

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN NMC/KARBON HİBRİT
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice GÜNGÖR

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Aslan ÇOBAN

Temmuz 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN NMC/KARBON HİBRİT
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice GÜNGÖR

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez / /2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi
Aslan ÇOBAN
Jüri Başkanı

Prof. Dr.
Salim ASLANLAR
Üye

Doç Dr.
Mehmet Öğuz GÜLER
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 bulunduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hatice GÜNGÖR

16.07.2018

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her türlü imkanı sağlayan değerli danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Aslan ÇOBAN'a ve Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışması Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü'nce desteklenmek olan 2017-01-08-039 kodlu "Sakarya Üniversitesi, Lityum-İyon Pil Bataryası" isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden ötürü Sakarya Üniversitesi Rektörlüğü ve BAP Koordinatörlüğü çalışanlarına ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

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

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli hocalarım ve arkadaşlarım Aslıhan GÜLER, Şeyma ÖZCAN DUMAN, Deniz KURUAHMET, Şeyma ÜRDEM, Uzman Erdem KILIÇASLAN, Uzman Fuat KAYIŞ ve diğer tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduğunu hissettiğim rahmetli babam Bayram GÜNGÖR'ü saygı ve rahmetle anar ve en değerlilerim olan annem Fadim GÜNGÖR'e, ablam Bahar GÜNGÖR'e ve kardeşim Esmâ GÜNGÖR'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Katot Malzemeleri.....	5
1.2. Geçiş Metal Oksit Esaslı Katot Elektrotları.....	6
1.3. Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Anot Malzemeleri.....	11
1.3.1. Grafit ve sert karbon esaslı anot elektrotları.....	11
1.3.2. Alaşım türü anot elektrotları.....	12

BÖLÜM 2.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KARBON ESASLI TAKVİYE

ELEMANLARI	15
2.1. Grafen.....	16
2.2. Grafenin Sentezleme Yöntemleri	17
2.2.1. Katman ayırma yöntemi	17
2.2.2. Kimyasal indirgeme yöntemi.....	18
2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	20
2.2.4. Epitaksiyel büyütme.....	21

2.3. Grafenin Kullanım Alanları	21
2.4. Karbon Nanotüpler (KNT).....	22
2.4.1. KNT 'lerin özellikleri.....	23
2.4.2. KNT'lerin sentez yöntemleri.....	23

BÖLÜM 3.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN $(\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2)$ KATOTLAR.....	25
3.1. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC) Katot Elektrotları	25
3.2. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ / Karbon Hibrid Katotlar	29
3.3. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ' nin Sentez yöntemleri	31

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1. Li-NMC Tozlarının Sentezi	33
4.2. Grafen Oksit (GO) Sentezi.....	33
4.3. Li-NMC Elektrot Üretimi.....	34
4.4. Serbest Elektrot Üretimi.....	34
4.5. Pil Üretimi.....	35
4.6. Karakterizasyon Analizleri.....	36
4.6.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri.....	36
4.6.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizi.	37
4.6.3. Raman spektroskopisi analizi	37
4.7. Elektrokimyasal Analizler.....	38
4.7.1. Çevrimsel voltametri.....	38
4.7.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES).....	39
4.7.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri.....	40

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	42
5.1. X-Işınları Analizleri	42
5.2. Raman Analizleri	45
5.3. FESEM ve EDS Analizleri.....	46
5.4. Elektrokimyasal Analizler.....	49

