayrıca grafitin, bir hücredeki toplam ağırlığın yaklaşık %16'sını ve toplam malzeme maliyetinin %14'ünü oluşturduğu bilinmektedir [81]. Değiştirilen malzeme grafitten çok daha pahalı olamaz. Silisyum esaslı malzemelere kıyasla, kalay esaslı malzemelerin daha düşük fiyat ve daha kolay işlenmesi, bu malzemelerin batarya endüstrisinde geleceğini etkileyebilmektedir. Bununla birlikte bu konudaki gerçek ilerleme, yüksek performanslı malzemeleri büyük bir miktarda yeterince ucuza üretebilen bir yöntemin yokluğunda gerçekleşmemektedir.

### BÖLÜM 3. ÇOK TABAKALI GRAFEN VE Lİ-İYON PİL UYGULAMALARI

Karbon atomlarının bal peteği şeklinde tek tabaka dizilmesinden oluşan grafen, son zamanlarda çarpıcı bir şekilde ortaya çıkmış ve malzeme bilimi ile yoğunlaştırılmış madde fiziği alanında çok dikkat çekmiştir. Grafenin çizgisel bant dağılımına bağlı olarak ortaya çıkan ve kütesiz Dirac kuazi-partikül özelliği göstermesini sağlayan yüksek mobilitesi, muhtemelen, fizikçiler ve mühendisler için en büyüleyici özelliğidir. Öte yandan, en ince karbon malzemesi olan grafen ve grafen esaslı malzemeler, LIB'lar, yakıt pilleri, güneş pilleri ve sayısız birçok enerji alanında gelecek vaat eden uygulamalara sahiptir. Özellikle, bu malzemeler, grafitik karbonlara karşı daha üstün elektriksel iletkenliğe ve karbon nanotüplerden daha yüksek yüzey alanına (yaklaşık  $\approx 2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sahiptirler. Elektrokimyasal açıdan düşünüldüğünde bu özellikleri, enerji depolama alanında avantaja sahip olabileceklerini göstermektedir. Dolayısıyla LIB'lar için karbon nanotüp esaslı elektrot malzemeleri ile benzer yollarla, grafene dayalı LIB üzerine bir dizi araştırma gerçekleştirilmiştir [82, 83, 84, 85, 86, 87]. Bazı bilim adamları, grafen levhaları doğrudan LIB için bir anot malzemesi olarak kullanmışlar ve gelişmiş elektrokimyasal özellikleri gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Örneğin,  $492.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  özgül yüzey alanına sahip grafen levhaların ilk tersinir spesifik kapasitesi,  $100 \text{ mA g}^{-1}$  akım yoğunluğu altında  $1264 \text{ mAh g}^{-1}$  seviyesinde gözlenmiştir. 40 döngüden sonra bile, tersinir kapasite  $100 \text{ mA g}^{-1}$  akım yoğunluğu altında  $848 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler CNT veya CNF elektrotlarından daha yüksektir [88].

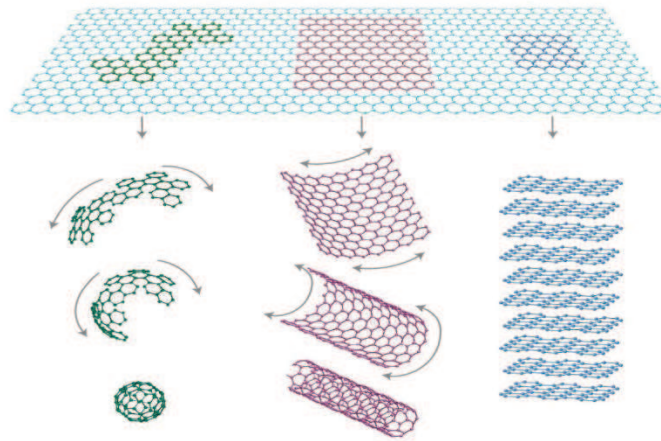
Grafenin ilginç tek katmanlı atomik yapısı, hem temel bilimlerde kullanılmasını hem de Li-iyon difüzyonu sorununu aşmak için LIB'da önemli bir anot adayı olmasını sağlar. Li difüzyonu çalışmaları için kullanılan ve bir bazal düzlemden oluşan geniş alan tek katmanlı grafen (SLG), grafitin hem kenar düzlemi hem de bazal düzlemin

bir arada bulunmasını önler ve bu da genellikle lityum iyonu difüzyon mekanizmasının anlaşılmasını zorlaştırır. Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde, grafenin genel özelliklerini ve üretim yöntemlerini içeren kısa bir tanıtımdan sonra lityum iyonunun tek katmanlı grafenin bazal düzlemi boyunca difüzyon mekanizması yoğun olarak incelenecektir.

### 3.1. İki Boyutlu Grafen

#### 3.1.1. Grafenin genel özellikleri

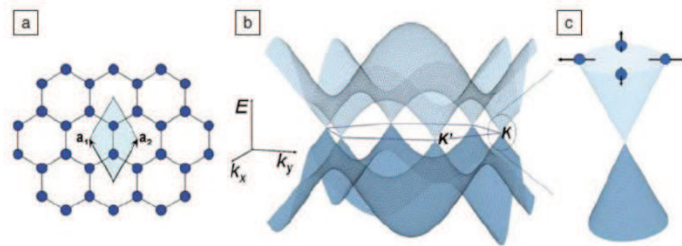
Grafen, iki boyutlu (2D) bir bal peteği yapısında  $sp^2$ -hibridize karbon atomlarından oluşur ve bir atom kalınlığında düzlemsel tabaka şeklindedir. Bu benzersiz malzeme, Şekil 3.1.'den de görülebileceği gibi sıfır boyutlu (0D) fulleren, bir boyutlu (1D) karbon nanotüp ve üç boyutlu (3D) grafit gibi birçok karbon esaslı grafitik malzeme için temel bir yapı taşı ve diğer birçok 2D malzeme için harika bir temel modeldir. Benzersiz yapısı ile grafen, onu teorik ve deneysel olarak birçok farklı araştırma alanında popüler bir malzeme haline getiren olağanüstü termal, mekanik ve elektriksel özellikler sergiler.



Şekil 3.1. Grafen ve grafen yapısından oluşan çeşitli allotropları [89]

Grafenin olağandışı elektronik özellikleri, benzersiz bant yapısından kaynaklanmaktadır. Grafenin hücre kafesinde, karbon atomları, üç komşu karbon atomuyla bağlanan altıgenlerin her bir köşesinde bulunurlar. Karbon atomunun dört

valans elektronu vardır; bunlardan üç tanesi, grafen hücre kafesindeki bitişik karbon atomlarıyla kovalent  $\sigma$ -bonding için kullanılır. Kalan  $\pi$ -orbital, komşu karbon atomlarındaki diğer  $\pi$ -elektronlarıyla "bağlanarak" grafenin elektronik yapısını belirler. Her bir  $\pi$ -elektron delokalize olur, diğer bir deyişle ayrı bir grafen tabakası içinde kendi karbon atomu etrafında 360 derecelik bir "etki alanı" vardır. Grafen birim hücresi, iki  $\pi$ -orbitalini ( $\pi$  ve  $\pi^*$ ) içerir; bunlar doğal bir şekilde bağ yapma (daha düşük enerji değerlik bandı) ve anti-bağ yapma (yüksek enerji iletim bandı) olarak iki  $\pi$ -bandı oluşturmak üzere dağılırlar.



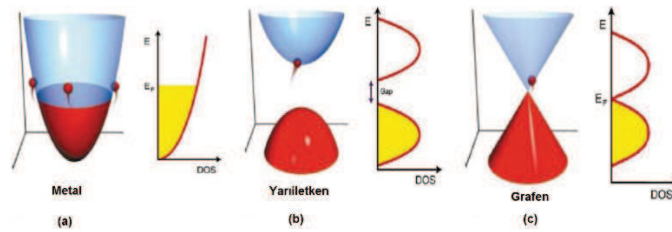
Şekil 3.2. (a) İki karbon atomuna sahip grafenin birim hücresi, (b)  $\pi$ -bantlarının şematik yapısı ve (c) K noktası yanındaki bant yapısı [90].

Bağ yapma ve anti-bağ yapma boşlukları, Brillouin bölgesinin veya K noktalarının köşelerinin yakınındadır. Sonuç olarak,  $\pi$ -band dağılımı K noktaları etrafında yaklaşık olarak lineerdir ve Eşitlik 4.1 ile ifade edilir;

$$E = \hbar v_F |k| \quad (4.1)$$

Grafende bulunan elektronlar, kütle enerjilerini aşan kinetik enerjilere sahip oldukları için, vakumdaki ışığın hızından yaklaşık olarak 300 misli daha düşük, enerjiden bağımsız bir  $v_F$  hızı ile foton ya da çok-rastlantısal parçacıklar gibi davranırlar, bu da grafende parçacık hızlandırıcı kullanmadan relativistik etkilerin görülmesine yol açmaktadır [90]. Kütlelessiz Dirac fermiyonları olarak adlandırılan bu kuasi-partiküller, kalan kütlelerini kaybetmiş elektronlar veya  $e^-$  elektron yükünü edinen nötrinolar olarak tanımlanabilir [91]. Düşük enerjilerdeki doğrusal (veya "konik") dağılım ilişkisi, altı noktanın yakınlarında bulunan aynı zamanda eş olmayan elektron ve boşluklar, Dirac eşitliğinden de görülebileceği üzere göreceli parçacıklar gibi davranır [92]. Dirac fermiyonları, manyetik alanlara maruz kaldıklarında sıradan

elektronlara kıyasla alışılmadık bir şekilde davranıp, deneysel olarak ölçülebilen tamsayı kuantum Hall etkisi (IQHE) gibi yeni fiziksel olaylara yol açar [93, 94, 95, 96]. Grafende IQHE, "göreceli" elektronlar için büyük döndürme enerjileri nedeniyle oda sıcaklığında gözlemlenebilir [97]. Aslında, anormal IQHE, Dirac fermiyon davranışının bir sonucudur. Bu özelliklerle, Şekil 3.3.'den de görülebileceği gibi grafen, yarı iletkenlerin (sıfır yoğunluklu durumlar) mükemmel bir karışımı ve diğer metaller ile yarı iletkenlerden oldukça farklı olan boşluksuz bir metal olup, çok uzun ortalama serbest yolları vardır.



Şekil 3.3. (a) Fermi seviyesindeki metalin, (b) Fermi seviyesindeki yarıiletkenin bant aralığının ve (c) bant aralığına sahip grafenin elektronik yapısı [98].

Grafenin ilginç iki boyutlu yapısı, elektronik cihaz uygulamaları için iyi bir aday olmasını sağlıyor [99]. Kristaldeki herhangi bir kirliliğin elektron saçtığı ve dolayısıyla enerji kaybına yol açtığı sıradan bir metalden farklı olarak, grafendeki elektrik direnci yabancı madde varlığından bağımsızdır. Bu, elektronların saf olmayan maddelerle çarpışmadan birkaç mikrona kadar ilerleyebileceği anlamına gelir, bu da grafeni "balistik transistör" olarak adlandırılan potansiyel bir yüksek hızlı elektronik anahtar cihazı için umut verici bir malzeme yapmaktadır. Deneysel ölçümler sonucunda, oda sıcaklığında bile olsa grafenin olağandışı yüksek elektro mobiliteye sahip olduğu ( $15.000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'nin üzerinde) ve bu elektronların neredeyse aynı olan boşluklara ve elektronlara göre hareket ettiği gözlemlenmiştir [90, 95, 98, 100].

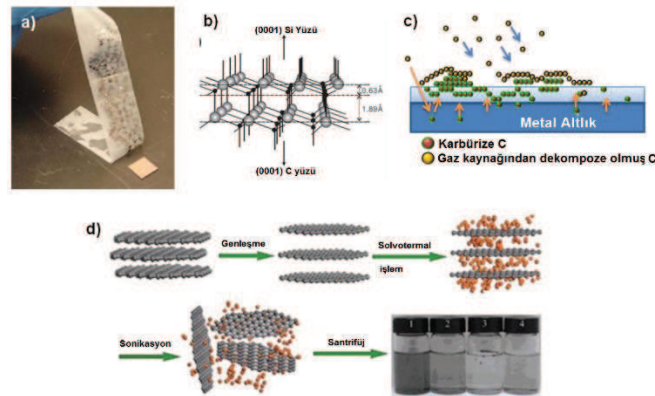
Grafen, güçlü mekanik özellikler ve grafen elektroniklerinde gerilme esaslı yüksek esneklik gibi birçok olağanüstü özelliğe sahiptir [101, 102]. Grafenin bir diğer önemli özelliği, oda sıcaklığında  $5000 \text{ W/mK}$ 'e kadar olan yüksek ısıl iletkenliğidir, bu değer mikroelettronik ve termal dayanıklılık gerektiren yapılarda kullanılabilir bakırdan 20 kat daha fazladır [103]. Grafenin optik özellikleri elektronik özellikleri



ile doğrudan ilişkilidir. Bu ilişki elektron ve boşlukların Dirac noktasında bir araya gelmesi ve beklenmedik yüksek opaklığa neden olmasıyla açıklanabilir. Grafenin atomik tek katmanı beyaz ışığın  $\pi\alpha \approx 2.3\%$ 'nü absorbe eder, burada  $\alpha$  yapı sabitidir [104]. Grafenin hem sabit hem de çok hızlı ayarlanabilir optik özellikler göstermesini sağlayan elektrokromik bir davranış sergilediği görülmüştür [105, 106].

### 3.1.2. Grafen sentezleme yöntemleri

Grafen temel özelliklerini anlamaya yönelik ilk girişimler, grafit katmanların yapışkan bant yardımıyla tek katmanlı grafen pullarına ayrılmasını sağlayan ve basit bir yöntem olan mikrosirafaj yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [107]. Bipolar transistör etkisi, yüklerin balistik taşınımı, büyük kuantum salınımları vb. gibi grafenin birçok temel elektronik özelliği bu yöntemle araştırılmış olsa da, geniş alanlı grafen uygulamaları için başka sentez yöntemlerini keşfetmek gerekli hale gelmiştir. Bu amaçla, Şekil 3.4.'den de görülebileceği gibi farklı altlıklar üzerine grafen sentezi gerçekleştirilmeye başlanmıştır. SiC altlıklar üzerine biriktirilerek üretilen grafenler sayesinde birçok önemli grafen özelliği belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Grafen üretim yöntemleri: (a) Mikro ayrırma yöntemi, (b) SiC'ün dekompozisyonu yoluyla grafenin elde edilmesi ve (c) KBB yöntemi ile metal yüzeyinde hidrokarbonlu gazların dekompozisyonu yöntemi ile grafenin elde edilmesi ve (d) grafit oksitten kimyasal soyma yöntemi ile grafen sentezi.

Bu yöntemde, silikon veya karbon sonlandırılmış SiC yüzü, SiC'ün grafene ayrılması için çok yüksek sıcaklıklarda ( $> 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ultra yüksek vakum fırınlarında grafen oluşumu için kullanılmaktadır [108]. Bu yöntemde grafenin SiC altlıklara difüze olmasını engellemek için çok yüksek sıcaklıklarda ( $> 1100^{\circ}\text{C}$ ) ultra yüksek vakum



fırınlarında grafen büyümesi gerçekleştirilir. Grafen üretimi için rutenyum, iridyum ve nikel gibi metal altlıklar üzerinde de sentezlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır [109, 110, 111]. Bu altlıklar grafen elde etmek için kullanılmış olsa da, grafenin alt tabaka ile etkileşimi ve bu alt tabakaların iletken davranışı, uygulama açısından Ni ve Cu gibi altlıklarda grafen üretimi denenmiştir. Ni ve Cu gibi polikristalin metalik altlıklara geniş alanlı birkaç katmanlı grafen sentezi kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir [112, 113, 114]. Epitaksiyel büyüme tekniklerinin aksine, KBB yöntemi etilen ve metan gibi karbon gazlarının ayrıştırılması, ardından karbon çökeltme veya karbon gazlarının yüzey adsorpsiyonu işlemleri ile gerçekleşmektedir. Grafen esaslı cihazları imal etmek için buhar biriktirme yöntemi ile metalik altlığa biriktirilen tek katmanlı grafen polimetilmetakrilat (PMMA) gibi destekleyici bir tabakayla desteklenip daha sonra bir çözücü içerisinde altlık malzeme çözündürülerek istenilen bir altlığa aktarılabilir (örneğin  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  gibi). Grafen, aynı zamanda termal tavlama veya hidrazin ile kimyasal indirgeme yöntemiyle grafit oksitten elde edilebilir [115, 116]. Klasik çamur sıvama işlemi (metal akım toplayıcı ve bağlayıcıları gibi) ile birleştirilen bu yöntem, pil elektrotu imalatında kullanılan en popüler yöntemlerden biri olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, grafit oksidin indirgenmesi ile üretilen grafen, çeşitli fonksiyonel grupların yapısından indirgeme yöntemleriyle tamamen uzaklaştırılamamasına bağlı olarak, yukarıda belirtilen üretim yöntemleriyle elde edilen grafene kıyasla daha düşük kalitededir.

### 3.2. Grafenin Li-İyon Pil Uygulamaları

Grafitin dikkat çekici arayüzey kararlılığı ve lityum iyonlarının aralara difüze olabileceği katmanlı yapısından dolayı, lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [117]. Grafitin iki karakteristik düzlemi vardır. Bunlar sırasıyla birbirine paralel ve c-ksenine dik bazal düzlemi ve kenar düzlemdir. Genel olarak, bazal düzlemin ve kenar düzleminin, grafitte farklı miktarda lityum barındırabilme kapasitesine yol açan farklı birçok fiziksel ve kimyasal özellikler sergilediği bilinmektedir [118, 119]. Aktif grafit pullar içerisinde Li iyonu ilavesi için difüzyon süresi sabiti,  $\tau = L^2 / 2D$  formülü [120] ile

hesaplanabilmektedir ( $L$ =difüzyon uzunluğu veya küresel pulun yarıçapı,  $D$ =difüzyon katsayısı). Bazal düzlem üzerinden lityum difüzyonu oldukça sınırlı olmakla birlikte, difüzyon işlemi boşluklar ve tane sınırları gibi çeşitli yerlerde hala meydana gelebilir [121, 122]. Grafit pulların kenar düzlemindeki lityum difüzyonu kolaylaştırılabilir, ancak hidroksil ve karboksil grupları gibi farklı işlevsel grupların varlığı ile bu işlem karmaşıklaşır. Başka bir deyişle, bu iki farklı düzlemde lityum difüzyonu son derece anizotropiktir [123, 124, 125, 126, 127].

Grafitte lityum iyonlarının difüzyon olayının anlaşılmasında bir belirsizlik vardır. Grafitin hem kenar düzleminin hem de bazal düzleminin bir arada var olması bu belirsizliği yaratmaktadır. Bu iki farklı ara yüzün varlığı, geleneksel grafitte kaçınılmazdır [113, 128]. Yüksek dereceli, kristalografik yapı olarak iyi bilinen yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) bile kenar düzlemleri ve bazal düzlemlerine ek olarak bol miktarda pulcuk içerir. Bu nedenle, bazal düzlem boyunca lityum iyonu difüzyonu gözlenemez [121, 122, 123, 124]. Bu nedenle, geniş alanlı grafitin iyi tanımlanmış bir bazal düzleminin, lityum iyon pillerde lityum difüzyon mekanizmasına etkinin kapsamlı bir grafiğinin elde edilmesi gerekmektedir.

Son zamanlarda geniş alanlı tek tabaka ve ya çok tabakalı grafen KBB yöntemi ile sentezlenmektedir [113, 128]. Bu, yeni temel bilimlerin keşfi, elektronik teknolojisi ve enerji depolama alanlarında birçok gelişmenin önünü açmaktadır [129, 130, 131]. Geniş alanlı grafen, basit bir transfer prosesi ile herhangi bir alt tabakaya aktarılabilir ve bu nedenle, kenar düzleminde ayrılmadan (veya kenar düzleminin ihmal edilebilir kısmı) katmanlı grafene sahip bir anot elektrotu kolayca elde edilebilir. Bu da lityum iyonlarının sadece grafen temel düzlemi üzerinden difüzyonunu incelemek için bir fırsat sağlamaktadır. Öte yandan, lityum iyon pillerde Al, Cu ve paslanmaz çelik gibi konvansiyonel akım toplayıcıların kullanılması artan iç direnç, aktif maddelerin pasifleşmesi ve elektrolit/aktif malzeme tükenmesi sebebiyle çevrim ömrünü ve güvenliğini olumsuz yönde etkilemektedir [132, 133, 134, 135, 136, 137, 138]. En reaktif lityum iyonları elektrolit içinde bulunduğundan, ince grafen katmanlarının anot performansı güçlü altlık reaksiyonları nedeniyle yanlış yönlendirilebilir [139, 140]. Tek tabakalı grafenin hava oksidasyonuna ve hafif

elektrokimyasal reaksiyonlara karşı altlık malzemeler için bir koruyucu tabaka olarak kullanılabileceği düşünülmektedir [141, 142]. Altlık üzerine etkiyi en aza indirmek için grafenin ( $l_c$ ) kritik katman kalınlığı ve kusurların  $l_c$ 'ye etkisi hakkında bilgi, elektrokimyasal koşullar altında grafenin elektrokimyasal reaksiyonunu ve koruyucu niteliğini anlamak için temel bileşenlerdir.

## BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Grafen Sentezi

Deneysel çalışmalarda grafen sentezi, kimyasal indirgeme yöntemi olan Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Grafen üretimi için yüksek safiyette pulcuklu grafit Hummers metoduna bağlı olarak başlangıç malzemesi olarak tercih edilmiştir. 112,5 mL Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ , Alfa Aesar, 95-98%) ve 37,5 mL Nitrik Asit ( $HNO_3$ , Alfa Aesar, 98%) ile hazırlanmış olan asit çözeltisi içerisine 3 g pulcuklu grafit ilave edilmiş ve 2 saat ön işleme maruz bırakılmıştır. Bu işlemin yapılmasındaki amaç, pulcuklu grafitin yapısında kusurlar oluşturarak, oluşturulan bu kusurlar sayesinde oksidasyon işleminin kolaylıkla yapılmasını sağlamaktır. Ön işleme tabi tutulmuş olan pulcuklu grafit, işlem sonrasında asitten arındırılmak için pH değeri 5-6 olana kadar yıkanmış ve elde edilen ürün 60 °C'de vakumlu etüv içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan ürünlerden 1 g alınarak 850 °C'de ayrı ayrı 120 sn olacak şekilde ısıtılma tabi tutulmuş ve bünyesinde bulunan kimyasal sudan arındırılarak hacimsel olarak kabarması sağlanmıştır. Elde edilen ürün 0,5 g Sodyum Nitrat ( $NaNO_3$ , Alfa Aesar, 99%) ve 23 mL  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisine konularak 3 saat karıştırılmış ve sonrasında hazırlanmış karışım buz banyosu hazırlanarak sıcaklığının ~ 0 °C'ye düşmesi sağlanmıştır. 3 g Potasyum Permanganat ( $KMnO_4$ , Alfa Aesar, 99%) soğutulan çözelti içerisine yavaş yavaş ilave edilerek sıcaklık 35 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Yarım saat işlem gören ürünün rengi kahverengine dönüşene kadar beklenmiş ve sonrasında 46 mL su ilave edilerek seyreltilmiştir. Su ilavesinin ardından, çözelti 98 °C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta sabitlenerek egzotermik reaksiyonların tamamlanması beklenmiştir. Bu işlem sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisine 140 mL saf su ve 10 mL Hidrojen Peroksit ( $H_2O_2$ , Alfa Aesar, 35%) ilave edilerek 2 saat karıştırılmış ve süzülerek 100 mL'lik 30% Hidroklorik Asit ( $HCl$ , Merck, 37%) çözeltisi ile pH

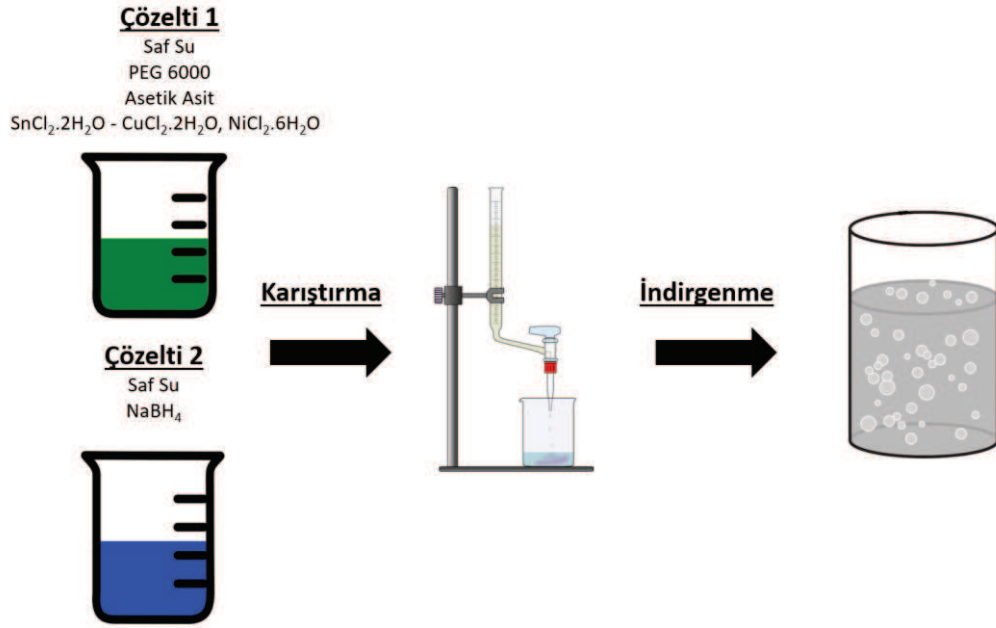
değeri 5-6 olana kadar yıkanmıştır. Yıkama sonrasında ürün santrifüjlenerek vakum ortamında 60 °C'de 12 saat kurutulmuştur. Bu işlemlerin sonrasında pulcuklu grafit, grafit oksite dönüştürülmüştür. 100 mg grafit oksit ultrasonik homojinatör yardımıyla 100 mL'lik saf su içerisinde dağıtılarak söz konusu işlem ile grafen oksit eldesi sağlanmıştır. 60 mg grafen oksit sonrasında 4M'lık 100 mL Hidrazin Mono Hidrat ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 98%) içerisinde 1 saat ultrasonik homojenizatörle dağıtılmış ve sonrasında süzülerek 60 °C'de 12 saat kurutularak grafen eldesi sağlanmıştır.

#### 4.2. Kalay (Sn) Nano Tozlarının ve Kalay Esaslı İntermetaliklerin Sentezi

Nano kristalin Sn,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  tozlarının üretilmesinde hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem olan kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı oranlarda  $\text{NaBH}_4$  ve PEG 6000 kullanılarak denemeler yapılmış ve optimum oranlar Tablo 4.1.'de verilmiştir. Kimyasal çöktürme yönteminin şematik iş akış planı ise Şekil 4.1.'deki gibidir.

Tablo 4.1. Nano kristalin anot aktif elektrotların sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.

Aktif Malzeme	Çözelti 1					Çözelti 2		
	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	PEG 6000 (g)	Asetik Asit (mL)	Saf Su (mL)	$\text{NaBH}_4$ (g)	Saf Su (mL)
Sn	1,13	X	X	2,5	5	100	2,5	100
$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	1,13	1,02	X	2,5	5	100	2,5	100
$\text{Ni}_3\text{Sn}_4$	0,904	X	0.714	2,5	5	100	2,5	100



Şekil 4.1. Sn nano partiküllerinin üretiminin şematik gösterimi.

#### 4.2.1. Sn nano tozlarının sentezi

Farklı oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 98%), Polietilen Glikol (PEG 6000, Sigma Aldrich), Asetik Asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Merck, 99-100%) kimyasalları ile bir çözelti ve Sodyum Borohidrit ( $\text{NaBH}_4$ , Sigma Aldrich, 98%) kimyasalı kullanılarak farklı çözelti hazırlanmış ve çözeltiler birbirleriyle karıştırılarak kimyasal indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Nano Sn tozu üretiminde  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prokorsür, asetik asit çözeltinin pH dengesini sağlama, PEG 6000 tane boyutunu kontrol etmek amacıyla ve  $\text{NaBH}_4$  ise indirgeyici olarak kullanılmıştır.

İlk adım olarak birinci çözelti hazırlanması için bir beher içerisine 100 mL saf su ve asetik asit eklenerek çözününceye kadar karıştırılmıştır ve sonrasında sırasıyla PEG 6000 ve  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eklenerek tamamen çözünme olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda ikinci çözelti için başka bir beherde 100 mL su içerisine  $\text{NaBH}_4$  eklenerek tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.  $\text{NaBH}_4$  ile hazırlanan ikinci çözelti, birinci çözelti içerisine yavaş yavaş damlatılmış ve damlatma işlemi sonrasında elde edilen yeni çözelti 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak

indirgeme işleminin tamamlanması beklenmiştir. Tane boyutunun sabit ve yaklaşık aynı boyutta olmasını sağlamak amacıyla karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Elde edilen yeni çözelti 4.000 rpm hızında pH değeri 5,5-6 olana kadar saf su ile yıkanmıştır ve elde edilen katı ürün 60 °C'de 12 saat boyunca vakum altında kurumaya bırakılmıştır.

#### 4.2.2. $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ nano intermetalik tozlarının sentezi

Sn nano partiküllerinin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal indirgeme yöntemi  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano intermetalik tozlarının üretilmesinde de kullanılmıştır. Sn-Cu alaşım tozlarının sentezlenmesinde, Kalay (II) Klorür Dihidrat ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 98%), Bakır (II) Klorür Dihidrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 99%) kimyasalları prokürsür, Sodyum Boro Hidrür ( $\text{NaBH}_4$ , ABCR, 98%) indirgeyici olarak, Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , Merck, >99%) tane boyutu kontrolünü sağlamak amacıyla ve Sodyum Hidroksit ( $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich, >97%) pH dengesini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. Sentez işlemi stokiometrik oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat ve Bakır (II) Klorür Dihidrat kimyasalları kullanılarak Sn nano partiküllerinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.3. $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ nano intermetalik tozlarının sentezi

$\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  esaslı intermetalik nano malzemelerin sentezlenmesinde kolay, ucuz ve etkili bir yöntem olan kimyasal indirgeme methodu uygulanmıştır. Sn-Ni alaşım tozlarının sentezlenmesinde, Kalay (II) Klorür Dihidrat ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 98%), Nikel (II) Klorür Hegzahidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 99%) kimyasalları prokürsür, Sodyum Boro Hidrür ( $\text{NaBH}_4$ , ABCR, 98%) indirgeyici olarak, Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , Merck, >99%) tane boyutu kontrolünü sağlamak ve pH dengesini sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Sentez işlemi stokiometrik oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat ve Nikel (II) Klorür Hegzahidrat kimyasalları kullanılarak Sn nano partiküllerinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.

### 4.3. “Yumurta Sarısı-Kabuk” Esaslı Anot Elektrotlarının Sentezi

Elde edilmiş Sn ve Sn esaslı intermetalik anot elektrotlarında meydana gelen hacimsel genişmelerin engellenebilmesi amacıyla nano kristalin Sn ve Sn esaslı anot elektrotlarının yüzeyleri bir karbon tabaka ile kaplanarak “Yumurta sarısı-Kabuk” modeli elde edilmiştir. Aktif anot elektrotlarının yüzeylerden oluşturulmuş karbon esaslı kabuk hacimsel genişmelerden kaynaklanan mekanik gerilmelere karşı önemli ölçüde dayanım sağlamıştır.

#### 4.3.1. Nano kristalin anot elektrotlarının yüzeylerinin SiO<sub>2</sub> ile kaplanması

Yumurta sarısı-kabuk yapısı eldesinde öncelikli olarak beher içerisine 240 mL etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Merck, 96%) ile 60 mL saf su karıştırılmıştır ve içerisine 150 mg elde edilen nano kalay tozu ilave edilmiştir. 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda ultrasonikasyon işlemi uygulanmış ve reaksiyonun gerçekleşeceği pH aralığını (pH: 11-13) sağlayabilmek için çözeltiliye Amonyum Hidroksit (NH<sub>4</sub>OH, Sigma Aldrich, 25-30% NH<sub>3</sub> basis) ilave edilmiştir. Sonrasında tetra etoksi silan (TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si), Sigma Aldrich, 99%) ilave edilerek 12 saat manyetik karıştırıcıda sabit dönme hızında bekletilmiştir ve kalay yüzeyleri SiO<sub>2</sub> ile kaplanmıştır. 12 saat sonrasında elde edilen çözelti pH 5,5 olana kadar santrifürijde (Hettich Rotofix 32 A) 4.000 rpm dönme hızında filtrasyon edilmiştir. Elde edilen numune vakumlu etüvde 60 °C’de 12 saat kurutulmuş ve Sn@SiO<sub>2</sub> yapısına sahip nano yapıları elde edilmiştir.

Yukarıda belirtilen işlem basamakları Sn esaslı intermetalik malzeme olan Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> nano intermetalik tozları için de uygulanmış ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub> ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> yapıları elde edilmiştir.

#### 4.3.2. Mikrodalga destekli karbürizasyonu

Elektromanyetik dalga yayını yapan mikrodalga 2,45 GHz frekansta çalışan bir sistemdir. Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesi 1 cm ile 1 m arasındaki



skalada yer almaktadır. Elektromanyetik dalgalardan kaynaklı enerjiyi absorbe ederek uyarılan moleküllerin kinetik enerjilerinde artış meydana gelmektedir. Bu sayede, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji sağlanmakta ve aktivasyon enerji engeli kolaylıkla aşılabilmekte ve reaksiyon daha hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Mikrodalga destekli kimya reaksiyonları spesifik bir maddenin (örneğin; çözücü veya katılan reaktifin) mikrodalga enerjisini absorbe ederek onu ısıya dönüştürmesi esasına dayanmaktadır.

Mikrodalga destekli cihazda elektromanyetik dalgalar enerjiyi numuneye  $\sim 10^{-9}$  saniyede transfer etmekte ve elektromanyetik dalga ile uyarılan molekülün temel hale dönmesi  $\sim 10^{-5}$  saniye sürmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi enerji transferi molekülün durulmasından daha hızlı gerçekleşmektedir. Mikrodalga ısıtma etkisi klasik yöntemle karşılaştırıldığında reaksiyon hızı 10 ile 1000 kat daha fazla olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkların kullanılması nedeniyle, reaksiyonun gerçekleşme zamanı saatler mertebesinde dakikalar mertebesine kadar indirilmektedir.

Reaksiyon gerçekleşme zamanının alt seviyelere indirilmesi sayesinde muhtemel gerçekleşebilecek istenmeyen reaksiyonların gerçekleşme oranları minimum seviyelere indirilmektedir. Ayrıca yerel ısınma söz konusu olmadığı için reaktantların dekompoze olmasını da önlemektedir. Bütün bu durumlar değerlendirilip göz önüne alındığı zaman, mikrodalga yöntemiyle daha yüksek verimlilikte ürün eldesi sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada  $\text{SiO}_2$  ile kaplanmış olan nano yapıları Sn ve Sn esaslı intermetalik tozlarının yüzeyleri yumurta sarısı-kabuk yapılarını sağlayabilmek amacıyla ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında meydana gelebilecek olan hacimsel değişimleri engellemek amacıyla yüzeylerine karbon kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir.

Hiyerarşik gözenekli yapısı ile yumurta sarısı-kabuk-karbon yapısı, katyonik yapıcı aktif madde olan Setil trimetilamonyum bromid (CTAB, BioXtra,  $\geq 99\%$  (Sigma Aldrich)) şablon olarak sürfaktan birleştirmede, resorsinol-formaldehit'i karbon kaynağı olarak ve SiO<sub>2</sub> yapısını boşluk oluşturmada etken madde olarak alkalın koşullar altında bir etanol-su karışım çözücüsü içinde hazırlanarak elde edilmesi sağlanmıştır. Sentezleme işlemleri sırasında 0,15 mL NaOH, 6 mL etanol ve 15 mL saf su ile karıştırılmıştır. Ardından, 200 mg aktif malzeme, 150 mg resorsinol ve 150 mg CTAB ilave edilerek 30 dakika süre boyunca manyetik karıştırıcıda sabit dönme hızında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında 0,21 mL formaldehit (36.5-38% (Sigma Aldrich)) ilave edilerek 24 saat boyunca 30 °C sıcaklıkta karıştırma işlemi yapılmıştır. Bu işlemler sonrasında elde edilen çözelti, mikrodalga işlem için sızdırmaz reaktöre, 100 mL'lik politetrafluoroetilen (PTFE) içerisine yerleştirilmiştir. Çözelti, 2,45 GHz bir magnetron frekansta, maksimum gücü 1000W ve 10 W darbe kontrollü güç fraksiyonlarında hidrotermal mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) kullanılarak karbürize edilmiştir. Sistem 22 °C.dk<sup>-1</sup>'de 20 °C'den 85 °C'ye kadar sonra 7 °C.dk<sup>-1</sup>'de 85 °C'den 145 °C'ye kadar ve 14 °C.dk<sup>-1</sup>'de 145 °C'den 225 °C'ye kadar çıkarılmış ve son olarak bu sıcaklık değerinde sabit tutularak 45 dakika boyunca izotermik olarak ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ışıması sırasında sıcaklık, referans konteyner içine yerleştirilen bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Karbürizasyon işleminden sonra, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve karbürize edilen malzemeler PVDF filtresi (0,45 µm, Millipore) içinde mekanik bir vakum pompası kullanılarak süzölmüştür ve daha sonra nötr pH elde edilene kadar saf su ile yıkanmıştır. Katı ürün, 12 saat boyunca 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur. Benzeri işlemler Sn esaslı intermetalik bileşikler içinde tekrarlanmıştır.

#### 4.3.3. SiO<sub>2</sub> kurban tabakasının dağlama yoluyla ayrıştırılması

Elde edilen Sn@SiO<sub>2</sub>@C, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub>@C ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@C nano partiküllerinde yumurta sarısı-kabuk yapılarının elde edilebilmesi için asit ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 80 mL Hidroflorik Asit (Merck, 38-40%,) içerisine 80 mL etanol ve 40 mL bidestile su ilave edilmiştir. Söz konusu karışım

içerisine sonrasında 150 mg aktif malzeme eklenmiştir. Elde edilen çözelti dağlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında vakum filtrasyon sisteminde pH 5-5,5 olana kadar saf su ile yıkanmış ve Sn@SiO<sub>2</sub>@C, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub>@C ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@C yapılarında ara yüzeyde bulunan TEOS uzaklaştırılmış ve yumurta sarısı-kabuk yapıları (Sn@C, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C) elde edilmiştir. Elde edilen bu nano tozlar 12 saat 60 °C’de kurutma işlemine tabii tutulmuştur.

#### 4.4. Karakterizasyon

##### 4.4.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri

Elde edilen nano boyutlu tozların doğru üretildiğinin güvenilirliğinin belirlenmesi ve proseslerinin geliştirilmesi açısından mikroyapısal incelemeler büyük önem arz etmektedir. Elde edilen toz boyutları nano ölçekli olduklarından ve deneysel çalışmalar esnasında deneysel çalışma şartlarından kaynaklı olarak toz morfolojilerinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Koşullar değerlendirildiği zaman üretilen nano esaslı tozların yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan en etkili yöntemlerden biri “alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu” (FE-SEM) olmaktadır. Üretilen nano esaslı tozların FE-SEM ile analizlerinde özellikle tozların tane boyutları, homojen dağılım gösterip göstermedikleri, yüzey morfolojileri ve şekilleri incelenebilmektedir. Bununla beraber grafen esaslı üretilen yapıların yüzey ve kesit görüntülerinin incelenerek detaylı bilgiler edinilmesine olanak sağlayabilmektedir.

Bu çalışmada nano esaslı elde edilen tozların ve grafen destekli elde edilen serbest elektrotların morfolojik özellikleri, Şekil 4.2.’de gösterilen FE-SEM, FEI QUANTA FEG 450 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Bu tez çalışmasında alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunun tercih edilmesinin sebebi ise, deneysel çalışmalarda elde edilen tozların tane boyutlarının ~20-45 nm arasında değişmesi ve yumurta sarısı-kabuk yapılarında meydana gelen arayüzey boşluklarının ~1-5 nm arasında değişmesinden kaynaklı

olarak yüksek büyütme oranlarında çözünürlüklerde daha az hasara uğramış görüntülerin elde edilebilmesi önemli rol oynamıştır.



Şekil 4.2. FEI QUANTA FEG 450, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.

#### 4.4.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

X-ışınları kırınımı sadece fizikçiler tarafından değil bir çok bilim ve araştırma alanında yapılan yapısal araştırmalar alanında kullanılan önemli ve iyi bilinen bir teknik olmuştur. X-ışınları kırınım yöntemleri kristal katılar oluşturabilen malzemeler için atom pozisyonlarını, bağ uzunluklarını, bağ açısını ve bağlanmamış atomların uzaysal yakınlığını vermektedir [143].

1985 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından x-ışınlarının keşfedilmesinin hemen ardından Von Laue tarafından x-ışınlarının kristaller tarafından kırınımının gerçekleştiğini göstermiştir [144]. W. L. Bragg'ın 1912 yılındaki kırınım teorisi ile tahribatsız analitik teknik, herhangi bir kristalin sistemde bulunan bileşiklerin kimliklerinin tespitinde ve miktarlarının doğru şekilde karakterize edilmesinde kullanılabilen birkaç "parmak izi" yöntemlerinden biri olduğundan dolayı son derece başarılı olmuştur [143]. 1970'li yıllara kadar ASTM (American Standards of Testing Materials) dosyaları veya kartları adı verilen ve saf kristal fazlara ait deneysel XRD profil değerlerinin yer aldığı bu arşivler daha sonra

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ismi altında uluslararası kullanıma sunulmaktadır. Günümüzde on binlerce doğal ve sentetik olarak inorganik, organik ve organo-metalik kristallere ait JCPDS dosyaları mevcut olup her yıl 500-1000 yeni referans örneklere ait JCPDS dosyaları bu arşive eklenmektedir. XRD ile mineralojik tanımlamalarda esas itibariyle numuneden elde edilen XRD profillerinin bu referans JCPDS arşivindeki dosyalarla karşılaştırma ilkesine dayanmaktadır [143, 145].

Düzenli bir atom diziliminden oluşan herhangi bir malzemenin bir kırınım deseni vereceği iyi bilinmektedir. Tek kristalin X-ışınları kırınımı ile bileşiklerin üç boyutlu yapıları kolayca belirlenebilmektedir. Tek kristal X-ışınları kırınım analizi, kırınım deseninin ölçümü yönlendirilmiş tek kristalli bir numuneden üretildiğinden dolayı diğer kırınım yöntemlerinden farklı olmaktadır [143]. Üretilen kırınım desenimevcut atomların yerlerine, konumlarına ve termal hareketlerine bağlı olmaktadır. Modern deneylerde CCD kamera teknolojisine dayalı bir X-ışınları dedektörü kullanılmaktadır ve tek bir kristaldeki kırınım deseni, dedektör görüntüsünde bir dizi “nokta” olarak görülen üç boyutlu bir yoğunluk dağılımı vermektedir. Fourier serisi analizleri ve noktaların yoğunluğunun küçük kareler şeklinde hassaslaştırılmasına izin vererek kimyasal kimliğinin belirlenmesine ve numunenin moleküler yapısının doğru olarak belirlenmesine olanak vermektedir. Numunenin mikro kristalin bir toz formunda olmasından kaynaklı olarak “X-ışınları toz difraksiyonu” adında türetilmiş alternatif bir analiz yöntemi olmaktadır.

XRD’de dağınık olarak saçılmış sinyal, tek kristal deneyiyle aynı bilgileri içermektedir ancak üç boyutlu model bir boyuta sıkıştırılmaktadır. Bir tozda meydana gelen kırınım desenleri, her düzlemin Bragg  $2\theta$  açılara karşılık gelen koni açılarının sahip olduğu kırınım şiddetlerinin “halkaları” ndan meydana gelmektedir. Sonuç olarak, genellikle toz kırınım desenlerinde tepe noktalarının önemli derecede üst üste binmesi, tek kırınım maksimumlarının yoğunluklarının  $l(hkl)$  çıkarılmasında ciddi belirsizliklere yol açmaktadır. Sonuç olarak, nipten küçük hücreler ve son derece simetrik yapılar içeren inorganik bileşikler haricinde XRD nadiren yapı tayini için kullanılmaktadır [143, 145, 146].

Elde edilen Sn nano partikülü,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nano intermetalikleri,  $\text{Sn}@C$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C$ ,  $\text{Sn}@C@Gr$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C@Gr$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@Gr$  nano kompozit yumurta sarısı-kabuk yapılarının saflıklarını, kristalleşme derecelerini, oluşan fazların özelliklerini belirlemek amacıyla Şekil 4.3.'de gösterilen Rigaku (D/Max/2200) X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılmıştır. Analizler CuK $\alpha$  radyasyonu altında ve taramalar ise  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  aralığında  $5^\circ$  geliş açısı ile ve  $2^\circ/\text{dk}$  hızında yapılmıştır.



Şekil 4.3. Rigaku (D/Max/2200) X-ışını kırınım (XRD) cihazı.