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
6.1. Sonuçlar.....	55
6.2. Öneriler	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
Mm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	(a) Yapısı içerisinde Li iyonlarını konuk edebilen elementlerin (mevcut durumu) ve (b) kapasite değerleri [9].....	3
Şekil 1.2.	(a) İnterkalasyon tipi katotların deneysel, (b) dönüşüm türü katotların teorik, (c) dönüşüm türü anotların deneysel deşarj potansiyel ve spesifik kapasite değerlerinin ortalama aralığı ve (d) elektrotların tüm türlerinin ortalama deşarj potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri [10].....	4
Şekil 1.3.	Elektrot malzemeleri hususunda geliştirilmiş çeşitli stratejiler [15].....	5
Şekil 1.4.	(a) tabakalı LiCoO_2 , (b) spinel LiMn_2O_4 , (c) olivin yapılı LiFePO_4 ve tavorit yapılı LiFeSO_4F türü katot elektrotlarının kristal yapısı ve deşarj profilleri ve (e) önemli katot elektrotlarının tipik deşarj profilleri [17].....	6
Şekil 2.1.	Karbonun allotropları [104]	15
Şekil 2.2.	Grafenin yapısı [104].....	16
Şekil 2.3.	Karbon atomlarının komşu karbon atomlarıyla kurduğu σ (sigma) ve π bağları [104].....	17
Şekil 2.4.	Katman ayırma yöntemi [106]	18
Şekil 2.5.	Modifiy edilmiş Hummers yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit sentezi [112].....	19
Şekil 2.6.	KBB yöntemi ile grafen sentezi [114].....	20

Şekil 2.7.	SiC tabakalarına ısıtılarak gerçekleştirilen grafen. (a) Siyah renkteki atomlar karbonu, turuncu renkteki atomlar silisyumu temsil etmektedir. (b) Isıtılarak üst tabakanın grafen tabakasına dönüşümünü gösterilmektedir. (c) Grafen sentezi sırasında meydana gelen yapı kusurları gösterilmektedir [116].....	21
Şekil 2.8.	Karbon nanotüplerin türleri a) Tek duvarlı karbon KNT b) Çok duvarlı KNTler [120].....	23
Şekil 3.1.	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ için temsili α-NaFeO ₂ yapısı [125].....	26
Şekil 3.2.	Katmanlı Li-MO ₂ 'nin kristal yapısı (mavi: geçiş metali iyonları; kırmızı: Li iyonları) [126].....	27
Şekil.3.3.	NMC/GN(a), NMC/KNT(b) ve NMC/KNT/GN(c) hibrid materyallerinin şematik olarak NMC hazırlanışı [134].....	30
Şekil 4.1.	NMC sentez ve elektrot hazırlama işlemlerinin şematik olarak gösterilmesi.....	36
Şekil 4.2.	Kinetik ve kütle transferi kontrol bölgeleri [137].....	39
Şekil 4.3.	Nyquist diyagramı ile parametrik analiz [137].....	40
Şekil 5.1.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları.....	42
Şekil 5.2.	NMC, NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/Grafen:KNT numunelerine ait XRD sonuçları.....	44
Şekil 5.3.	(a) NMC (b) NMC/grafen numunelerine ait Raman sonuçları.....	46
Şekil 5.4.	İndirgenmiş grafen oksitin (a) yüzey (b) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.....	46
Şekil 5.5.	Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş NMC katot elektrotlarının FESEM görüntüleri.	47

Şekil 5.6.	Vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiş (a) NMC/grafen, (b) NMC/KNT ve (c) NMC/KNT:grafen serbest elektrotlarının kesit FESEM görüntüleri ve EDS noktasal haritalama analizleri.....	48
Şekil 5.7.	(a) Saf NMC, (b) NMC/grafen, (c) NMC/KNT ve (d) NMC/grafen/KNT elektrot malzemelerinin çevrimsel voltametri testleri.....	50
Şekil 5.8.	(a) Saf NMC, (b) NMC/KNT, (c) NMC/grafen ve (d) NMC/grafen:KNT elektrot malzemelerinin galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri.....	51
Şekil 5.9.	Saf NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen/KNT elektrot malzemelerinin 250 döngülük çevrim sayısı-spesifik kapasite eğrileri.....	52
Şekil 5.10.	Saf NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen/KNT elektrot malzemelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri.....	53

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri.....	7
Tablo 3.1.	Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ ve geleneksel geçiş metal oksitleri arasındaki karakteristik karşılaştırma [129].....	27
Tablo 5.1.	Sentezlenmiş NMC katot elektrotlarının ve literatür çalışmalarından elde edilmiş kafes parametrelerinin karşılaştırılması.....	44
Tablo 5.2.	NMC, NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/grafen: KNT elektrot malzemelerinin katot elektrotlarının 5 döngü için redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri.....	50
Tablo 5.3.	EIS simülasyonu ile belirlenmiş NMC esaslı katot elektrotlarının “ R_s ” ve “ R_{SEI} ” değerleri.....	54