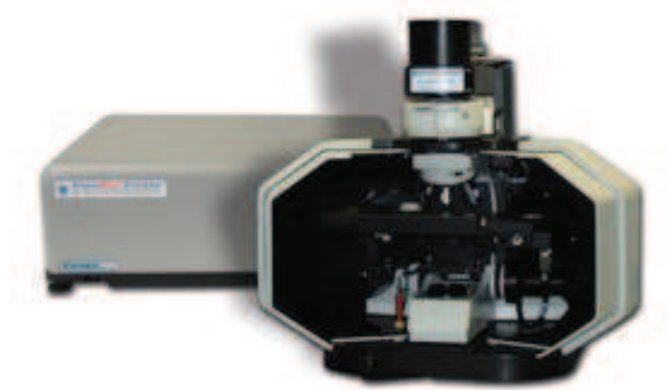
#### 4.4.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, spektroskopik bir tekniktir ve esnek olmayan saçılma genellikle lazer kaynağından gelen bir monokromatik ışık ile numunenin etkileşime girmesi ile meydana gelmektedir. Raman ölçümleri sırasında numune katı, sıvı veya gaz halinde görünmektedir, yakın kızılötesi veya ultraviyole ışık aralığında bir lazer kaynağı ile ışınlanmaktadır. Saçılmış ışık daha sonra bir mercek sistemi ile toplanmakta ve bir raman spektrumu elde etmek için spektrofotometre ile gönderilmektedir [147]. Monokromatik ışık kaynağını oluşturan fotonların frekansı, madde ile etkileşime girdiğinde değişebilmektedir. Bu işlemde numune gelen fotonları soğurmakta ve sonrasında aynı veya farklı frekansta tekrar yaymaktadır. Dağılmış ışığın çoğu, gelen ışık ile aynı frekansta olmaktadır, bu nedenle çok güçlüdür ve Rayleigh (elastik) saçılımı olarak adlandırılmaktadır. İkinci saçılma

işlemi esnek değildir ve değişmiş veya yön değişmiş bir frekansı vardır ve raman saçılması olarak bilinmektedir. Bu saçılma çok zayıftır ( $\approx 10^{-5}$  % gelen ışık). İki farklı türde raman saçılımı görülebilmektedir, yani saçılmış ışık frekansının azaldığı Stokes saçılımı ve saçılmış ışığın frekansının artması ile sonuçlanan Anti-Stokes saçılımı görülebilmektedir [148, 149, 150, 151]. Bu karakteristik değişiklikler, numunelerde titreşim, dönme ve diğer düşük frekans değişiklikleri hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır.

Tarihsel olarak, Raman spektroskopisi grafit malzemelerin yapısal karakterizasyonunda daima önemli bir rol oynamıştır. Üstelik grafen numunelerindeki elektronların ve fotonların etkileşimini daha iyi anlamak için güçlü bir araçtır. Grafendeki  $\pi$  elektronlarının içsel dağılımı nedeniyle, bu karbon malzemesinin elektronik özelliklerin yanı sıra, numunenin titreşimlerini karakterize eden raman spektroskopisi her zaman etkili bir araç olarak dikkat çekmektedir. Karbona dayalı tüm sistemlerde (örneğin; fullerinler, grafit veya konjuge polimerler) ortak olan Raman spektrumu,  $1000-2000 \text{ cm}^{-1}$  lik spektral bölgede sadece birkaç önemli modu (ikinci dereceden pikleri kapsayan) içermektedir. Farklı sayıdaki grafen katmanları için gözlemlenen grafene özgü raman sinyali farklılıkları, sadece elektron bantlarındaki değişiklikleri göstermekle kalmamakta, aynı zamanda Bernal (AB) konfigürasyonunda kümelenen tek katmanlı, iki katmanlı ve birkaç katmanlı grafeni saptamak için kolay ve tahribatsız bir yöntem sunmaktadır [151, 153].

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen ve kullanılan çok tabakalı grafen yapılarının başarılı bir şekilde elde edildiği Şekil 4.4.'de gösterilen KAISER OPTICAL SYSTEM – AXN Raman Analiz cihazı ile sağlanmıştır.



Şekil 4.4. Raman spektroskopisi için kullanılan KAISER OPTICAL SYSTEM – AXN cihazı.

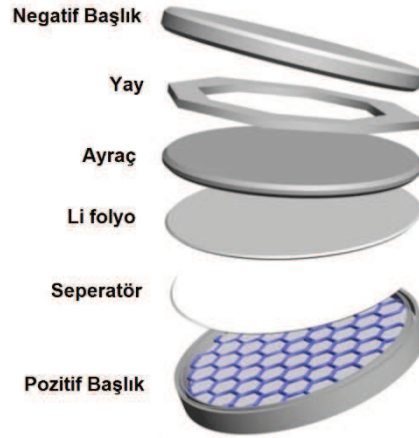
#### 4.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Yapılan deneysel çalışmalarda en önemli konulardan bir tanesini şarj/deşarj işlemleri sırasında önemli rol oynayacak olan pil hücreleri almaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan teknik genel itibariyle anot ya da katot malzemesinin bir lityum buton hücresi içerisinde birleştirilmesi ve lityum metali ile karşılıklı döngüsel özelliklerinin belirlenmesi şeklinde olmaktadır. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi amacıyla öncelikli olarak üretmiş olduğumuz anot elektrotların hazırlanarak CR2016 tipi şarj edilebilir lityum iyon piller hazırlanmıştır.

Üretilen elektrot malzemelerin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot malzemesi olarak üretilen elektrotlar ve katot malzemesi olarak da lityum metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önleyecek ancak iyonların anot ile katot arasında geçişini de sağlayabilecek separator olarak ise mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M'lık  $\text{LiPF}_6$  tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Alt kapak üzerine 17 mm çapında kesilen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Üzerine ise 19.25 mm çapında olan dairesel şekilli 2 adet seperatör yerleştirilmiştir ve üzerine ticari elektrolit damlatılarak üst kısma katot olarak metalik saf lityum plaka ve üzerine pil yayı ile üst kapak yerleştirilerek



preslenmiştir. Buton pil dizaynı Şekil 4.5.'de şematik olarak gösterilmiştir. Eldivenli Kutudan çıkartılan pil 12 saat yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.

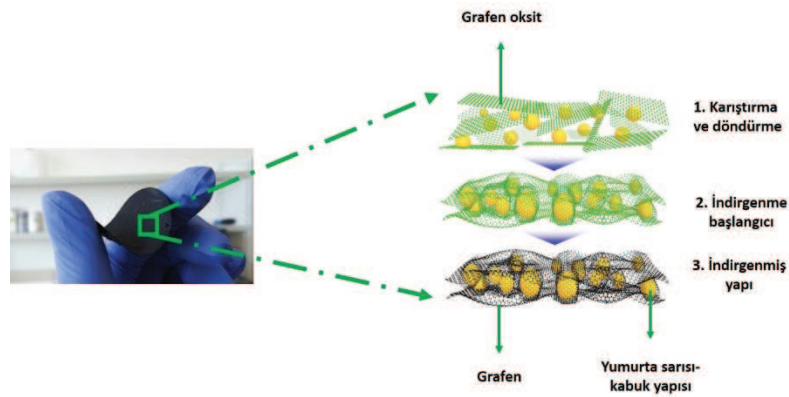
#### 4.5.1. Anot elektrotlarının hazırlanması

Elde edilen tozların analizlerinin sağlanabilmesi için anot elektrotlar üretilmesi hedeflenmiş ve bu doğrultuda Sn nano partikülleri, Sn esaslı nano intermetalik tozları ve bu tozlardan elde edilen yumurta sarısı-kabuk yapıları için çamur formunda anot elektrotlar sentezlenmiştir. Bunlara ilave olarak ise elde edilen yumurta sarısı-kabuk yapılarının özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmış ve grafen takviyesi ile serbest elektrotlar elde edilmiştir.

Sn,  $Cu_6Sn_5$  ve  $Ni_3Sn_4$  nano partikülleri,  $Sn@C$ ,  $Cu_6Sn_5@C$  ve  $Ni_3Sn_4@C$  yumurta sarısı-kabuk formunda elde edilen nano kompozit tozlarının elektrotlarının üretimi öncelikle çamur formunda hazırlanmıştır. Çamur hazırlamak için 9 ml NMP (1-metil-2-prolidin) çözücü içerisinde 100 mg PVDF (polivinilidin florür) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda çözüne kadar yaklaşık 3 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma 200 mg iletken olarak carbon black ve 700 mg aktif malzeme ilave edilmiş ve yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı  $90\text{ }^{\circ}C$ 'ye artırılmış ve çözelti çamurlaşmaya kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam

edilmiştir. Çamur elde edildikten sonra Doctor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında olacak şekilde bakır folyo üzerine üzerine sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir. Folyo üzerine sıvanan numune 24 saat boyunca 60 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

Bu çalışmada aktif anot malzemesi olarak grafen kullanılmış ve Sn@C, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C yumurta sarısı-kabuk yapıları grafen tabakalarının arasına dekore edilmiştir. Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 15 mg aktif malzeme, 5,6 mL hidrazin hidrat, 0.5 mg kristal polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içerisinde karıştırılarak 30 dakika boyunca ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Elde edilen bu çözeltiye 90 mg SDS (sodyum dodesil sülfat) eklenmiş ve 30 dk boyunca tekrar ultrasonik parçalayıcıda işlem uygulanmıştır. İşlem görmüş olan çözelti vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm’lik aparat yardımıyla süzülmüştür. Bütün üretim adımları açık atmosfer koşullarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbes elektrot 60 °C’de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur ve Şekil 4.6.’da gösterilen serbest elektrotlar elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Vakum filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen “yumurta sarısı-kabuk@grafen” yapılarına ait serbest elektrotlar

#### 4.5.2. Çevrimsel voltametri (CV)

Çevrimsel voltametri potansiyel, sabit bir başlangıç potansiyelinden sabit bir üst sınıra kadar çalışma elektrodunda süpürülmekte ve daha sonra sabit bir tarama oranında geriye doğru süpürülmektedir ve mevcut akım (i) ölçülmektedir. Voltajlar, bir elektroaktif türün, tanısal bir profil kazandıran bir redoks reaksiyonuna girmesi

için seçilmektedir. Bir çevrimsel voltagram, akıma karşı potansiyelin bir grafiği olarak meydana gelmektedir.

Bir makro elektrot üzerine çevrimsel voltagram çalışmaları yapılmıştır ve uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu çalışmalar reaksiyonların potansiyelleri ve kimyasal türlerin difüzyon özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir. A'nın genel bir elektron oksidasyon tepkimesini alarak B'ye oksitlenmesi Denklem 4.1'de gösterilmektedir ve eğer uygulanan potansiyel (E), standart reaksiyon potansiyeli ( $E^0$ ) boyunca süpürülürse, akım E ile değişmektedir [154].



Akım ise Denklem 4.2 yoluyla belirlenmektedir.

$$|i| = nFAc_A k_{ox} \quad (4.2)$$

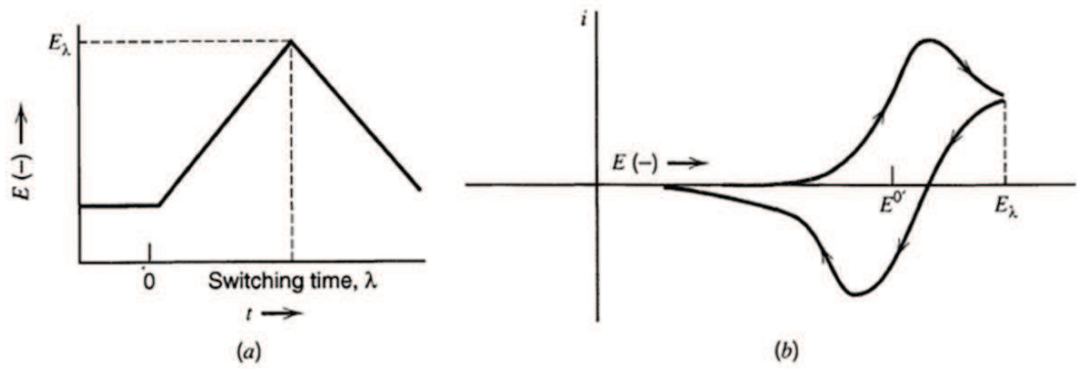
Burada  $|i|$  akımın büyüklüğünü,  $A$  elektrot alanını,  $c_A$  elektrot yüzeyinde A'nın konsantrasyonunu ve  $k_{ox}$  ise oksidasyon reaksiyonu için konsantrasyon oranını ifade etmektedir. E değeri  $E^0$  değerinden daha fazla negatif olduğu zaman akım geçmez. E değeri  $E^0$  değerine yaklaştıkça, akım  $k_{ox}$  ile kontrol edilmektedir ve oksidasyon hızı ise Denklem 4.3'deki gibi hesaplanmaktadır [155, 156].

$$k_{ox} = k^\theta \exp \left[ \frac{\alpha_{ox} n F (E - E^0)}{RT} \right] \quad (4.3)$$

Burada  $k^\theta$  elektron potansiyeli için sabit bir hızı ifade etmektedir ve  $\alpha_{ox}$ , 0 ve 1 arasındaki reaksiyon koordinatı boyunca geçiş halinin konumunu tanımlayan transfer katsayısı olarak tanımlanmaktadır [155].

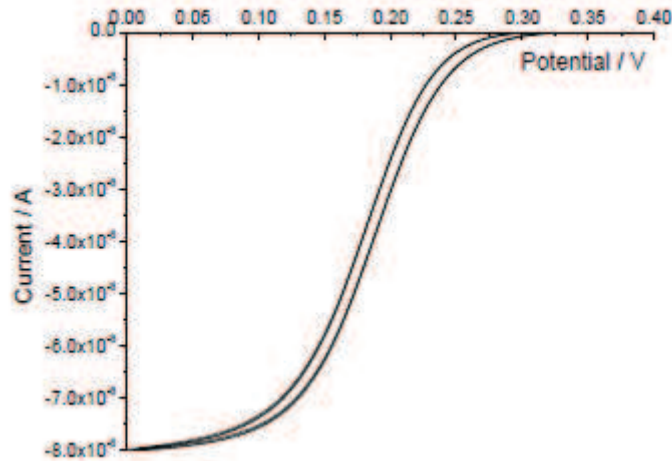
$E$  daha pozitif hale getirildiği zaman, akım  $E$  değeri ile katlanarak yükselmektedir. Reaksiyon hızı, elektrottaki yük transfer reaksiyonu oranı ile kontrol edilmektedir. Denklemde  $A$  türleri oksitlendiğinde, reaksiyona girmeden çözeltiden elektrot yüzeyine daha fazla dağılması gerekmektedir; bu da tükenme oluşmaya başladığında

giderek daha da zor hale gelmektedir. Potansiyel,  $E^{\theta}$ 'nin ötesinde daha fazla süpürüldüğünden, bu difüzyon tabakası, toplu çözeltiliye doğru büyümekte ve reaksiyonu etkili bir şekilde sınırlandıran tepkime oran belirleme basamağı, kütle transferi hızıyla ( $k_{MT}$ ) tanımlanan elektrod yüzeyine difüze olmaktadır. Bir makro elektrot için, difüzyon katmanının kalınlığı arttıkça akım zamanla azalmaktadır. Reaksiyonun iki hız kontrol yönü,  $k_{MT}$  ve  $k_{ox}$ , Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi akımın iyi bilinen kavisli eğrilerini ve tepe noktasını vermektedir [154, 156, 157, 158].



Şekil 4.7. a. Çevrimsel potansiyel süpürme. b. Ortaya çıkan çevrimsel voltammogram [155].

Şekil 4.8.'de gösterildiği gibi, mikro elektronların çevrimsel voltammogramları, onları makro elektrotlardan ayıran karakteristik bir şekle sahip kılımlardır. Mikro elektrotta gelişmiş yarı küresel difüzyondan kaynaklı, çözeltilinin hacmindeki türler, bir makro elektrot durumunda olduğundan çok daha hızlı elektrot yüzeyine taşınmakta ve kütle taşınması kararlı durumda olmaktadır. Bu da, yeni maddenin yüzeye difüzyon oranının zamandan bağımsız olduğu anlamına gelmektedir ve bu nedenle  $k_{MT}$  sabit olmaktadır. Geçerli akım etkisi için tepe noktası mevcut değildir ve bu da reaksiyonun bir dalga şekli haline gelmesine neden olmaktadır [155, 156].



Şekil 4.8. Eş zamanlı, bağımsız tepki gösteren bir doymuş kalomel elektroduna karşı 50 mM ferrisiyanit çözeltisi içinde 50  $\mu\text{m}$  platin mikroelektrod'a ait çevrimsel voltametri eğrisi [155].

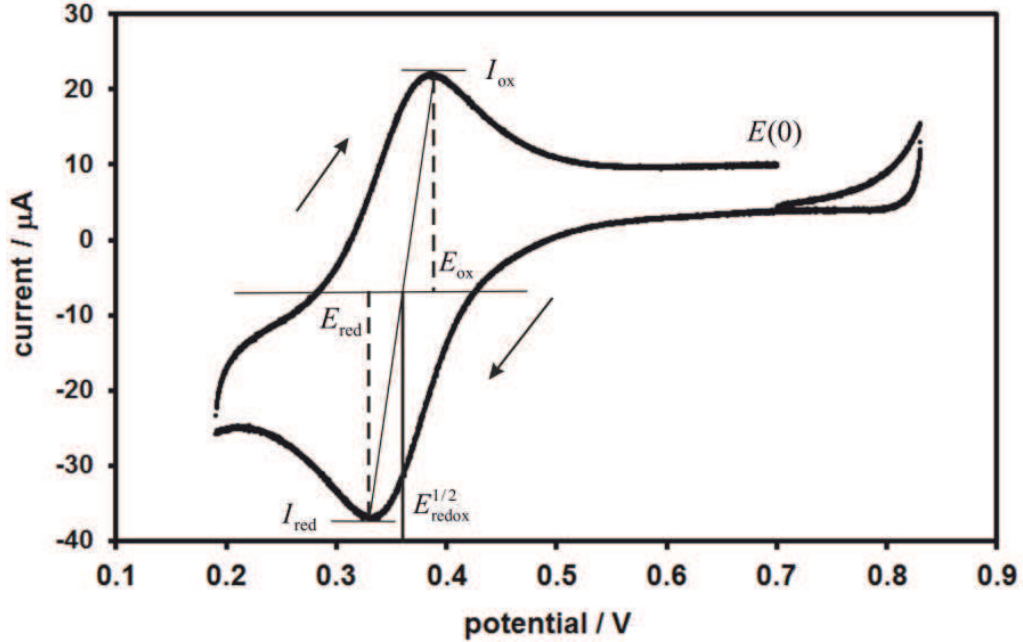
Deneysel olarak bir mikroelektrodun sınırlayıcı akımı, bir çevrimsel voltammogramda oksidasyonun yüksekliği veya bir redüksiyon dalgasının yüksekliği arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Bu hesaplama için kullanılan denklem çeşitli mikroelektrodlar için de kullanılmıştır, örneğin yarı küreler ve halkalar. Bir disk mikroelektrodunun sınırlayıcı akımının hesaplanması için denklem, Oldham tarafından bir disk şeklinde elektrot kullanılarak Denklem 4.4'deki gibi elde edilmiştir.

$$i_L = 4r_0nFDc_\infty \quad (4.4)$$

Burada  $i_L$  sınırlayıcı akım,  $r_0$  ise elektrodun yarı çapıdır.  $D$ , çözeltideki redoks türlerinin difüzyon katsayısıdır ve  $c_\infty$  kütle konsantrasyonudur.

Mikroelektrodaki metal birikimi, voltametri ile ilişkili olarak Şekil 4.9.'daki gibi tipik bir şekle sahiptir. Metal başlangıçta sınırlayıcı akım ile yukarıda görülen azalma dalgasına benzer şekilde çökmektedir. Bununla birlikte, potansiyel katodik olduğu sürece metal iyonları indirgenmeye ve azalmaya devam edecektir. Böylece biriken metal elektrot üzerinde yeni bir aktif yüzey oluştuğundan dolayı elektrot boyutu artmaktadır. Bu duruma bağlı olarak akım değeri de artacaktır. Bir kez potansiyel, reaksiyonda  $E^{\theta_1}$  in ötesine ilerledikten sonra anodik potansiyel pozitif akımın tepe

noktasında biriken metalin tekrar soyulmasını sağlamaktadır. Bu sayede çevrimsel etki sağlanarak çevrimsel voltammogram eğrileri elde edilebilmektedir.



Şekil 4.9. İkili redoks sisteminde çevrimsel voltammogram'ın şematik gösterimi [154].

Bu çalışmada elde edilen anot elektlerden yapılan piller ile gerçekleştirilen çevrimsel voltammogram testleri 1C sabit akım yoğunluğunda, 0,1 – 2,5 V potansiyel aralığında ve  $100 \text{ mA g}^{-1}$  akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltammogram analizler Gamry Instruments Reference 3000 ile yapılarak kayıt edilmiştir.

#### 4.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Bir devrede meydana gelen toplam dirence impedans denilmektedir. Elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmada kullanılan etkili bir yöntem olarak impedans spektroskopisi dikkat çekmektedir. EIS'i elektrokimyasal tekniklerden ayıran en önemli özelliklerin başında hemkütleli (hacim) araştırmalarında hem de mikro saniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilir olmaları gelmektedir. İmpedans, yüksek frekanslar uygulandığı zaman kapasitif ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçüm prensibine dayanmaktadır [155, 157].

Temel olarak elektriksel direnç, bir malzemenin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Bakıldığı zaman impedans ile direnç arasında ortaya çıkan benzerlik, her ikisinin de elektriksel akıma karşı malzemenin direnç göstermesi ile ölçülmesidir. Elektriksel dirençten farkı ise; sahip olduğu özellikler bakımından sınırlandırılmamsından kaynaklanmaktadır.

Üçlü elektrot sisteminde kullanılan eşdeğer devre elemanlarına bağlı olarak en az üç değere ihtiyaç duyulmaktadır. İhtiyaç duyulan bu değerler aşağıda belirtildiği gibi olmaktadır [156, 157].

- Çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltisinin direnci ( $R_{\Omega}$ ). Çözelti direnci elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir faktör olarak yer almaktadır. İyonik bir çözeltinin direnci iyonik konsantrasyona, iyon tipine, sıcaklığa ve akım taşıyan geometrik alana bağlı olarak değişmektedir.
- Elektriksel çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ). Elektriksel çift tabaka kapasitesi, elektrot ile onu çevreleyen elektrolit arayüzünde meydana gelmektedir. Bu çift tabaka kapasitesi çözeltiden elektrot yüzeyine doğru oluşmaktadır. Çift tabakadaki elektrottan angstrom düzeyindeki uzaklıkta iyonların yükü elektrodun sahip olduğu yükün tersidir.
- Yük transfer impedansı ( $Z_f$ )
- Polarizasyon direnci ( $R_{ct}$ ). Eğer bir elektrodun potansiyel değeri açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmeye zorlanırsa elektrot polarize olmaktadır. Bir elektrot polarize olduğunda ise akım elektrot yüzeyinde akmaktadır. Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlendiği yerde sonlanmaktadır. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon akımı olarak

bilinmekte ve yeni bir parametre olan polarizasyon direnci ( $R_{ct}$ ) ortaya çıkmaktadır.

EIS verilerinin doğruluğu, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özleştirilmek suretiyle kontrol edilebilmektedir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları;

- Dirençler (hücrede bulunan çözelti direnci gibi),
- İndüktörler,
- Kapasitörlerdir.

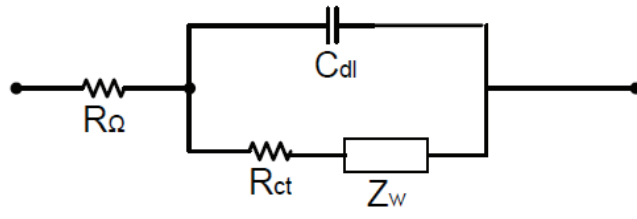
Genel elektriksel devre elemanlarına ait bilgiler Tablo 4.2.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.2. Genel elektriksel devre elemanları [155, 156, 157].

Genel Elektriksel Devre Elemanlar		
Elemanlar	Voltaja karşı akım	Empedans
Direnç	$E = IR$	$Z = R$
İndüktör	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Kapasitör	$I = C dE/dt$	$Z = 1 / (j\omega L)$

Şekil 4.10.'da gösterilen Randles devresi olarak bilinen devre, EIS'in en basit devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer ya da polarizasyon kapasitörüne sahip olmaktadır.



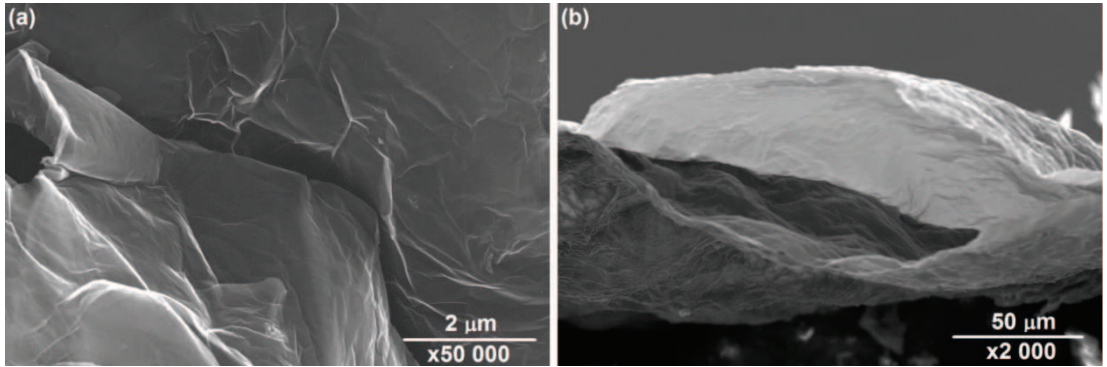


Şekil 4.10. Klasik eşdeğer devre impedans modeli (Randles devresi) [156].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 5.1. Çok Tabakalı Grafenin Karakterizasyonu

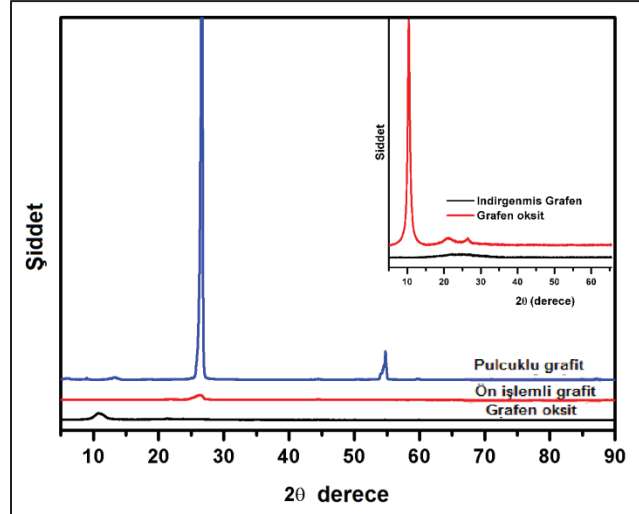
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), X-ışınları difraktometresi ve Raman spektroskopisi analizleri sentezlenmiş grafenin karakterizasyonu için önemli analiz metotlarından. Örneğin, FESEM analizi grafen yapraklarının dağılımı ve boyutları hakkında önemli bulguların elde edilmesini sağlar. Kimyasal yöntemlerle elde edilmiş çok tabakalı grafen tabakalarının düz değil, kıvrımlı bir yapıda ve katlanma eğiliminde olduğu bilinmektedir [159]. Şekil 5.1.(a)'da FESEM ile alınmış kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksite ait yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere grafen transparan, dalgalı ve tabakalı bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.1.(b)'deki FESEM görüntüsü ise grafenin 2-boyutlu yapısını daha net bir şekilde ortaya koymaktadır



Şekil 5.1. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüleri.

Modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlemiş olduğumuz indirgenmiş grafen oksit üretimi hususunda bilgi sahibi olabilmek amacıyla X-ışınları analizi de (XRD) gerçekleştirilmiştir. Grafit  $\text{Cu-K}\alpha$  kırınımında Şekil 5.2.'deki gibi  $2\theta=26^\circ$ 'de keskin bir pik vermektedir. Bu pik, oksidasyon sonucu yapının değişmesi ile tamamen kaybolup grafen oksite ait  $2\theta=11^\circ$ 'de bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir.

İndirgeme işlemi sonrasında ise oksijenli grupların giderilmesi ile yapı tekrar değişir ve grafit ile aynı yerde fakat daha geniş ve düşük şiddette bir pik elde edilir. Bu sonuç tabaka sayısının azalması ve tabakalar arası mesafenin genişlemesinden kaynaklanmaktadır [160, 161].



Şekil 5.2. Grafit, grafit oksit ve kimyasal indirgenmiş grafit oksite ait XRD sonuçları.

Aynı zamanda XRD analizi sonuçları yardımı ile Eşitlik (5.1) ve (5.2)'deki Debye-Scherrer formülünden grafitin tabaka sayısı da hesaplanabilmektedir [162].

$$L = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (5.1)$$

$$n = L d \quad (5.2)$$

Eşitliklerde;

$L$  = istif yüksekliğini;

$\lambda$  = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

$\beta$  = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

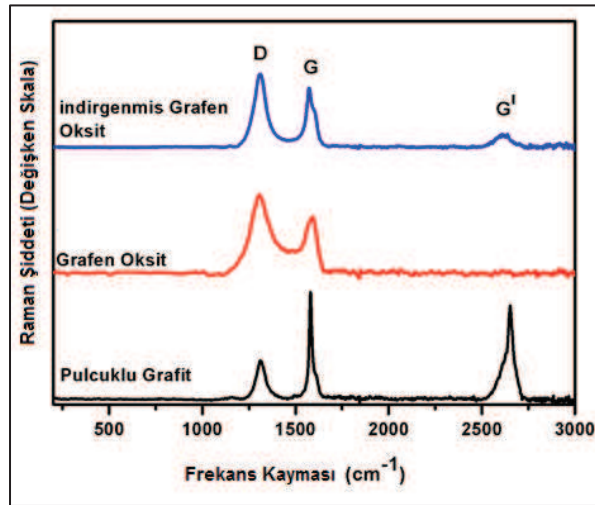
$\theta$  = Bragg difraksiyon açısını;

$d$  = düzlemler arası mesafeyi;

$n$  = tabaka sayısını ifade etmektedir.

Tez çalışmamız kapsamında kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen grafitin tabaka sayısı 10 olarak hesaplanmıştır.

Raman spektrumu ise malzeme üzerine düşürülen ışık demetinin gelen ışık demeti ile farklı dalga boylarında saçılması prensibinden yararlanarak malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi veren bir tekniktir. Grafenin Raman Spektroskopisinde genellikle karbonla özdeşleşmiş  $1350\text{ cm}^{-1}$ 'de D bandı denen,  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'de G bandı ve  $2600\text{ cm}^{-1}$ 'de 2D veya  $G'$  denen üç pik bulunmaktadıdır. D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir.  $G'$  bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir [163]. Grafit D bandında çok düşük bir şiddete sahip bir pik, G bandında ise çok şiddetli bir pik verir.  $2600\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $G'$  bandında ise keskin ve şiddetli bir pik verir. Bu da grafitin istifli ve çok tabakalı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Grafende ise grafitte kıyasla kusurların artması sebebi ile daha şiddetli bir D bandı bulunmaktadır.  $G'$  bandı ise daha az şiddetlidir çünkü istiflenme yani tabaka sayısı azalmıştır [164]. Şekil 5.3.'de verilen Raman spektrumu sonuçlarından kimyasal indirgenmiş grafen oksitin  $G'$  bandındaki pikin oldukça küçük olması, birkaç tabakalı grafen olduğunu kanıtlamaktadır.

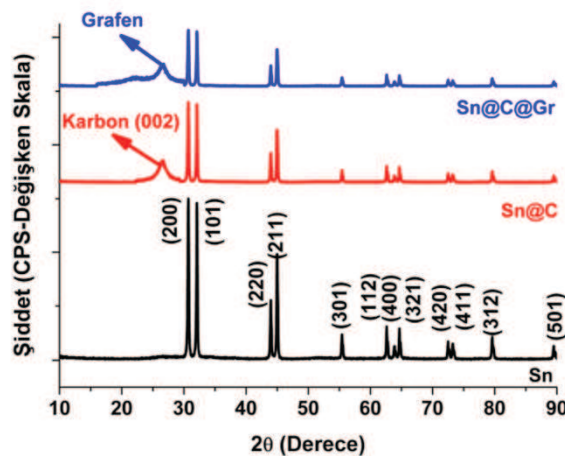


Şekil 5.3. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu.

## 5.2. Nano Kristalin Sn Anot Aktif Elektrotlarının Karakterizasyonu

Kimyasal indirgenme ve mikrodalga karbürizasyon sonrası sentezlenmiş saf Sn, yumurta sarısı-kabuk modelindeki Sn-C ve grafen takviyeli yumurta sarısı-kabuk modelindeki Sn-C anot aktif elektrotlarının XRD paternleri Şekil 5.4.'de

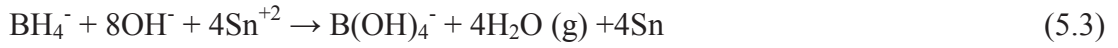
görülmektedir. Şekil 5.4.'den de görülebileceği gibi XRD paternleri, kafes sabitleri  $a = 0.5831$  nm ve  $c = 0.3182$  nm olan Sn'ye (boşluk grubu I41/ ve (141)) tetragonal fazına (JCPDS 04-0673) açıkça endekslenmektedir. Bunu yanı sıra, elde edilmiş pik yoğunlukları da Jiang ve ark. tarafından rapolanmış çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir [165]. Kimyasal indirgenme prosesinden ötürü belirgin oksidasyon veya saf olmayan herhangi bir empürüte pikleri de tespit edilmemiştir. Bununla birlikte kalay piklerinin yoğunlukları mikrodalga karbürizasyon işleminden sonra önemli ölçüde azaldığı ve karakteristik (002) pikinin elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç, karbürizasyon işlemi sonrasında Sn nanopartiküllerinin yüzeyleri üzerinde kristalimsi bir karbon formunun elde edildiğini işaret etmektedir. Ayrıca, yumurta sarısı-kabuk formunda elde edilmiş Sn/grafen elektrotlarından elde edilen XRD paterni ise grafene ait düzlemlere karşılık gelen,  $26.5^\circ$ 'de karakteristik bir pikin oluşumuna neden olmuştur. Elde edilen pik, d002'nin düzlemler arası aralığının indirgeme sonrasında  $0.769$  nm'ye genişlediğini de göstermektedir. Zhang ve ark.,  $26.5^\circ$ 'deki pikin, grafen oksitten sonra oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait olduğunu raporlamışlardır [166].



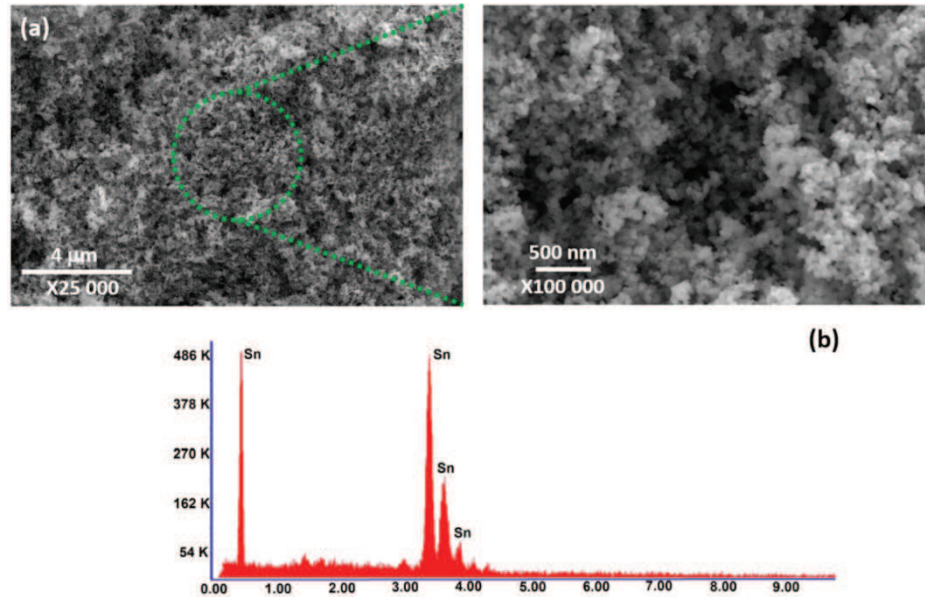
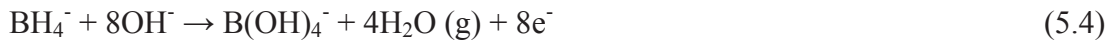
Şekil 5.4. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn, Sn@C ve Sn@C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri.

Şekil 5.5.(a) ise kimyasal indirgeme işleminden sonra elde edilen kalay nano partiküllerinin alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntülerini göstermektedir. Kimyasal indirgeme sonrası elde edilmiş nano partiküllerin eş-eksenli ve ortalama tane boyutlarının  $30-130$  nm arasında değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Elde edilmiş saf tozlara “Enerji Dağılımlı Spektroskopi” testi de

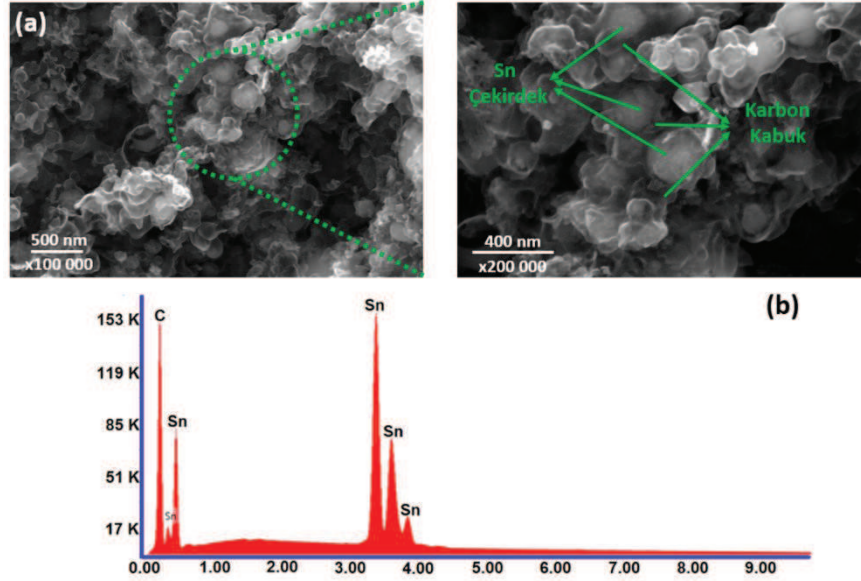
gerçekleştirilmiş ve kimyasal indirgeme sonrasında elde edilen tozların yüksek safiyetli olduğu görülmüştür. Kalay nano partiküllerinin eş eksenli yapısı kimyasal indirgeme sürecinde meydana gelen çekirdeklenme periyotları boyunca meydana gelen çok basamaklı çekirdeklenme olayları ile açıklanabilir. Kalay (II) klorür öncülleri kullanılarak elde edilen kalay nano parçacıklarının indirgenme basamakları ise aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar yoluyla açıklanabilir [167];



5.3'de verilen reaksiyon ise aşağıdaki gibi 2 basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilebilir;



Şekil 5.5. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.



Şekil 5.6. Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

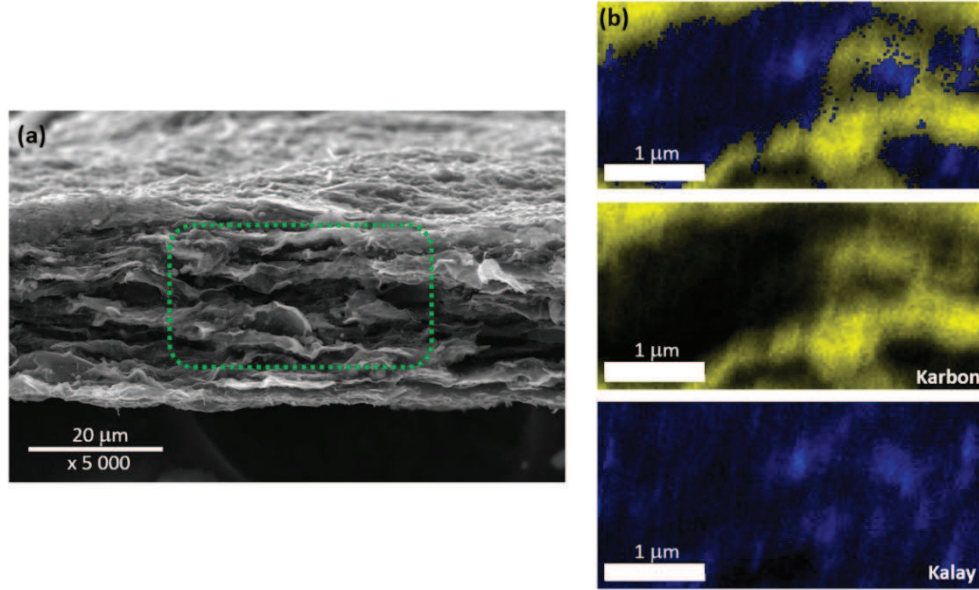
Mikrodalga hidrotermal sentezi sonrası HF ile dağlanmış olan Yumurta sarısı-kabuk formundaki kompozit anot elektrotlarının FESEM görüntüleri ve EDS spektroskopisi görüntüleri Şekil 5.6.'da gösterilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere mikrodalga sentez sonrası ~ 160 nm'lik bir çapa sahip küresel yapılar oluşmuş ve Sn nano partiküllerinin ise yoğun olarak aglomere olduğu görülmektedir. Karbon kaplı boşluk yapısı da Şekil 5.6. (a)'da açıkça görülmektedir. İnce bir karbon tabakası içerisine hapsedilmiş Sn nano partiküllerinin LIB'lerde elektrokimyasal prosesler sırasında meydana gelen hacimsel genişlemelerden kaynaklanan mekanik gerilmeleri önemli ölçüde azalttığı ve bir tampon olarak görev yaptığı Hsu [168] ve Yang ve ark. [169] tarafından da raporlanmıştır. Hsu ve Yang tarafından raporlanmış diğer önemli bir husus ise ince bir karbon kabuktan oluşan benzersiz ağ yapısının anot elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliğini geliştirmesinin yanı sıra elektrot malzemesinin mekanik, direngenlik ve dayanım özelliklerini de önemli ölçüde geliştirdiği raporlanmıştır [168, 169]. Ancak, Şekil 5.6. (a)'nın yüksek büyütmeli FESEM görüntüsünden elde edilen diğer bir sonuç ise mikrodalga hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında Sn nano partiküllerinin önemli ölçüde aglomere olduğudur. Kimyasal indirgenme işlemi sonrası elde edilmiş homojen elektrot yapısı karbürizasyon sonrasında önemli ölçüde zarar görmüştür. Şekil 5.6. (b)'den de anlaşılacağı üzere HF ile dağlama sonrası kurban  $\text{SiO}_2$  yapısının elektrot



malzemesinden tamamen uzaklaştırıldığı görülmektedir. Böylelikle yüksek safiyetli Sn esaslı “Yumurta Sarısı/Kabuk” modelindeki anot aktif elektrot malzemeleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

“Yumurta Sarısı/Kabuk” modelinde sentezlenmiş olan anot elektrotları vakum filtrasyon yöntemi ile Hummers Yöntemi ile sentezlenmiş olan çok tabakalı grafen levhaları arasına dekore edilmiş ve FESEM kesit ve EDS noktasal haritalama görüntüleri Şekil 5.7.’de verilmiştir. Şekil 5.7. (a)’dan da görülebileceği gibi, grafen nano levhalarının düzensiz kıvrımlı ve dalgalı bir şekle sahip olduğu görülmektedir ve grafenin katmanları arasında küçük aktif Yumurta Sarısı-kabuk formunda kalay nano partiküller görülmektedir. Şekil 5.7.(a) aynı zamanda, elde edilen serbest elektrotun, yapı içindeki Van der Waals kuvvetleri ve levha içerisinde mekanik olarak kararlı ve yapısal olarak kendiliğinden kararlı olarak durduğunu teyit etmektedir. Nano Sn partiküllerin yapı boyunca homojen olarak dağılımını teyit etmek için, enerji dağılımlı bir X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi de yapılmıştır ve Şekil 5.7. (b)’de sunulmuştur. EDS analizi ayrıca yumurta kabuğu kalay parçacıklarının homojen olarak dağıtıldığını doğrulamıştır. Literatür raporları, grafen nano tabakalarının düzensiz şekli ve ebatları nedeniyle bireysel nano tabakalar arasında önemli boşluklar bulunduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, levhalar arasına dekore edilmiş Yumurta sarısı-kabuk kalay nano parçacıkları, grafen nano yapraklarının aglomere olmasını veya tekrar birleşmelerini önlemek için bir araç olarak görev yapmaktadır.