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Pil, Li-NMC, Grafen, Karbon Nanotüp, Sol jel

Geçen zaman içinde teknolojinin hızla gelişiyor olması buna bağlı olarak bireysel beklentilerin ve taleplerin artmasına sebep olmuştur. Gelişen teknoloji ile beraber rekabetin artması ile hammadde ve enerji kaynaklarının tükenme riski ve çevresel problemler her geçen gün artmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı enerji depolama konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır. Enerji depolamak için çeşitli teknolojiler düşünüldüğünde, lityum iyon piller özellikle elektrikli ve hibrid araçlar için artarak devam eden taleplere en umut verici seçeneklerden biridir. Enerji depolamada ana sınırlayıcı faktör Li-iyon pildeki katot materyalinin performansdır. Mevcut pazardaki katot malzemelerine alternatif olarak iyi pil performansı, yapısal stabilite, düşük maliyet ve fiyat, düşük toksisite gibi özelliklere sahip olan Li-NMC katot materyali geliştirilmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Li-NMC'nin hem elektrokimyasal hem de yapısal özellikleri grafen, karbon nanotüp ve grafen/karbon nanotüp takviyesi yapılarak geliştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda sol-jel yöntemi kullanılarak mikron altı boyutta Li-NMC üretilmiştir. Takviye malzemeleri olarak Hummers metodu ile üretilmiş grafen ve aktive edilmiş karbon nanotüp kullanılmıştır. Üretilen materyallerin karakterizasyonu için X- ışını difraksiyonu (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), elementel dağılım spektroskopisi (EDS) ve noktasal haritalama analizleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizlerde empedans spektroskopisi (EIS), çevrimsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj testleri yapılmıştır.

Elektrokimyasal testler sonrasında elde edilen sonuçlarda Li-NMC/Grafen/KNT serbest elektrotun ticari olarak kullanılmakta olan Li-NMC'ye göre daha üstün elektrokimyasal performans sergilediği gözlemlenmiştir.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF NMC / CARBON HYBRID COMPOSITES FOR LITHIUM ION BATTERY

SUMMARY

Keywords: Li-Ion Battery, Li-NMC, Graphene, Carbon Nanotube, Sol-gel

The rapid development of technology over time has led to an increase in individual expectations and demands. Increasing competition with the developing technology, the risks of exhaustion of raw materials and energy resources and environmental problems are increasing day by day. For all these reasons, the work on energy storage has gained more interest. When considering various technologies for storing energy, lithium ion batteries are one of the most promising options, especially for demanding electric and hybrid vehicles. The main limiting factor in energy storage is the performance of cathode material in the Li-ion batteries. Li-NMC cathode material with good battery performance, structural stability, low cost and price, low toxicity has been considered as an alternative to existing cathode electrodes.

In this master thesis study, both electrochemical and structural properties of Li-NMC were improved by graphene, carbon nanotube and graphene/carbon nanotube reinforcement. In order to achieve this purpose, sub-micron Li-NMC were produced by sol-gel method. Graphene produced by Hummers method and activated carbon nanotubes were used as reinforcement elements. The as-synthesized materials were then characterized by the X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), elemental dot-map spectroscopy (EDS). Electrochemical analyzes were performed with impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge tests.

It has been observed that Li-NMC/Graphene/MWCNNT free standing electrode exhibits superior electrochemical performance when compared with commercially available Li-NMC after electrochemical tests.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Li-iyon piller, şarj edilebilir bataryalar hususunda yüksek enerji ve güç yoğunluğunun eşsiz bir kombinasyonuna sahiptir. Bu niteliklerinden ötürü günümüzde, taşınabilir elektronik, elektrikli el aletleri ve hibrit/tam elektrikli araçlar için tercih edilen teknoloji haline gelmiştir [1]. Elektrikli araçlar (EV'ler) benzinle çalışan ulaşımın çoğunu gelecekte değiştirebilirse, Li-iyon piller sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltacaktır [2]. Li-iyon pillerin yüksek enerji verimliliği, aynı zamanda, rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir kaynaklardan toplanan enerjinin kalitesinin iyileştirilmesi de dahil olmak üzere çeşitli elektrik şebekesi uygulamalarında kullanılmalarına sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Böylelikle enerji etkin ve sürdürülebilir bir ekonominin inşasına katkıda bulunacaktır. Bu nedenle Li-iyon piller hem endüstri hem de devlet finansman kurumlarından yoğun ilgi görmektedir ve bu alanda araştırmalar son yıllarda önemli artış göstermektedir.