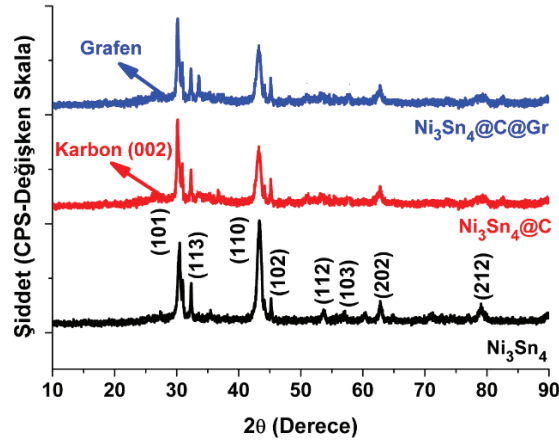


Şekil 5.7. Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Sn esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

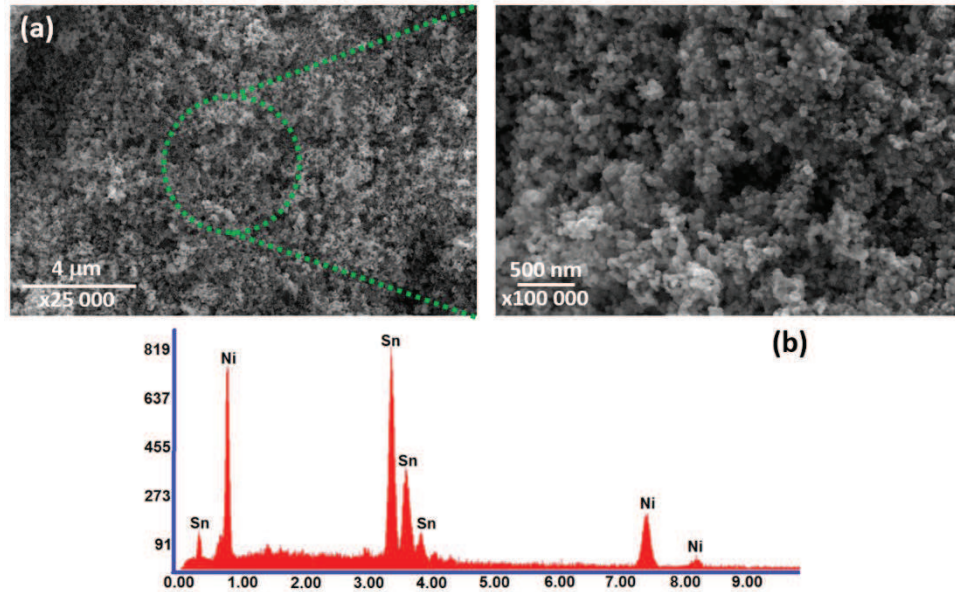
### 5.3. Nano Kristalin $Ni_3Sn_4$ İntermetalik Anot Aktif Elektrotlarının Karakterizasyonu

Üretilen  $Ni_3Sn_4$ , Yumurta sarısı-kabuk  $Ni_3Sn_4$  ve Yumurta sarısı-kabuk  $Ni_3Sn_4$  serbest grafen nano yapıları anot elektrotlarının faz kompozisyonu Şekil 5.8.'de XRD analizleri ile sunulmuştur. Şekil 5.8.'de de görülebileceği üzere, kimyasal indirgeme yöntemi ile yüksek saflıkta intermetalik  $Ni_3Sn_4$  intermetalik bileşiği elde edilmiştir.

Kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilmiş keskin pikler, numunenin intermetalik  $Ni_3Sn_4$  ile eşleştirilebileceğini göstermektedir (JCPDS Kart No: 65-4553). Elde edilen keskin pikler ayrıca numunenin iyi bir kristal yapısına sahip olduğunu da göstermektedir. XRD paterninden elde edilen en şiddetli pik  $Ni_3Sn_4$  intermetalik bileşiğinin karakteristik piki olan (101) düzlemi şeklinde kolaylıkla ayırt edilebilir. Bununla birlikte, sentezlenen  $Ni_3Sn_4$  pik şiddetlerinin yoğunlukları mikrodalga hidrotermal karbürizasyon ve vakum filtrasyon yöntemleri sonrasında grafen takviyesiyle ciddi oranda azalma göstermiştir.  $26^\circ$  derecede elde edilen geniş ancak zayıf pik ise hem karbon tabakası hem de grafenin varlığına atfedilmektedir.



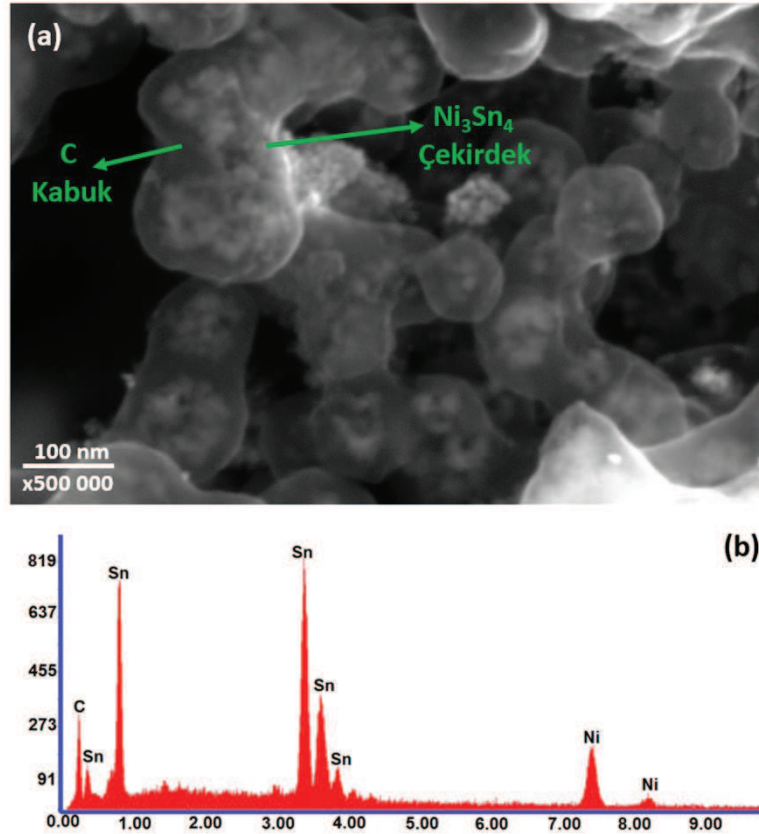
Şekil 5.8. Kimyasal olarak indirgenmiş saf  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$  ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}@\text{Grafen}$  nano partiküllerinin XRD paternleri.



Şekil 5.9. Kimyasal olarak indirgenmiş saf  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

Şekil 5.9.(a) ve (b) sırasıyla sentezlenen  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nano partiküllerinin FESEM görüntülerini ve EDS analizi sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.9.(a) elde edilmiş nano partiküllerin tane boyutunu ve dağılımını farklı büyütmelelerde göstermektedir.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nano partiküllerinin sentezlenmesinde kullanılan “Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat (TSSH)” yüzey aktif malzemesinin elde edilen partiküllerin hem tane boyutu ve hem de morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu görülmektedir. Sentez işleminde TSSH’in kullanılması, Şekil 5.9.(a)’dan da anlaşılacağı üzere dar bir boyut dağılımına sahip olan nano boyutlu küresel partiküllerin elde edilmesini

sağlamıştır. Şekil 5.9.(a)'dan elde edilecek diğer önemli bir sonuç ise sentez sonrası yaklaşık 30-130 nm arasında değişen eş-eksenli tanelerin elde edilmesidir. Şekil 5.9.(b)'de ise elde edilmiş elektrot malzemelere uygulanmış EDS sonuçları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kimyasal indirgeme yöntemi sonrasında elde edilmiş partiküllerin yalnızca Ni ve Sn'dan oluştuğu görülmektedir.

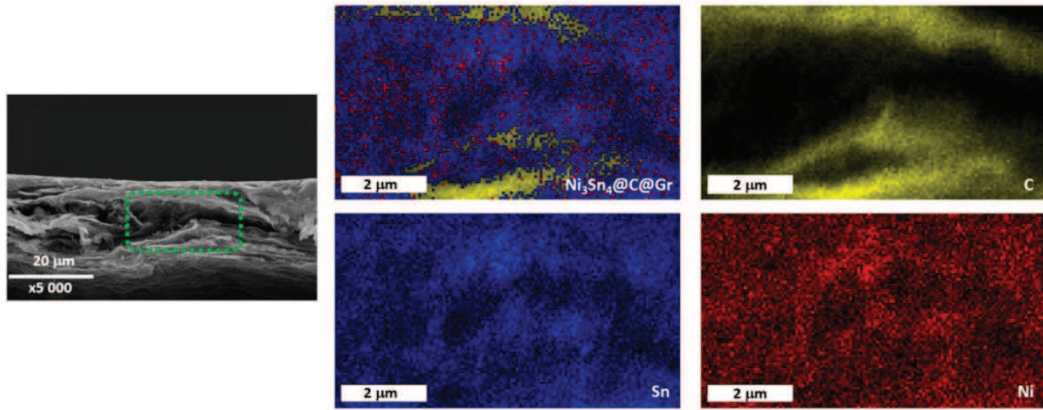


Şekil 5.10. Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

Mikrodalga hidrotermal karbürizasyon yöntemi ile hazırlanan Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>-C kompozit tozlarının morfolojilerinin görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 5.10.'da gösterilmektedir. Şekil 5.10.(a)'da gösterilen mikrodalga hidrotermal karbürizasyon yöntemi hazırlanan tozların FESEM görüntüleri Yumurta Sarısı-kabuk yapısını açıkça ortaya koymaktadır. FESEM görüntüsündeki beyaz bölgeler yoğun çekirdek kısmı, karbon bir kabuk içerisine hapsedilmiştir. Elde edilmiş numunelerin EDS analizi sonucu ise Şekil 5.10.(b)'de gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere

kimyasal indirgeme ve mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon sonrasında yüksek safiyetli ürünler elde edilmiştir.

Vakum filtrasyon sonrası serbest halde elde edilmiş anot elektrotlarının kesit görüntüsü ve EDS analizleri Şekil 5.11.'de verilmiştir. Şekil 5.11.(a)'dan da görülebileceği gibi serbest elektrotun kırılma noktaları boyunca katmanlı bir yapı sergilediği görülmektedir. Grafenin hem kırışıklıkları hem de katlanmaları ve nano boyuttaki  $Ni_3Sn_4$ 'nin yapı içerisinde homojen bir şekilde disperse olduğu açıkça görülmektedir. Kırışıklıkların ve kıvrımların varlığı, grafen tabakalarının karakteristik özelliğidir.  $Ni_3Sn_4$  nano partikülleri Şekil 5.11.(b)'den de grafen levhalar arasında homojen olarak dağılmıştır.  $Ni_3Sn_4$  nano partikülleri grafen tabakalarının katmanlarına iyi gömülmüş ve boşluk boşluklarının cepleri açıkça görülebilmektedir. Elektrokimyasal prosesler boyunca  $Li^+$  ekleme/çıkarma işlemi sırasında  $Ni_3Sn_4$  nano partiküllerinin hacim genişlemesini ve daralmasını önlemek için bir tampon görevi görebileceğini göstermektedir.  $Ni_3Sn_4$  nano partiküllerinin, fizik absorpsiyon, elektrostatik bağlama veya yük transfer etkileşimleri vasıtasıyla grafen levhaları ile fiziksel bir etkileşime girmektedir. Yüksek yüzey alanlı grafen levhaları, elektron transferini teşvik edebilecek daha iyi iletken bir ağ oluşturmak için yardımcı olmaktadır. Yüksek mekanik esnekliğe sahip grafen levhalar,  $Ni_3Sn_4$  nano partiküllerinin aglomere olmasını önlemek için bir bariyer olarak davranmaktadır. Tabakalı esnek grafen yapısı içerisinde dağılmış olan  $Ni_3Sn_4$  nano partikülleri 3B olarak sentezlenmiş serbest elektrot yapısını elektrokimyasal prosesler boyunca da koruyarak, elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirebilir.

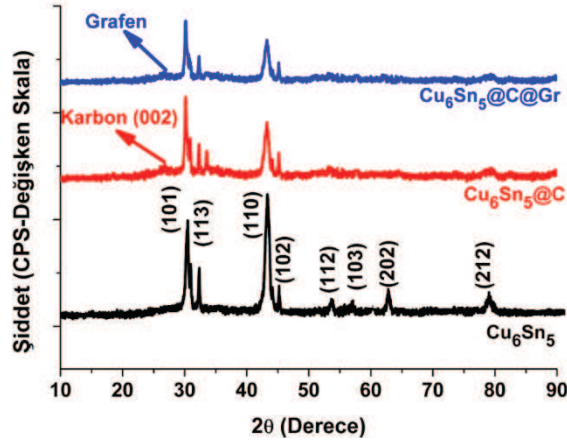


Şekil 5.11. Serbest elektrot formunda sentezlenmiş  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

#### 5.4. Nano Kristalin $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ İntermetalik Anot Aktif Elektrotlarının Karakterizasyonu

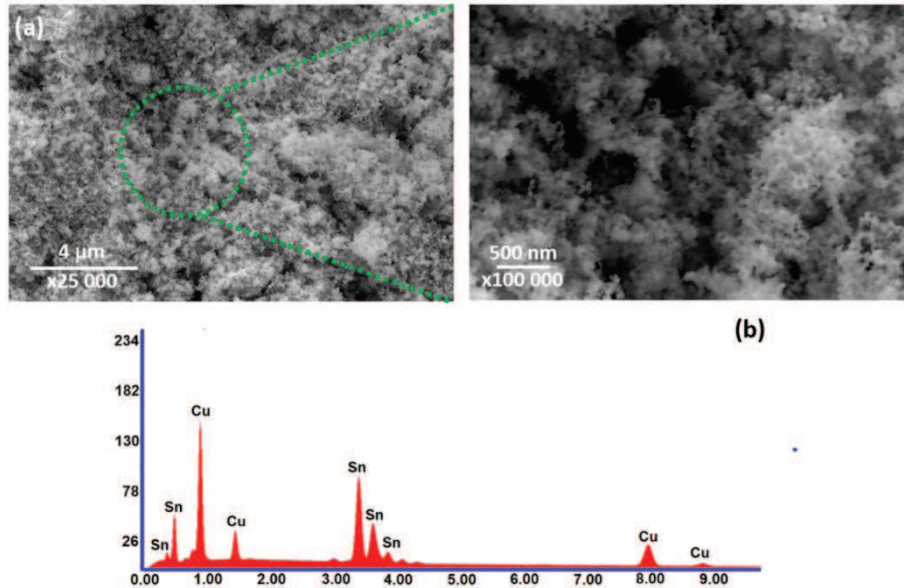
Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş olan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$  ve grafen esaslı  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$  intermetalik anot aktif elektrotlarının XRD paternleri Şekil 5.12.'deki gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilen tüm pikler saf  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik bileşiğine aittir (JCPDS Kart No: 45-1488) ve kimyasal indirgeme veya mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında oluşmuş herhangi bir empürite fazına rastlanmamıştır. Bununla birlikte,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik bileşiğine ait piklerin şiddetleri, mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında önemli ölçüde azalmaktadır. Karbürizasyon sonrasında karbonun karakteristik (002) düzlemi elde edilmiştir.  $26.5^\circ$ 'de karakteristik pik grafene ait düzlemlere karşılık gelmektedir ve  $d_{002}$ 'nin düzlemler arası mesafenin indirgenme sonrasında  $0.769 \text{ nm}$ 'ye kadar genişlediğini göstermektedir.



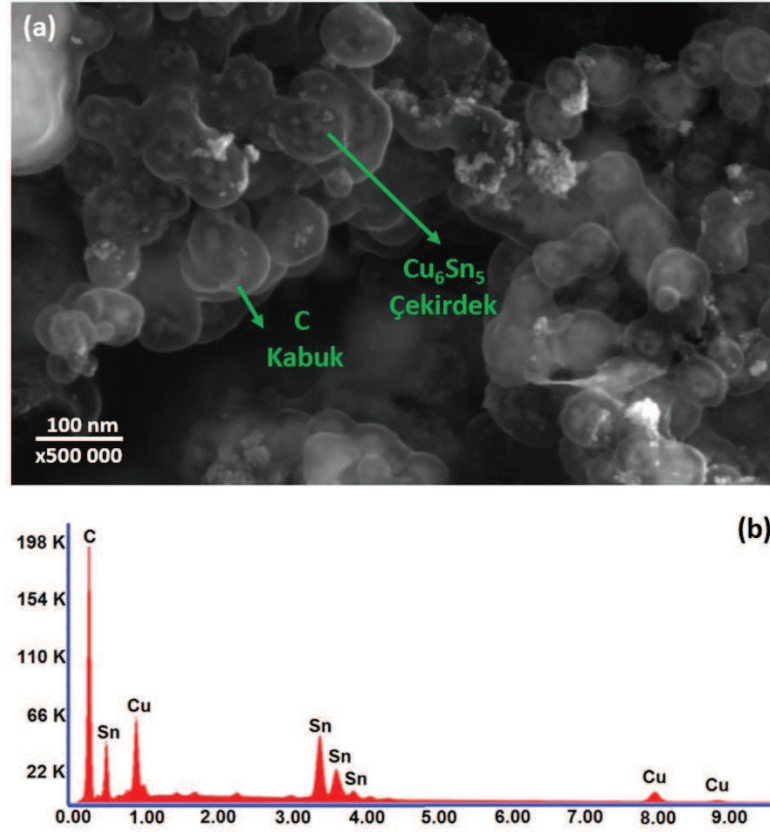


Şekil 5.12. Kimyasal olarak indirgenmiş saf  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}@\text{Grafen}$  nano partiküllerinin XRD paternleri.

Partikül boyutu ve yüzey morfolojisinin  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  anot aktif elektrotlarının çevrimsel performansı için önemli faktörler olması itibarıyla kimyasal indirgeme ile sentezlenmiş elektrot malzemeleri FESEM ile analiz edilmiştir. Şekil 5.13.'de, kimyasal indirgeme ile sentezlenmiş  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  anot aktif elektrotlarının yüzey morfolojileri görülmektedir. Sentezlenmiş partiküllerin morfolojileri incelendiğinde eş eksenli ve dar boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir.



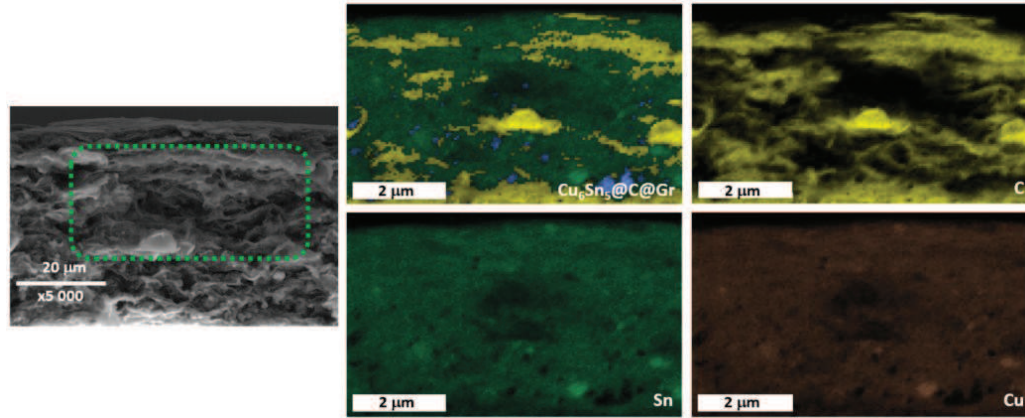
Şekil 5.13. Kimyasal olarak indirgenmiş saf  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.



Şekil 5.14. Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

Tez çalışmamız kapsamında  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partiküllerinin yüzeyleri öncelikle  $\text{SiO}_2$  kurban tabakası ile kaplanmış ve kurban tabaka kaplı nano partiküllerin yüzeyleri ise mikrodalga hidrotermal yöntemi ile karbürize edilmiştir. İşlemin hemen sonrasında  $\text{SiO}_2$  kurban halindeki kurban tabakanın hidroflorik olarak seçici olarak çözündürülmesi amacıyla HF ile muamele edilerek “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde anot aktif elektrotları sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan numunelerin FESEM görüntüsü ve EDS analizi ise Şekil 5.14.’de verilmiştir. Yumurta Sarısı-Kabuk” modeli yapısının, LIB alışımlı anotlar için birkaç avantajı vardır. İlk olarak, karbon kabuğu kendi kendini destekleyen bir çerçevedir ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partikülleri ile karbon kabuğu arasındaki iyi kontrol edilen boşluk alanı,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partiküllerinin karbonu kırmadan  $\text{Li}^+$  ile alışımlanmasını sağlar. Bu da, karbon kabuğunun statik yüzeyinde dengeli bir SEI’nin büyümesine izin verir ve SEI’nin sürekli kopması ve yeniden oluşmasını önler. İkincisi, karbon kabuğu düzgün ve çoğunlukla elektrolitin kabuk içinde  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partiküllerinin yüzeyine ulaşmasını

sağlar. Başlangıçta karbon kabuğunda bazı küçük kusurlar veya ince delikleri olsa bile, karbon kabuğu üzerinde oluşturulan SEI delikleri tıkayacak ve kabuk içinde elektrolit ile çevrim boyunca izole edecektir. Üçüncü ve son olarak ise, karbon kabuğun hem elektronik hem de iyonik olarak iletken olması iyi bir çevrim kinetiğinin oluşmasını sağlayacaktır.



Şekil 5.15. Serbest elektrot formunda sentezlenmiş  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C/}$  grafen serbest elektrot yapısının kapsamlı bir analizi ayrıca enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.15.'de sunulmaktadır. Elemental haritalama analizi ayrıca, hibrit yapının homojen olarak dağılmış grafen ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$  nano partiküllerinden oluşturulduğunu göstermektedir. EDS analizi ayrıca,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$  nano partikülleri yapının her yerinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir ve elektroliti erişilebilirliğini artıracak düzlem dışı gözenekli sandviç yapısına sahip olduğunu göstermektedir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$  nano partiküllerinin ve grafen nano levhalarının iyi bağlantısı, elektrokimyasal reaksiyonda elektron taşınımı için uygundur. Sonuç olarak, FESEM analizinin sonuçları, grafen nano levhalarının iletken bir yapı oluşturduğunu ve bu da elektrokimyasal özellikleri arttırdığını doğrulamaktadır.