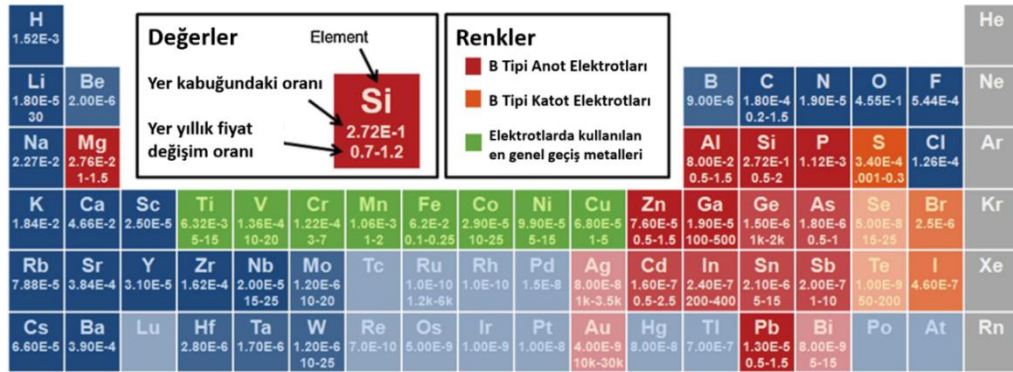
Ancak yakın geleceğe baktığımızda, Li-iyon pillerin uzun vadede dünyanın taşınabilir enerji depolama ihtiyaçlarını karşılayabileceğinden şüphe duyan birçok çalışma ve projenin de bulunduğu görülmektedir. Özellikle taşımacılık ve şebeke uygulamaları için Li-iyon bataryalar şu anda ekonomik görülmemektedir [3]. Aynı zamanda, Li-iyon pillerin diğer batarya türlerine göre bazı temel avantajları bulunmaktadır. İlk olarak, Li, periyodik cetveldeki en düşük indirgenme potansiyeline sahiptir. Bu durum ise Li esaslı pillerin mümkün olan en yüksek hücre potansiyeline sahip olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, Li üçüncü en hafif elementtir ve herhangi bir tek yüklü iyonun en küçük iyonik yarıçaplarından birine sahiptir. Bu faktörler, Li-esaslı pillerin yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip olmasını sağlamaktadır. Son olarak, çok değerlikli katyonlar, iyon başına daha yüksek şarj kapasitesine izin verse de, ek yük, hareketliliklerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Katı elektrotlardaki iyonik

difüzyonun genellikle pil gücü performansı için hız sınırlayıcı faktör olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bu tür alternatif bataryaların geliştirilmesi için büyük bir engel teşkil etmektedir.