### 5.5. Elektrokimyasal Sonuçlar

Grafen takviyeli saf Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  serbest anot elektrotlarının reaksiyon mekanizmalarının detaylı bir şekilde araştırılabilmesi amacıyla çevrimsel voltametre

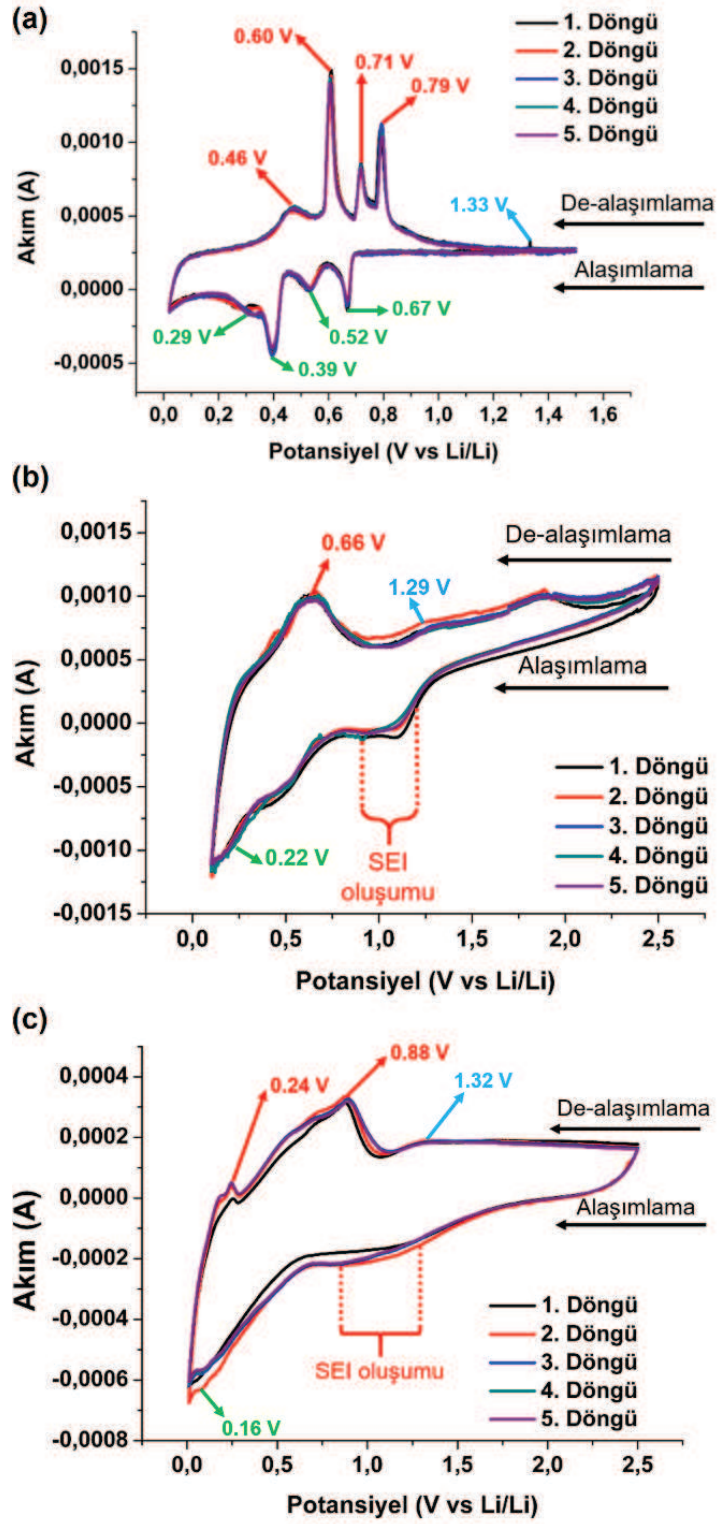


testleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.16.'da sunulmuştur. Şekil 5.16.(a)'da Sn@C@Grafen serbest elektrotlarının 0.02 V ile 1.5 V potansiyel aralığında 0.5 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında analiz edilmiş anot elektrotlarının 5 döngü boyunca elde edilmiş çevrimsel voltametre testleri görülmektedir. Şekil 5.16.(a)'dan da görülebileceği üzere grafen destekli “Yumurta Sarısı-Kabuk” formundaki anot elektrotlarının 4 çift katodik ve anodik pike sahip olduğu görülmektedir. Li / Li<sup>+</sup>ya karşılık gelen ve katodik taramada yaklaşık olarak 0.67 V, 0.52 V, 0.39 V ve 0.29 V seviyelerinde elde edilmiş olan piklerin negatifleri anodik taramada 0.79 V, 0.71 V, 0.60 V ve 0.46 V seviyelerinde elde edilmişlerdir. Bu pikler sırasıyla Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, LiSn, Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> ve Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> arasındaki faz geçişlerinden kaynaklanmaktadır [170]. 1,33 V'da elde edilmiş zayıf pik ise indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir. Şekil 5.16.(b)'de ise Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@Grafen serbest çevrimsel voltametre testleri görülmektedir. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> anot elektroda sahip bir LIB hücresindeki elektrokimyasal prosesinin, Ni'in yapıdan ayrılmasıyla Li<sub>4,4</sub>Sn alaşımının oluşumunu içeren bir birinci katodik adım ile ilerlediği varsayılmaktadır;



Bu “aktivasyon işlemi” daha sonra tersinir olan anodik ve katodik elektrot prosesi ile devam eder;

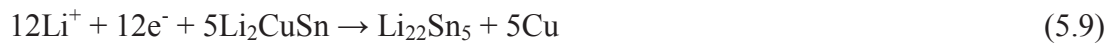




Şekil 5.16. (a) Sn@C@Grafen, (b) Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@Grafen ve (c) Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C@Grafen serbest anot elektrotlarının çevrimsel voltametre analizleri.

Reaksiyon 5.6 ve 5.7’de verilen mekanizma uyarınca, ilk katodik taramada,  $\text{Li}^+$  kıyasla yaklaşık 0,66 V’da bir pik elde edilmektedir. Elde edilmiş pik Reaksiyon 5.7’ye bağlı olarak de-alaşımlama prosesini ifade ederken 1,29 V’da elde edilmiş pik ise indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir. Çevrimsel voltametri testi ile 0,22 V’da elde edilmiş ilk katodik pik Reaksiyon 5,6’ya bağlı olarak gerçekleşen reaksiyona karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1,18 V’da elde edilmiş ve ilk döngü sonrasında etkinliği önemli derecede azalmış pik ise elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakasını ifade etmektedir. Elektrot yüzeyinde oluşan söz konusu pasivizasyon tabakası elektrolitin bozunması ve Reaksiyon 5.6’ya bağlı olarak gerçekleştiği ifade edilebilir. Çevrimsel voltametre testlerinden elde edilen diğer önemli bir sonuç ise elde edilen eğrilerin tekrarlanabilir olması ve dolayısıyla sentezlenmiş elektrotların önemli ölçüde tersinir karakterde olduğunu ifade etmektedir [171].

Şekil 5.16.(c), potansiyel tarama hızı  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  olan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}@\text{Grafen}$  anot elektrotlarının ilk beş çevrimindeki çevrimsel voltametre eğrilerini göstermektedir. Katodik tarama incelendiğinde 1,12 V civarında elde edilmiş pik, elektrolitin ayrışması ve elektrot yüzeyinde SEI filminin oluşumuna karşılık gelmektedir. 0,16 V’luk potansiyel civarında gözlemlenen katodik akımdaki artış ise  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  elektrotundan  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  ve  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  alaşımlarını oluşturduğu potansiyel noktasıdır. Söz konusu alaşımların oluşması Reaksiyon 5.8 ve 5.9 yoluyla açıklanabilir;



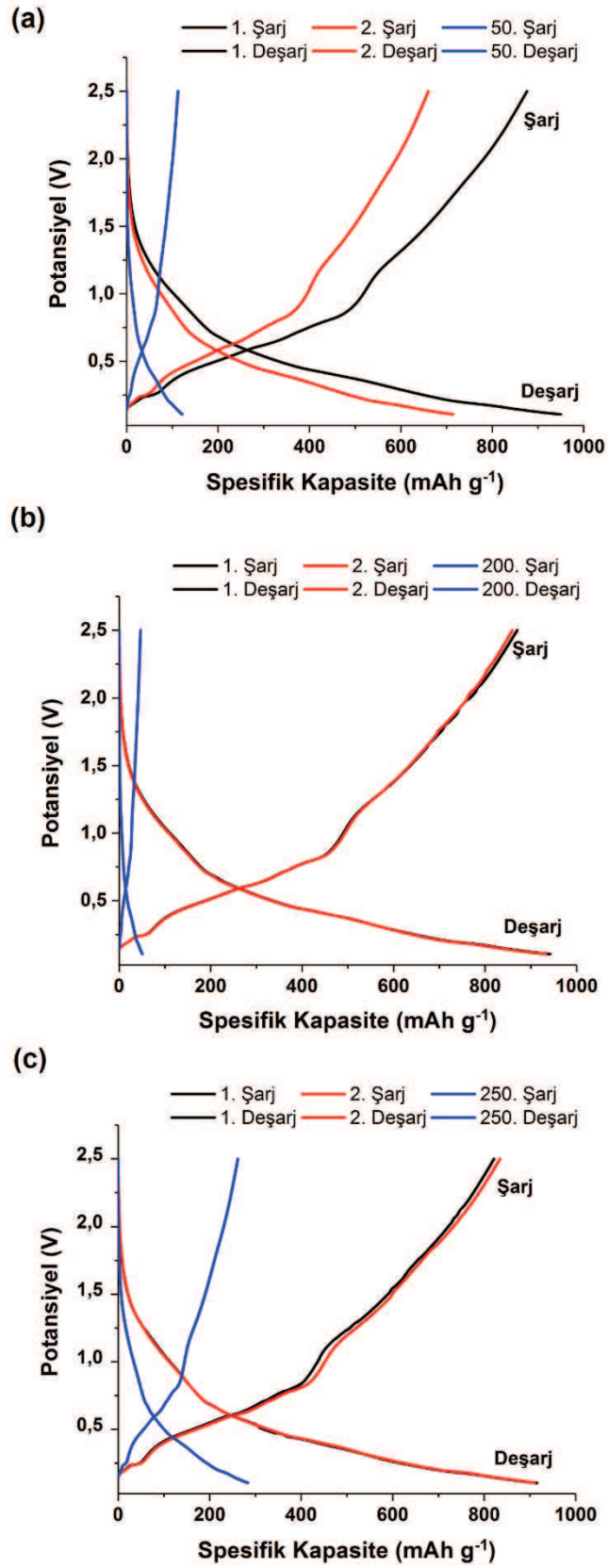
Anodik taramada ise 0.24 V, 0.88 V ve 1.32 V civarlarında 3 adet pik elde edilmiştir. 1.32 V civarındaki zayıf pikin indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir. 0.24 V ve 0.88 V civarlarında elde edilmiş piklerin ise sırasıyla  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  ( $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5 \rightarrow \text{Li}_2\text{CuSn}$ ) ve  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  ( $\text{Li}_2\text{CuSn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) alaşımların de-alaşımlama reaksiyonlarını Reaksiyon 5.10 yoluyla ifade etmektedir;



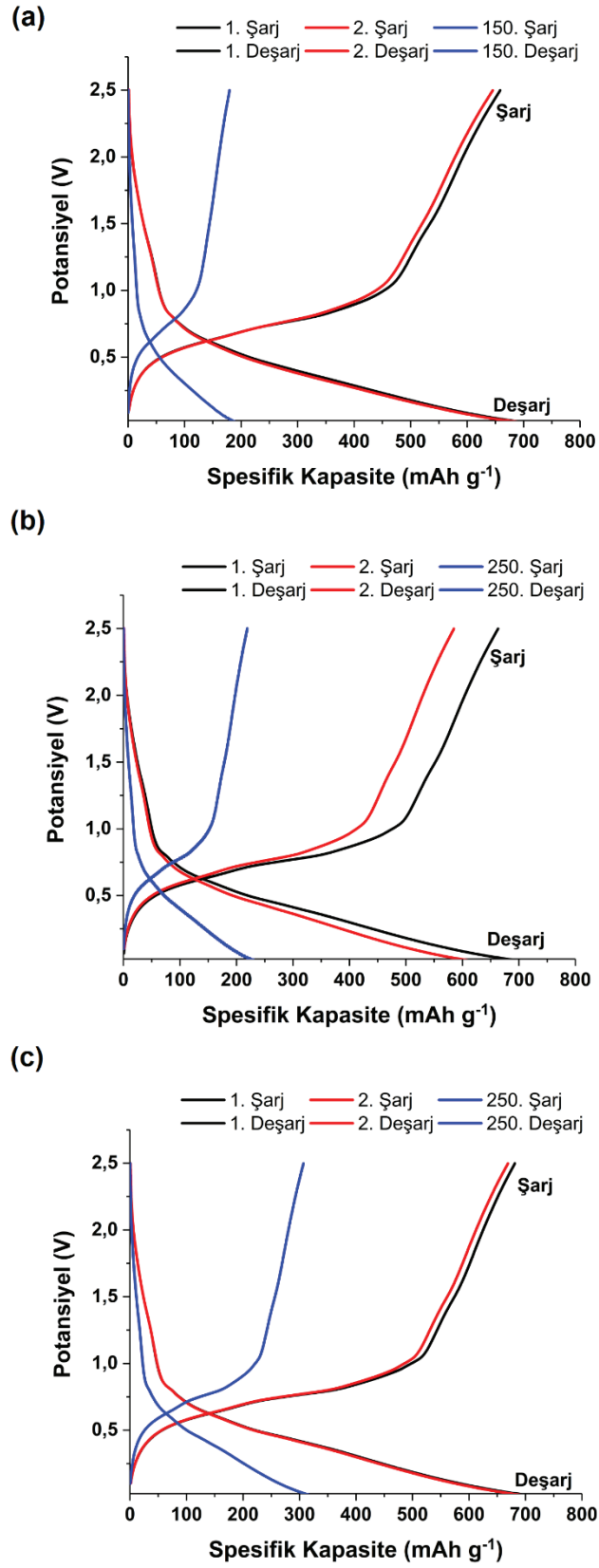
5 döngü sonunda elde edilmiş eğrilerin birbirlerine yüksek oranda benzer olması elde edilmiş elektrotlarda Sn ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  yapılarının sürekli olarak birbirleri ile reaksiyona girdiklerini göstermektedir [172].

Şekil 5.17., Şekil 5.18. ve Şekil 5.19. sırasıyla Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda ve 0,02-2,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Elde edilmiş galvanostatik eğriler incelendiğinde çevrimsel voltametre testlerinden elde edilmiş olan eğrilerle uyumlu olarak analizlerin gerçekleştiği görülmektedir. Bunun yanı sıra elde edilmiş eğrilerin literatür ile oldukça benzer şekilde elde edildiği görülebilmektedir [173, 174]. Şekil 5.17.'de verilmiş olan ve Sn esaslı anot elektrotlarına ait olan şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde 0,8 V ile 0,4 V aralığında 4 adet platonun oluştuğu çevrimsel voltametre testleri ile uyumlu olacak şekilde gözlemlenmektedir. Benzeri durum  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  esaslı anot elektrotlarında da açık bir şekilde Şekil 5.18.'de de gözlemlenmektedir. 0,66 V ve 0,22 V aralığında şarj vedeşarj eğrilerinde elde edilmiş platolar belirgin bir şekilde görülebilir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı anot elektrotlarının da ise benzeri durum 0,88 V ile 0,16 V aralığında görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı anot elektrotlarının 1. döngü sonunda spesifik olarak  $950,1 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $712,2 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $940,52 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 63, % 72 ve % 82'lik bir Kulombik verimlilik değerleri elde edilmiştir. "Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde sentezlenmiş Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı anot elektrotlarının ise 1. döngü sonunda spesifik olarak  $942,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $714,2 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $958 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 72, % 79 ve % 86'lık bir Kulombik verimlilik değerleri elde edildiği görülmektedir. Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı anot elektrotlarının yüzeylerinin karbon ile kaplanması gerek spesifik kapasite gerekse Kulombik verimlilik değerlerinde önemli artışların olmasını sağlamıştır. Grafen destekli "Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde sentezlenmiş Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  esaslı anot elektrotlarının ise 1. döngü sonunda spesifik olarak  $914,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $718,2 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $980,2 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 77, % 81 ve % 88'lık bir Kulombik verimlilik değerleri elde

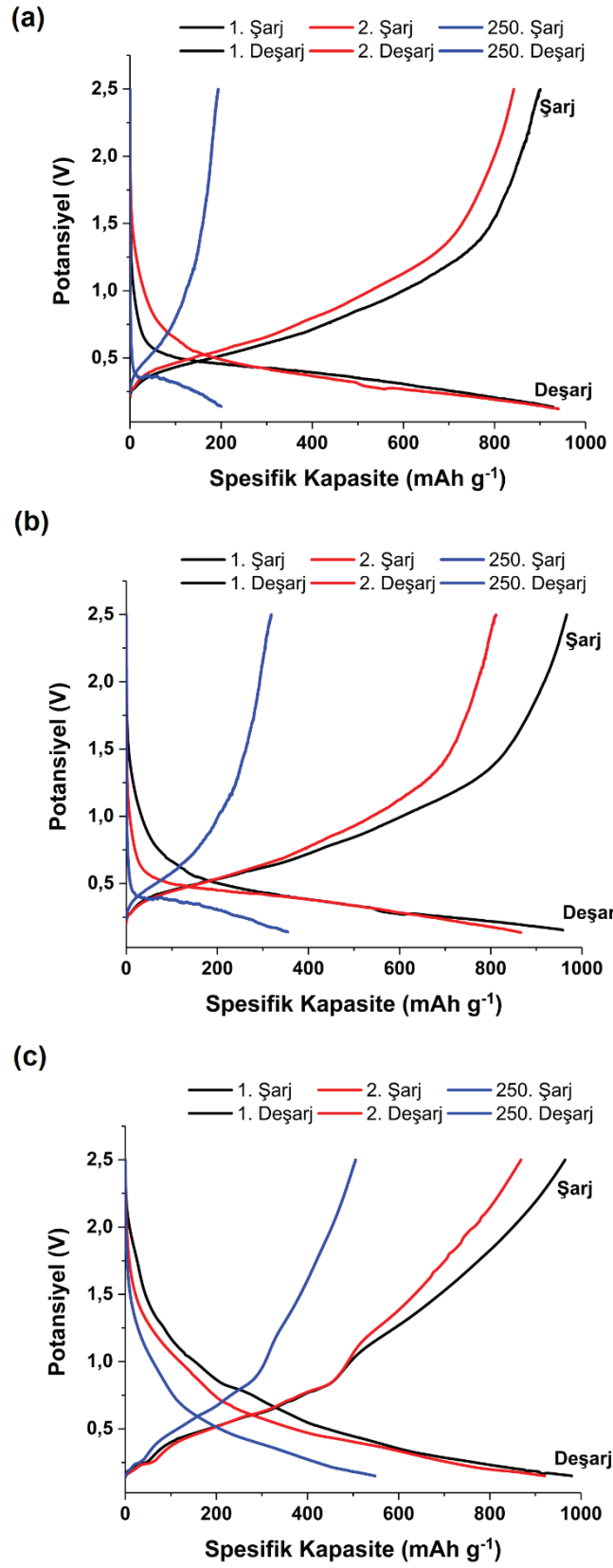
edilmiştir. Grafen takviyeli sentezlenmiş anot elektrotlarından elde edilmiş yüksek spesifik deşarj kapasite değerleri, elektrot malzemelerinin geniş yüzey alanı ve grafen sayesinde geliştirilmiş elektronik iletkenleri ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra anot elektrotlarının yüzeylerinin karbon ile kaplanması elektron transferini geliştirmenin yanı sıra elektrolitte bulunan iyonlarında başarılı bir şekilde taşınması ile de açıklanabilir. Anot elektrotlarının yüzeyinde bulunan karbon tabakası kalay ve kalay esaslı intermetalik bileşiklerin yüzeylerinin elektrolit ile reaksiyon sonrası oluşan SEI tabakasının da azalmasına neden olmaktadır. Takviyesiz anot elektrotlarının spesifik deşarj kapasiteleri ise incelendiğinde ise saf Sn'nin 50 döngü sonunda,  $Ni_3Sn_4$ 'ün 150 döngü sonunda kapasitesinin tamamen tükendiği ve  $Cu_6Sn_5$  esaslı anot elektrotlarının ise  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir kapasite değerine sahip olduğu görülmektedir. Takviyesiz Sn,  $Ni_3Sn_4$  ve  $Cu_6Sn_5$  esaslı anot elektrotlarının çevrim performansları hacimsel genleşmeye bağlı olarak alaşımlama ve dealaşımlama prosesleri boyunca önemli ölçüde etkilenmiştir. Elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri tolere edememesi durumunda partiküller pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülerek polarizasyonun ortaya çıkmasına neden olmuştur.



Şekil 5.17. (a) Takviyesiz Sn, (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Sn@C ve (c) Grafen takviyeli Sn@C@Grafen anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 5.18. (a) Takviyesiz Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C ve (c) Grafen takviyeli Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@Grafen anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.



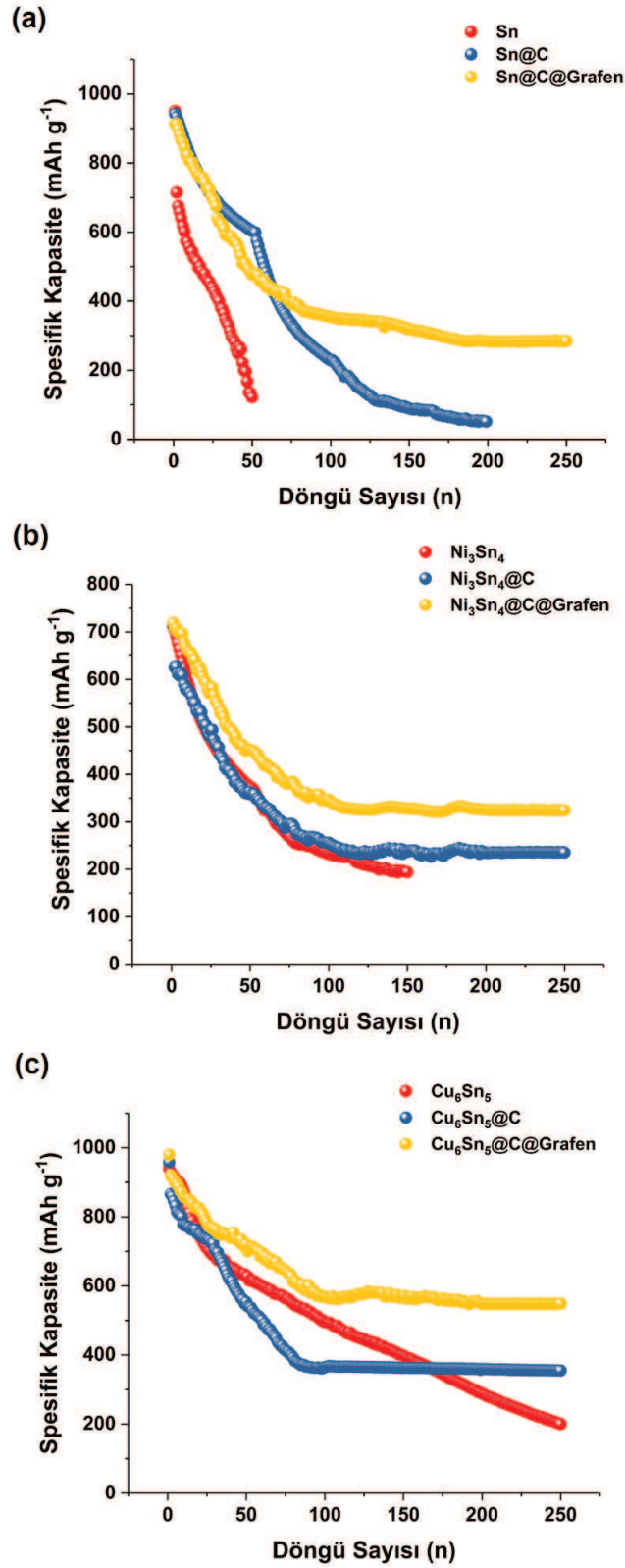
Şekil 5.19. (a) Takviyesiz Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C ve (c) Grafen takviyeli Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C@Grafen anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.



Tablo 5.1. ve Şekil 5.20.'de ise 1C akım yoğunluğunda test edilmiş Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının 250 döngü sonunda elde edilmiş deşarj kapasiteleri görülmektedir. Şekil 5.20. ve Tablo 5.1.'den de anlaşılacağı üzere grafen destekli “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde sentezlenmiş serbest elektrotların çok daha yüksek spesifik kapasite ve Kulombik verimlilik değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Toplam 250 döngü sonunda Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C@Grafen esaslı anot elektrotlarından 250 döngü sonunda 548,5 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir spesifik kapasite ve % 99,65'lik bir Kulombik verimlilik değeri elde edilmiştir. Elde edilen mükemmel çevrimsel kararlılık ve yüksek kapasite, kaplanmış karbon ve grafenin sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nano partiküllerinin hacim genişlemesini ve elektrokimyasal prosesler sonrasında meydana gelebilecek tozlaşmayı engellemektedir. Böylelikle parçalanmadan kalan elektrot partikülleri elektronların ve iyonların tüm çevrimler boyunca rahatlıkla hareketlerine devam etmelerini sağlamaktadırlar. Bunun yanı sıra, grafen destekli serbest elektrotların elektriksel iletkenlikleri ve yüzey alanları da önemli ölçüde geliştirilmiştir. Söz konusu numunelerde elektrokimyasal çevrimler boyunca elektron ve iyon akışlarının daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, yumurta sarısı/kabuk modelindeki serbest anot elektrotlarının grafen ile takviye edilmesi sonrasında elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri ciddi oranda tolere edilmiş ve aktif partiküllerin pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülme oranı azaltılarak daha düşük polarizasyon değerlerinin ortaya çıkmasına neden olunmuştur. Bu sonuçlar, Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki serbest anot elektrotlarının mükemmel bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.

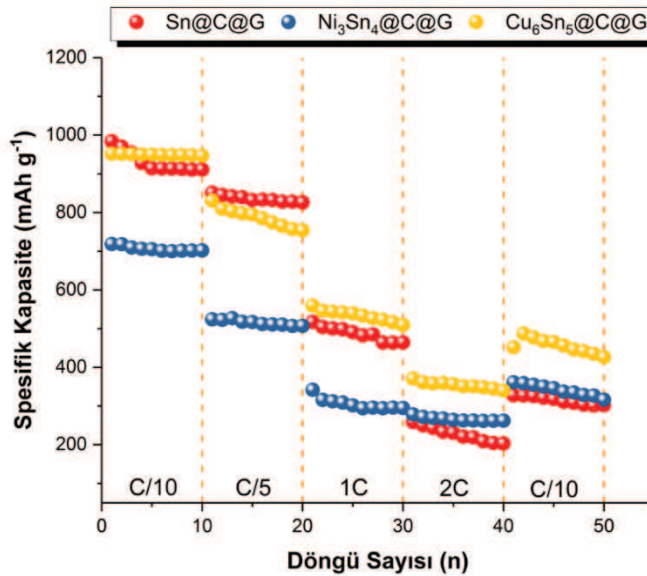
Tablo 5.1. Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının 1C şarj/deşarj şartları altında spesifikdeşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.

No	Anot Elektrotu	Deşarj Kapasitesi (mAh g <sup>-1</sup> )			250. Döngü Sonunda Kulombik Verimlilik (%)
		1. Döngü	2. Döngü	250. Döngü	
1.	Sn	950,1	714,4	-	-
2.	Sn@C	942,2	933,1	-	-
3.	Sn@C@G	914,1	911,8	284,6	95,79
4.	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	712,2	703,1	-	-
5.	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C	714,2	625,4	235,3	99,24
6.	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C@G	718,9	706,9	324,5	94,84
7.	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	940,5	928,7	199,9	99,23
8.	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> @C	958,6	866,7	354,8	99,15
9.	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> @C@G	980,2	920,7	548,5	99,65



Şekil 5.20. (a) Sn esaslı anot elektrotlarının (b) Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> esaslı anot elektrotlarının ve (c) Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.

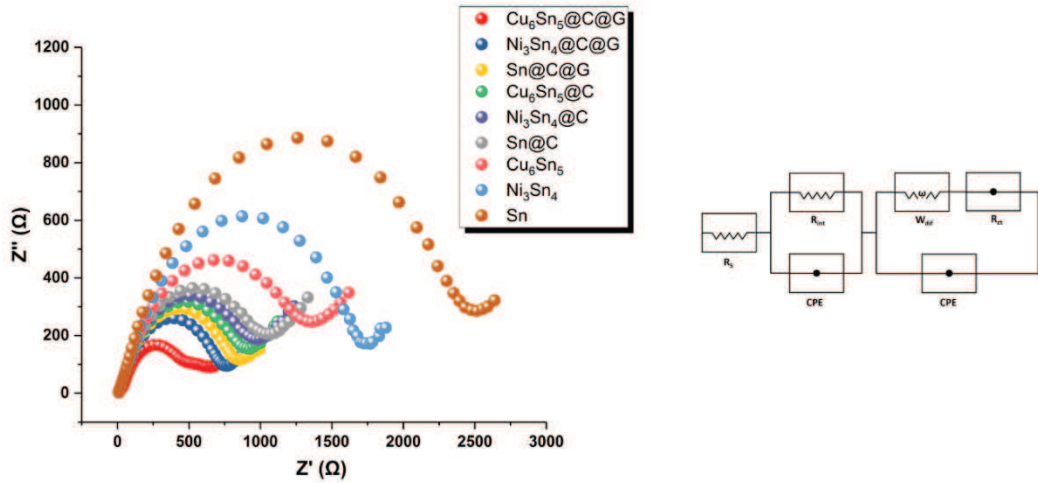
Grafen destekli Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının hız testleri 0,1 C, 0,2 C, 1 C, 2 C ve 5 C akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiş ve 40 döngü sonunda tekrardan 0,1 C akım yoğunluğunda teste devam edilerek Şekil 5.21.'de sunulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı üzere saf Sn ile hazırlanmış numunelerin artan akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasite değerlerinde önemli düşüşlerin ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak, intermetalik Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarından sentezlenmiş olan numunelerin ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak daha yüksek hız değerleri verdiği görülmektedir. 2C gibi yüksek bir akım yoğunluğunda bile Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının 40 döngü sonunda 340 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir kapasite değeri verebildiği görülmektedir. 40 döngü sonunda akım yoğunluğu 0,1 C'ye döndüğü ise spesifik kapasitenin 470 mAh g<sup>-1</sup>'e geri döndüğü görülmektedir. Yüksek akım yoğunluğundan düşük akım yoğunluğuna geri döndüğünde spesifik kapasitedeki artış sentezlenmiş elektrotların tersinir özelliklerinin de grafen takviyesi ile önemli ölçüde geliştirileceğini göstermektedir.



Şekil 5.21. Grafen destekli Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının hız testleri.

Grafen destekli Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri 5 çevrim sonrasında yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.22.'de verilmiştir. Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek – orta frekanstaki yarım

çember lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzey (SEI)' e hareket ve film direncini, düşük frekanstaki diğer bir yarım çember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarım çember hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarım çemberden sonra gözlenen düşük frekanstaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir. Elde edilen pillerde genel olarak, artan çevrim sayısı ile birlikte pilin şarj transfer direncinde artmalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni, anot elektrot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyon sonucu, katot yüzeyinde bir pasivasyon tabakasının oluşması ve bu tabakanın lityum iyonlarının katottan çıkarak anoda hareketini, aynı şekilde anottan gelen lityum iyonlarının da katot içerisine nüfus etmesini zorlaştırmasıdır. Amaç, oluşan bu şarj transfer direncini düşürmek ve dolayısıyla bataryanın kullanım ömrünü uzatabilmektir.



Şekil 5.22. Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , esaslı anot elektrotlarının EIS spektrumları ve (b) eşdeğer elektrot devresi.

Şekil 5.22.'de, kimyasal indirgeme sonrası elde edilmiş Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nano partiküllerinin, mikrodalga karbürizasyon ve sonrasında ise vakum filtrasyonu tekniği ile grafen levhaları arasına dekore edilmiş numunelerin empedans eğrileri görülmektedir. Elde edilmiş değerler ayrıca Şekil 5.22.(b)'de verilmiş olan eşdeğer elektrot devresine uyumlu hale getirilerek  $R_{ct}$  değerleri hesaplanmıştır. Sırasıyla, Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Sn}@C$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C$ ,  $\text{Sn}@C@G$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@G$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C@G$  numunelerinden 5 döngü sonunda elde edilmiş  $R_{ct}$  değerleri sırasıyla

2478  $\Omega$ , 1690  $\Omega$  , 1345  $\Omega$ , 1061  $\Omega$ , 974  $\Omega$ , 901  $\Omega$ , 835  $\Omega$ , 743  $\Omega$  ve 511  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}$  anot elektrotlarının grafen levhaları arasına dekore edilmesi, anot malzemesinin şarj transfer özelliklerinde önemli düşüşler meydana getirmektedir. Şarj direncinde elde edilen bu düşüş,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}@$ Grafen nanopartiküleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir. Aynı zamanda grafen elektrotun elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kimyasal indirgenme yöntemi ile sentezlenmiş olan Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nano partiküllerinin yüzeyleri mikrodalga karbürizasyon yöntemi ile “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde elde edilmiştir. Elde edilmiş anot aktif elektrotları sonrasında vakum filtrasyon yöntemi ile Hummers yöntemi ile elde edilmiş grafen tabakaları arasına vakum filtrasyon yöntemi ile dekore edilmiştir. Böylelikle elektrokimyasal çevrimler sonrasında Li<sup>+</sup> ile interkalasyon sonrasında Sn ve Sn esaslı anot elektrotlardan meydana gelen % 300'lük hacimsel genişlemenin önüne geçmenin yanı sıra elektrolitin dekompozisyonu sonrasında elektrot yüzeylerinde meydana gelebilecek SEI tabakasının da elektronik iletkenliği azaltmasının önüne geçilmesi hedeflenmiştir.

Sentez sonrası üretilen elektrot malzemelerin stokiyometrisi ve kristalinitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Yapılan analizlerde Sn tozlarının herhangi bir empürüte içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerinin kristalin bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür. Sentezlenmiş anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda 0 V ile 2,5 V potansiyel aralığında şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiş. Elde edilen sonuçlar grafen destekli Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C elektrodunun sırasıyla 1. ve 250. döngülerde 980,2 mAh g<sup>-1</sup> ve 548,5 mAh g<sup>-1</sup> kadar yüksek geri dönüşüm kapasitesi elde edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları mikrodalga destekli karbürizasyon yönteminin ve grafen takviyesinin pil performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

## 6.2. Öneriler

1. Saf Sn ve Sn esaslı intermetalik nano partiküllerin sentezinde sabit molaritede çözeltiler ve sabit miktarlarda yüzey aktif ürünler kullanılmıştır. Molarite miktarları ve yüzey aktif maddelerin miktarları değiştirilerek nano partiküllerin mikroyapı ve morfolojileri geliştirilebilir.
2. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi kullanılarak karbürize edilmiş nano partiküllerin yüzeyleri grafen ile kaplanabilir ve daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.
3. Sn esaslı intermetalik bileşiklerin pil testlerinin daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında izlenmiş olan yöntem SnSb, CoSn<sub>3</sub>, CoSn, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, CoSn<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>Mn, Ag<sub>3</sub>Sn, SnAg<sub>4</sub>, Mo<sub>3</sub>Sn, Ti<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn, SnMn<sub>3</sub>C, Sn<sub>2</sub>Fe, FeSn, Fe<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub> ve V<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> gibi intermetalik bileşiklerin üretimi içinde uygulanabilir.
4. Hummers metodu ile üretilmiş grafenin tabaka sayısının yaklaşık 20 olduğu bilinmektedir. Hummers metodu yerine daha düşük tabakalı ve daha kısa süre içerisinde grafen üretimi sağlanabilen elektrokimyasal soyma işlemi gerçekleştirilebilir. Böylelikle hem zamandan hem de yüksek maliyetlere sahip kimyasalların kullanımından da tasarruf edilebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Dell, R. M., Rand, D. A. J., Understanding Batteries, 1. Cilt. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1-223, 2001.
- [2] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C. S., Sodium ion batteries, Adv. Funct. Mater 23: 947-958, 2013.
- [3] Mizushima, R., Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B.,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density, Solid State Ionics, 3-4: 171-174, 1981.
- [4] Yazami, R., Touzin, P., A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, Journal of Power Sources, 9(3): 365-371, 1983.
- [5] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, R., Aurbach, D., Challenges in development of advanced Li-ion batteries: a review, 4(9): 3243-3262, 2011.
- [6] Goodenough, J. B., Kim, Y., Challenges for rechargeable Li batteries, Chem. Mater., 22(3): 587-603, 2010.
- [7] Bailey, D. M., Skelton, W. H., Smith, J. F., Lithium-tin phase relationships between  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  and  $\text{LiSn}$ , Journal of the Less Common Metals, 64(2): 233-239, 1979.
- [8] Winter, M., Besenhard, J. O., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, Electrochimica Acta, 45(1-2): 31-50, 1999.
- [9] Winter, M., Besenhard, J. O., Electrochemical lithiation of tin-based intermetallics and composites, Electrochimica Acta, 45(1-2): 31-50, 1999.
- [10] Wolfenstine, J., Allen, J. L., Read, J., Foster, D., Chemistry and Structure of Sony's Nexelion Li-ion Electrode Materials, ARL-Tn-0257, U.S.Army Research Laboratory: Adelphi, 1-12, 2006.
- [11] Yagasaki, E., Ujiie, S., In: The Proceeding of 196th Electrochemical Society Fall Meeting, New Jersey: USA, 117, 1999.

- [12] Schwartz, M., Tin And Alloys, Properties, Encyclopaedia of Materials, Parts and Finishes, 2. Cilt, CRC Press LLC, 2002.
- [13] Yu, Y., Gu, L., Wang, C., Dhanabalan, A., Aken, P. A., Maier, J., Encapsulation of Sn@carbon nanoparticles in bamboo-like hollow carbon nanofibers as an anode material in lithium-based batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 48(35): 6485-6489, 2009.
- [14] Lavela, P., Nacimiento, F., Ortiz, G. F., Tirado, J. L., Sn–Co–C composites obtained from resorcinol-formaldehyde gel as anodes in lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 139-148, 2010.
- [15] Pena, J. S., Brousse, T., Schleich, D. M., Search for suitable matrix for the use of tin-based anodes in lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, 135(1-4): 87-93, 2000.
- [16] Takamura, T., Suzuki, J., Yamada, C., Sumiya, K., Sekine, K., Metal film deposition on carbon anodes for high rate charge–discharge of Li–ion batteries, *Surface Engineering*, 15(3): 225-229, 1999.
- [17] Takamura, T., Sumiya, K., Nishijima, Y., Suzuki, K., A novel method for obtaining a high performance carbon anode for Li-ion secondary batteries, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 496: 557, 1998.
- [18] Lee, S. H., Mathews, M., Toghiani, H., Wipf, D. O., Pittman, C. U., Fabrication of carbon-encapsulated mono- and bimetallic (Sn and Sn/Sb alloy) nanorods. potential lithium-ion battery anode materials, *Chem. Matt.*, 21(11): 2306-2314, 2009.
- [19] Zhao, H., Jiang, C., He, X., Ren, J., Wan, C., Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 52(28): 7820-7826, 2007.
- [20] Park, J. W., Eom, J. Y., Know, H. S., Fabrication of Sn–C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 11(3): 596-598, 2009.
- [21] Wang, K., He, X., Ren, J., Jiang, C., Wan, C., Ball milling of graphite/tin composite anode materials in a liquid medium, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 10: 167-170, 2007.
- [22] Guidotti, R. A., Irvin, D. J., Even, W. R., Gross, K., In: *The Proceeding of Materials for Energy Storage, Generation and Transport*, San Francisco, Code 60747, 2002.

- [23] Zhao, L. Z., Hu, S. J., Ru, Q., Li, W. S., Hou, X. H., Zeng, R. H., Lu, D. S., Effects of graphite on electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes, *Journal of Power Sources*, 184(2): 481-484, 2008.
- [24] Zhao, L., Hu, S., Li, W., Li, L., Hou, X., Lithium intercalation/de-intercalation behavior of a composite Sn/C thin film fabricated by magnetron sputtering, *Rare Metals*, 27(5): 507-512, 2008.
- [25] Zheng, J. W., Nai, S. M. L., Ng, M. F., Wu, P., Wei, J., Gupta, M., DFT study on nano structures of Sn/CNT complex for potential li-ion battery application, *J. Phys. Chem. C*, 113(31): 14015-14019, 2009.
- [26] Wang, Y., Wu, M., Jiao, Z., Lee, J. Y., Sn@CNT and Sn@C@CNT nanostructures for superior reversible lithium ion storage, *Chem. Mater.*, 21(14): 3210-3215, 2009.
- [27] Kezhi, L., Xiaolin, W., Yanhui, X., Guohua, L., Nano-sized Sn/MWNTs and MWNTs served as the anode of lithium ion battery, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 21(4): 60-63, 2006.
- [28] Chen, W. X., Lee, J. Y., Liu, Z., The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb<sub>0.5</sub> as Li-ion battery anodes, *Carbon*, 41(5): 959-966, 2003.
- [29] Li, C. M., Liu, Z. P., Zhao, L. Z., Zhang, R. Y., Li, W. S., Hu, S. J., Preparing technique of ultrasonic-electrodeposited Sn-CNTs composite, *Journal of Functional Materials*, 40(5): 850-852, 2009.
- [30] Dong, Q. F., Jin, M. G., Zheng, M. S., Huang, Z. C., You, J. K., Sun S. G., Lin, Z. G., In: *The Proceeding of 207<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society*, Quebec-Canada, Code 66443, 2005.
- [31] Fray, D. J., Schwandt, C., Dimitrov, A., *The Electrochemical Production of Tin Filled Carbon Nanotubes and their use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries*, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, PhD Thesis, 2008.
- [32] Kumar, T. P., Ramesh, R., Lin, Y. Y., Fey, G. T. K., Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 6(6): 520-525, 2004.
- [33] Deng, D., Lee, J. Y., Reversible storage of lithium in a rambutan-like tin-carbon electrode, *Angewandte Chemie International Edition*, 48(9): 1660-1663, 2009.

- [34] Kim, H., Kim, M. G., Shin, T. J., Shin, H. J., Cho, J., TiO<sub>2</sub>@Sn core-shell nanotubes for fast and high density Li-ion storage material, *Electrochemistry Communications*, 10(11): 1669-1672, 2008.
- [35] Ren, J., He, X., Wang, Li., Pu, W., Jiang, C., Wan, C., Nanometer copper-tin alloy anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 52(7): 2447-2452, 2007.
- [36] Zhou, Y. C., Dong, H. Y., Yu, B. H., Development of two-dimensional titanium tin carbide (Ti<sub>2</sub>SnC) plates based on the electronic structure investigation, *Materials Research Innovations*, 4(1): 36-41, 2000.
- [37] Percy, J., *The Metallurgy of Lead: Including Desilverization and Cupellation*, 1. Cilt, John Murray-London, 1-567, 1870.
- [38] Guo, B., Shu, J., Tang, K., Bai, Y., Wang, Z., Chen, L., Nano-Sn/hard carbon composite anode material with high-initial coulombic efficiency, *Journal of Power Sources*, 177(1): 205-210, 2008.
- [39] Marcinek, M., Hardwick, L. J., Richardson, T. J., Song, X., Kostecki, R., Microwave plasma chemical vapor deposition of nano-structured Sn/C composite thin-film anodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 173(2): 965-971, 2007.
- [40] Morishita, T., Hirabayashi, T., Okuni, T., Ota, N., Inagaki, M., Preparation of carbon-coated Sn powders and their loading onto graphite flakes for lithium ion secondary battery, *Journal of Power Sources*, 160(1): 638-644, 2006.
- [41] Ju, S. H., Jang, H. C., Kang, Y. C., Electrochemical properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> alloy powders directly prepared by spray pyrolysis, *Journal of Power Sources*, 189(1): 163-168, 2009.
- [42] Hu, R. Z., Zeng, M. Q., Zhu, M., Cyclic durable high-capacity Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition, *Electrochimica Acta*, 54(10): 2843-2850, 2009.
- [43] Hu, R. Z., Zhang, Y., Zhu, M., Microstructure and electrochemical properties of electron-beam deposited Sn-Cu thin film anodes for thin film lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 53(8): 3377-3385, 2008.
- [44] Naille, S., Dedryvere, R., Martinez, H., Leroy, S., Lippens, P. E., Jumas, J. C., Gonbeau, D., XPS study of electrode/electrolyte interfaces of η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> electrodes in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 174(2): 1086-1090, 2007.

- [45] Arbizzani, C., Beninati, S., Lazzari, M., Mastragosfino, M., On the lithiation–delithiation of tin and tin-based intermetallic compounds on carbon paper current collector-substrate, *Journal of Power Sources*, 158(1): 635-640, 2006.
- [46] Xia, Y., Sakai, T., Fujieda, T., Wada, M., Yoshinaga, H., Flake cu-sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 148(5): A471-A481, 2001.
- [47] Hassoun, J., Derrien, G., Panero, S., Scrosati, B., A SnSb–C nanocomposite as high performance electrode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 54(19): 4441-4444, 2009.
- [48] Zhao, H., Yin, C., Guo, H., He, J., Qiu, W., Li, Y., Studies of the electrochemical performance of Sn–Sb alloy prepared by solid-state reduction, *Journal of Power Sources*, 174(2): 916-920, 2007.
- [49] Zhao, H., Ng, D. H. L., Lu, Z., Ma, N., Carbothermal synthesis of Sn<sub>x</sub>Sb anode material for secondary lithium-ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 395(2): 192-200, 2005.
- [50] Mukaibo, H., Osaka, T., Reale, P., Panero, S., Scrosati, B., Wachtler, M., Optimized Sn/SnSb lithium storage materials, *Journal of Power Sources*, 132(1-2): 225-228, 2004.
- [51] Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O., Ultrafine Sn and SnSb<sub>0.14</sub> powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 146(11): 4009-4013, 1999.
- [52] Wada, M., Yin, J., Tanase, S., Sakai, T., Electrochemical performance and Li-induced structural changes of Ag-Sb-Sn anode material for next generation Li-ion batteries, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 68(2): 49-49, 2004.
- [53] Fan, X. Y., Ke, F. S., Wei, G. Z., Huang, L., Sun, S. G., Sn–Co alloy anode using porous Cu as current collector for lithium ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2): 70-73, 2009.
- [54] Alcantara, R., Ortiz, G., Rodriguez, I., Tirado, J. L., Effects of heteroatoms and nanosize on tin-based electrodes, *Journal of Power Sources*, 189(1): 309-314, 2009.
- [55] Alcantara, R., Madrigal, F. J. F., Lavela, P., Vicente, C. P., Tirado, J. L., On the use of in-situ generated tin-based composite materials in lithium-ion cells, *NATO Science Series*, 61(2): 201-208, 2002.

- [56] Naille, S., Bousquet, C. M. I., Robert, F., Morato, F., Lippens, P. E., Fourcade, J. O., Sn-based intermetallic materials: Performances and mechanisms, *Journal of Power Sources*, 174(2): 1091-1094, 2007.
- [57] Valvo, M., Lafont, U., Simoin, L., Kelder, E. M., Sn–Co compound for Li-ion battery made via advanced electrospraying, *Journal of Power Sources*, 174(2): 428-434, 2007.
- [58] Naille, S., Lippens, P. E., Morato, F., Fourcade, J. O., Sn Mössbauer study of nickel-tin anodes for rechargeable lithium-ion batteries, *Hyperfine Interact*, 167: 785-790, 2006.
- [59] Yoon, S., Manthiram, A., Superior capacity retention Sn–Ni–Fe–C composite anodes for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12(9): A190-A193, 2009.
- [60] Vaughey, J. T., Thackeray, M. M., Shin, D., Wolverton, C., Studies of  $\text{LaSn}_3$  as a negative electrode for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 156(7): A536-A540, 2009.
- [61] Rönnebro, E., Yin, J., Kitano, A., Wada, M., Sakai, T., Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 176(37-38): 2749-2757, 2005.
- [62] Yin, J., Wada, M., Tanase, S., Sakai, T., Nanocrystalline Ag-Fe-Sn anode materials for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 151(4): A583-A589, 2004.
- [63] Besenhard, J. O., Yang, J., Winter, M., Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?, *Journal of Power Sources*, 68(1): 87-90, 1997.
- [64] Bonakdorpour, A., Hewitt, K. C., Hatchard, T. D., Fleischauer, M. D., Dahn, J. R., Combinatorial synthesis and rapid characterization of  $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) thin films, *Thin Solid Films*, 440(1-2): 11-18, 2003.
- [65] O'Brien J. W., Dunlap, R. A., Dahn, J. R., A Mössbauer effect and X-ray diffraction investigation of Ti–Sn intermetallic compounds: I. Equilibrium phases, *Journal of Alloys and Compounds*, 353(1-2): 60-64, 2007.
- [66] Kim, H., Kim, Y. J., Kim, D. G., Sohn, H. J., Kang, T., Mechanochemical synthesis and electrochemical characteristics of  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  as an anode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 144(1-2): 41-49, 2001.

- [67] Beaulieu, L. Y., Larcher, D., Dunlap, R. A., Dahn, J. R., Reaction of Li with grain boundary atoms in nanostructured compounds articles, *J. Electrochem. Soc.*, 147(9): 3206-3212, 2000.
- [68] Mao, O., Dunlap, R. A., Dahn, J. R., Mechanically alloyed Sn-Fe(C) powders as anode materials for Li-ion batteries: I. the Sn<sub>2</sub>Fe-C system, *J. Electrochem. Soc.*, 146(2): 405-413, 1999.
- [69] Mao, O., Dahn, J. R., Select this article mechanically alloyed Sn-Fe(C) powders as anode materials for Li-Ion batteries: III. Sn<sub>2</sub>Fe:SnFe<sub>3</sub>-C active/inactive composites, *J. Electrochem. Soc.*, 146(2): 423-427, 1999.
- [70] Mao, O., Dahn, J. R., Mechanically alloyed Sn-Fe(C) powders as anode materials for Li-ion batteries: II. the Sn-Fe system, *J. Electrochem. Soc.*, 146(2): 414-422, 1999.
- [71] Wu, S. K., Yang, M. R., You, J. R., The improvement of high-temperature oxidation of  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al by anodic coating in the phosphoric acid with sodium silicate, *Intermetallics*, 15(2): 145-147, 2007.
- [72] Vaughey, J. T., Johnson, C. S., Kropf, A. J., Benedek, R., Trakeray, M. M., Tostmann, H., Sarakonsri, T., Hachney, S., Fransson, L., Edström, K., Thomas, J. O., Structural and mechanistic features of intermetallic materials for lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 97-98: 194-197, 2001.
- [73] Choi, W., Lee, J. Y., Lim, H. S., Electrochemical lithiation reactions of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and their reaction products, *Electrochemistry Communications*, 6(8): 816-820, 2004.
- [74] Kepler, K. D., Vaughey, J. T., Trakeray, M. M., Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system, *Journal of Power Sources*, 81-82: 383-387, 1999.
- [75] Wachtler, M., Besenhard, J. O., Winter, M., Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*, 94(2): 189-193, 2001.
- [76] Liu, S., Li, Q., Chen, Y., Zhang, F., Carbon-coated copper-tin alloy anode material for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2): 694-698, 2009.
- [77] Whang, Z., Tian, W., Li, X., Synthesis and electrochemistry properties of Sn-Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 439(1-2): 350-354, 2007.

- [78] Alcantara, R., Ortiz, G., Rodriguez, I., Tirado, J. L., Effects of heteroatoms and nanosize on tin-based electrodes, *Journal of Power Sources*, 189(1): 309-314, 2009.
- [79] Zeng, Z. Y., Tu, J. P., Huang, X. H., Wang, X. L., Xiang, J. Y., Electrochemical investigation on silicon/titanium carbide nanocomposite film anode for Li-ion batteries, *Thin Solid Films*, 517(17): 4767-4771, 2009.
- [80] Arrebola, J. C., Caballero, A., Camer, J. L. G., Hernan, L., Morales, J., Sanchez, L., Combining 5 V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel and Si nanoparticles for advanced Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 11(5): 1061-1064, 2009.
- [81] A Gaines, L., Cuenca, R., Costs of Lithium-Ion Batteries for Vehicles, Center for Transportation Research Argonne National Laboratory Raporu, Illinois, 1-43, 2000.
- [82] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306: 666-669, 2004.
- [83] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Betty's phase in graphene, *Nature*, 438: 201-204, 2005.
- [84] Altland, A., Low-energy theory of disordered graphene, *Physical Review Letters*, 97(23): 236802-236802-4, 2006.
- [85] Chen, D., Tang, L., Li, J., Graphene-based materials in electrochemistry, *Chemical Society Reviews*, 39(8): 3157-3180, 2010.
- [86] Brownson, D. A., Kampouris, D. K., Banks, C. E., An overview of graphene in energy production and storage applications, *Journal of Power Sources*, 196(11): 4873-4885, 2011.
- [87] Pumera, M., Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy & Environmental Science*, 4: 668-674, 2011.
- [88] Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., Wang, H., Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55: 3909-3914, 2010.
- [89] Geim, A. K., Novoselov, K. S., The rise of graphene, *Nature Materials*, 6: 183-191, 2007.



- [90] Fuhrer, M. S., Lau, N. C., MacDonald, A. H., Graphene: materially better carbon, *MRS Bull.*, 35(4): 289-295, 2010.
- [91] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Materials*, 6: 652-655, 2007.
- [92] Semenoff, G. W., C Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly, *Phys. Rev. Lett.*, 53(26): 2449, 1984.
- [93] Gusynin, V. P., Sharapov, S. G., Unconventional integer quantum hall effect in graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 95(14): 146801, 2005.
- [94] Peres, N. M. R., Neto, A. H. C., Guinea, F., Conductance quantization in mesoscopic graphene, *Phys. Rev. B*, 73(19): 195411, 2006.
- [95] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438: 197-200, 2005.
- [96] Tan, Y. W., Zhang, Y., Stormer, H. L., Kim, P., Temperature dependent electron transport in graphene, *The European Physical Journal Special Topics* 148(1): 15-18, 2007.
- [97] Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J. C., Boebinger, G. S., Kim, P., Geim, A. K., Room temperature quantum Hall effect in graphene, *Science*, 315(5817): 1379, 2007.
- [98] Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H. S., Kudo, T., Honma, I., Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano Lett.*, 8(8): 2277-2282, 2008.
- [99] Charlier, J. C., Eklund, P. C., Zhu, J., Ferrari, A. C., Electron and phonon properties of graphene: their relationship with carbon nanotubes, Springer Verlag, 111: 673-709, 2008.
- [100] Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.*, 81: 109, 2009.
- [101] Lee, C., We, X., Kysar, J. W., Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321: 385-388, 2008.
- [102] Pereira, V. M., Neto, A. H., Peres, N. M. R., Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene, *Phys. Rev. B*, 80: 045401, 2009.

- [103] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, Chun, N., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.*, 8(3): 902-907, 2008.
- [104] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Stauber, T., Peres, N. M., Geim, A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320(5881): 1308, 2008.
- [105] Kürüm, U., Ekiz, O. Ö., Yaglıoğlu, H. G., Elmali, A., Ürel, M., Güner, H., Mızrak, A. K., Ortaç, B., Dana, A., Electrochemically tunable ultrafast optical response of graphene oxide, *Applied Physics Letters*, 98(14): 141103, 2011.
- [106] Bao, Q., Zhang, H., Wang, Y., Ni, Z., Yan, Y., Shen, Z. X., Loh, K. P., Tang, D. Y., Atomic layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed laser, *Adv. Funct. Mater.*, 19(19): 3077-3083, 2009.
- [107] Li, X., Geng, D., Zhang, Y., Meng, X., Li, R., Sun, X., Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 13(8): 822-825, 2011.
- [108] Sutter, P., Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene, *Nat. Mater.*, 8(3): 171-172, 2009.
- [109] Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E. A., Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater.*, 7(5): 406-411, 2008.
- [110] Pletikoscic, I., Kralj, M., Pervan, P., Brako, R., Coraux, J., N'diaye, A. T., Busse, C., Micheley, T., Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111), *Phys. Rev. Lett.*, 102(5): 056808, 2009.
- [111] Eizenberg, M., Blakely, J. M., Carbon monolayer phase condensation on Ni(111), *Surface Science*, 82(1): 228-236, 1979.
- [112] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.*, 9: 30, 2009.
- [113] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J.Y., Hong, B.H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, 457: 706, 2009.
- [114] Güneş, F., Han, G. H., Kim, K. K., Kim, E. S., Chae, S. J., Park, M. H., Jeong, H. K., Lim, S. C., Lee, Y. H., Large-area graphene-based flexible transparent conducting films, *Nano*, 4(02): 83, 2009.

- [115] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., Science, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, 324(5932): 1312, 2009.
- [116] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, Das adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 316: 119, 1962.
- [117] Gao, X., Jang, J., Nagase, S., Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design, J. Phys. Chem. C., 114: 832, 2010.
- [118] Winter, M., Besenhard, O. J., Spahr, E. M., Novák, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, Adv. Mater., 10: 725, 1998.
- [119] Winter, M., Novák, P., Monnierb, A., Graphites for lithium-ion cells: the correlation of the first-cycle charge loss with the brunauer-emmett-teller surface area., J. Electrochem. Soc., 145: 428, 1998.
- [120] Bar-Tow, D., Peled, E., Bursteinb, L., A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries, J. Electrochem. Soc. 146: 824, 1999.
- [121] Ren, Y., Armstrong, R. A. Jiao, F., Bruce, G. P., Influence of size on the rate of mesoporous electrodes for lithium batteries, J. Am. Chem. Soc., 132: 996, 2010.
- [122] Tran, T., Kinoshita, K., Lithium intercalation/deintercalation behavior of basal and edge planes of highly oriented pyrolytic graphite and graphite powder, J. Electroanal. Chem., 386: 221, 1995.
- [123] Persson, K., Sethuraman, A. V., Hardwick, J. L., Hinuma, Y., Meng, S. Y., Ven, A., Srinivasan, V., Kostecki, R., Ceder, G., Lithium Diffusion in Graphitic Carbon, Phys. Chem. Lett., 1: 1176, 2010.
- [124] Placke, T., Siozios, V., Schmitz, R., Lux, Bieker, P., Colle, C., Meyer, H. W., Passerini, S., Winter, M., Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to “non-basal plane” surface area and on the anode performance in lithium ion batteries, J. Power Sources, 200: 83, 2012.
- [125] Jungblut, B., Hoinkis, E., Diffusion of lithium in highly oriented pyrolytic graphite at low concentrations and high temperatures, Phys. Rev. B, 40: 10810, 1989.

- [126] Yamada, Y., Miyazaki, K., Abe, T., Role of edge orientation in kinetics of electrochemical intercalation of lithium-ion at graphite, *Langmuir*, 26(18): 14990. 2010.
- [127] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865, 1996.
- [128] Takamura, T., Endo, F., K., L., Wu, Y., Lee, K. J., Matsumoto, T., Identification of nano-sized holes by TEM in the graphene layer of graphite and the high rate discharge capability of Li-ion battery anodes, *Electrochim. Acta*, 53: 1055, 2007.
- [129] Mohiuddin, T. M. G., Lombardo, A., Nair, R. R., Bonetti, A., Savini, G., Jalil, R., Bonini, N., Basko, D. M., Galotis, C., Marzari, N. K., Novoselov, S., Geim, A. K., Ferrari, A. C., Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B*, 79: 205433, 2009.
- [130] Biswas, C., Lee, Y. H., Graphene versus carbon nanotubes in electronic devices, *Adv. Func. Mater.*, 21: 3806, 2011.
- [131] Yu, W. J., Chae, S. H., Lee, S. Y., Duong, D. L., Lee, Y. H., Ultra-Transparent, flexible single-walled carbon nanotube non-volatile memory device with an oxygen-decorated graphene electrode, *Adv. Mater.*, 23(16): 1889–1893, 2011.
- [132] Reddy, A. L. M., Srivastava, A., Gowda, R. S., Gullapalli, H., Dubey, M., Ajayan, M. P., Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application, *ACS Nano*, 4: 6337, 2010.
- [133] Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K. C., Besenhard, J.O., Winter, M., Mehrens, M. W., Vogler, C., Hammouche, A., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 147: 269-281, 2005.
- [134] Arora, P., White, E. R., Doyle, M., Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 145(10): 3647-3667, 1998.
- [135] Sudesh, T. L., Wijesinghe, T., Blackwood, D., Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions, *Corrosion Science*, 49(4): 1755-1764, 2007.
- [136] Kadry, S., Corrosion analysis of stainless steel, *Eur. J. Sci. Res.*, 22(4): 508-516, 2008.

- [137] Hyams, C.T., Go, J., Devinea, M.T., Corrosion of aluminum current collectors in high-power lithium-ion batteries for use in hybrid electric vehicles, *J. Electrochem. Soc.*, 154: C390-C396, 2007.
- [138] Song, S.W., Richardson, J. T., Zhuang, V. G., Devine, M. T., Evans, W. J., Effect on aluminum corrosion of  $\text{LiBF}_4$  addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM, *Electrochim. Acta.*, 49:1483-1490, 2004.
- [139] Zhang, X., Winget, B., Doeff, M., Evans, W. J., Devine, M. T., Corrosion of aluminum current collectors in lithium-ion batteries with electrolytes containing  $\text{LiPF}_6$ , *J. Electrochem. Soc.*, 152(11): B448, 2005.
- [140] Pollak, E., Geng, B., Jeon, K. J., Lucas, T. I., Richardson, J. T., Wang, F., Kosteci, R., The interaction of  $\text{Li}^+$  with single-layer and few-layer graphene *Nano Lett.*, 10(9): 3386-3388, 2010.
- [141] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Car, R., Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.*, 8(1): 36-41, 2008.
- [142] Chen, S., Brown, L., Levendon, M., Cai, W., Ju, S. Y., Edgeworth, J., Li, X., Manguson, C. W., Velamakanni, A., Piner, R. D., Kang, J., Park, J., Ruoff, R. S., Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy, *ACS Nano*, 5(2): 1321-1327, 2011.
- [143] Moore, Z., Application of X-ray diffraction methods and molecular mechanics simulations to structure determination and cotton fiber analysis, University of New Orleans, Department of Chemistry, Doktora Tezi, 2008.
- [144] Steinbrener, J. F., X-ray diffraction microscopy: computational methods and scanning-type experiments, Stony Brook University, Department of Physics, Doktora Tezi, 2010.
- [145] Haber, T., Oehzelt, M., Resel, R., X-ray diffraction, Graz University of Technology, Institute of Solid State Physics, Guide for the Exercises, 2007.
- [146] Klug, H. P., Alexande, L. E., X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, 2. Cilt. John Wiley and Sons, 1-992, 1974.
- [147] Bischoff, D., Güttinger, J., Dröscher, S., Ihn, T., Ensslin, K., Stampfer, C., Raman spectroscopy on etched graphene nanoribbons, *Journal of Applied Physics*, 109: 073710, 2011.

- [148] Callizo, I., Bao, W., Miao, F., Lau, C. N., Balandin, A. A., The effect of substrates on the Raman spectrum of graphene: Graphene-on-sapphire and graphene-on-glass, *Applied Physics Letter*, 91: 2010904, 2007.
- [149] Calizo, I., Teweldebrhan, D., Bao W., Miao F., Lau, C. N., Balandin, A. A., Spectroscopic Raman nanometrology of graphene and graphene multilayers on arbitrary substrates, *Journal of Physics: Conference Series*, 109: 012008, 2008.,
- [150] Calizo, I., Bejenari, I., Rahman, M., Liu, G., Balandin, A. A., Ultraviolet raman spectroscopy of single and multi-layer graphene, *Journal of Applied Physics*, 106: 043509, 2009.
- [151] Cancado, L. G., Reina, A., Kong, J., Dresselhaus, M. S., Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite, *Physical Review B*, 77: 245408-035415, 2008.
- [152] Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Filho, A. G. S., Saito, R., Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 368: 5355-5377, 2010.
- [153] Casiraghi, C., Hartschuh, A., Lidorikis, E., Qian, H., Harutyunyan, H., Gokus, T., Novoselov, K. S., Ferrari A. C., Rayleigh imaging of graphene and graphene layers, *Nano Letter*, 7: 2711–2717, 2007.
- [154] Rahimi, M. M., *Cyclic biamperometry*, University of Waterloo, Chemistry, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [155] Brady, C. L., *The development and characterisation of microelectrodes for extreme environments*, The University of Edinburgh, Chemistry, Doktora Tezi, 2013.
- [156] Kaypmaz, T. C., Tuncay, R. N., *Li-iyon polimer pillerde sağlamlık durumu değerlendirmesi*, *İtüdergisi*, 9(1): 25-35, 2010.
- [157] Tekin, S., *Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pka değerlerinin tayini*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [158] Velicky, M., *Transfer of small molecules across membrane-memetic interfaces*, University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences, School of Chemistry, Doktora Tezi, 2011.
- [159] Chen, T., Xue, Y., Roy, A. K., Dai, L., Transparent and stretchable high-performance supercapacitors based onwrinkled graphene electrodes, *ACS Nano* 8(1): 1039-1046, 2014.

- [160] Huang, P. Y., Ruiz-Vargas, C. S., Zande, A. M., Whitney, W. S., Levendorf, M. P., Kevek, J. W., Garg, S., Alden, J. S., Hustedt, C. J., Zhu, Y., Park, J., McEuen, P. L., Muller, D. A., Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts, *Nature* 469(7330) :389–392, 2011.
- [161] Wu, N., She, X., Yang, D., Wu, X., Su, F., Chen, Y., Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite, *J. Mater. Chem.* 22: 17254-17261, 2012.
- [162] Saner, B., Okyay, F., Yürüm, Y., Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite, *Fuel*, 89: 1903–1910, 2010.
- [163] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Car, R., Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.*, 8(1): 36-41, 2008.
- [164] Liu, J., Li, P., Chen, Y., Wang, Z., He, J., Tian, H., Qi, F., Zheng, B., Zhou, J., Lin, W., Zhang, W., Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer graphene without unexpected bilayer regions, *Journal of Alloys and Compounds* 615: 415–418, 2014.
- [165] Jiang, H., Moon, K., Dong, H., Hua, F., Wong, C. P., Size-dependent melting properties of tin nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 429(4-6): 492-496, 2006.
- [166] Zhang, H. X., Feng, C., Zhai, Y. C., Jiang, K. L., Li, Q. Q., Fan, S. S., Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO<sub>2</sub> nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 21: 2299-2304, 2009.
- [167] Chee, S. S., Lee, J. H., Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior, *Electron. Mater. Lett.*, 8(6): 587-593, 2012.
- [168] Hsu, Y. J., Lu, S. Y., Lin, Y. F., Nanostructures of Sn and their enhanced, shape-dependent superconducting properties, *Small*, 2(2): 268-273, 2006.
- [169] Yang, C. S., Liu, Y. Q., Kauzlarich, S. M., Synthesis and characterization of Sn/R, Sn/Si-R and Sn/SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles, *Chem. Mater.*, 12(4): 983-988, 2000.
- [170] Winter, M., Besenhard, J. O., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochim. Acta*, 45: 31–50, 1999.
- [171] Peled, E., Golodnitsky, D., Pencier, J., Besenhard, J. O., *Handbook of Battery Materials*, Wiley: New York, 419, 1999.

- [172] Han, Q. G., Yi, Z., Cheng, Y., Wu, Y., Wang, L. M., Simple preparation of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$  composites as anode materials for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 6: 15279-15285, 2016.
- [173] Zhao, Y., Li, X., Yan, B., Li, D., Lawes, S., Sun, X., Significant impact of 2D graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries: a review, *Journal of Power Sources*, 274: 869-884, 2015.
- [174] Li, Z., Ding, J., Mitlin, D., Tin and tin compounds for sodium ion battery anodes: phase transformations and performance, *Acc. Chem. Res.*, 48(6): 1657–1665, 2015.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Mustafa GÜZELER, 01.03.1989'da Akseki/Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Antalya'da tamamladı. 2005-2006 yılında Antalya, Avsallar Çok Programlı Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2014-2015 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne başladı ve halen yüksek lisansını yapmaktadır.