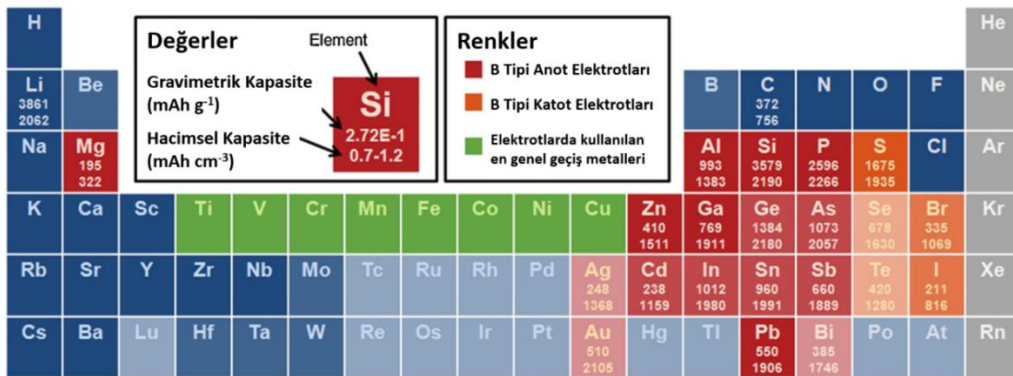
Yakın gelecekte de Li kaynaklarında herhangi önemli bir kıtlığın yaşanma olasılığı düşüktür [4,5]. Petrol kaynakları ile ilgili olarak benzer iddialar yapılmış olsa da, mevcut rezerv ve kaynakların arama ve madencilik teknolojilerinin gelişimi ile de büyümeye devam ettiği görülmektedir. Ayrıca, yer kabuğunda bulunan Li miktarı, küresel bir otomobil filosuna güç vermek için yeterlidir [6]. Ancak yükselen fiyatlar Li-iyon bataryalar için sorun yaratabilir çünkü maliyet yenilenebilir enerji uygulamalarına genişlemesini engelleyen en önemli faktördür. Öyle olsa bile, şu anda Li-iyon pillerin maliyetinde önemli bir faktör değildir. Li, toplam maliyetin sadece küçük bir bölümünü oluşturan katot ve elektrolitte kullanılmaktadır [7]. Bu bileşenlerin içinde, işleme maliyeti ve katotlardaki kobalt maliyeti, en önemli faktörlerdir [8]. Temel avantajları göz önüne alındığında, Li-iyon piller, uzun yıllar boyunca taşınabilir elektrokimyasal enerji depolamasına hakim olmaya devam edecektir.

Li-iyon piller, portatif elektrokimyasal enerji depolamanın ilk seçim kaynağı olduğundan, maliyetlerini ve performanslarını iyileştirmek, uygulama alanlarını büyük ölçüde genişletebilir ve yeni teknolojilerin geliştirilmesine ışık tutabilir. Li-iyon pillerde alanın yapılmış çalışmaların büyük bir kısmı şu ana kadar elektrot malzemeleri üzerinde olmuştur. Daha yüksek potansiyel değerine ve yüksek şarj kapasitesine sahip elektrot çiftlerinin geliştirilmesi ile daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip Li-iyon bataryalar geliştirilebilir. Böylelikle bu tür bataryalar daha küçük ve daha ucuz hale getirilebilir.

(a)

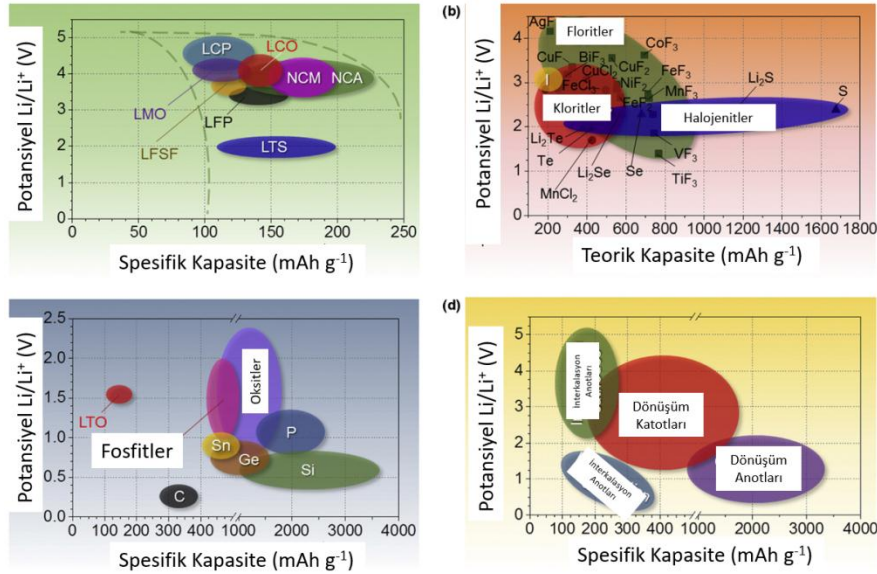


(b)



Şekil 1.1. (a) Yapısı içerisinde Li iyonlarını konuk edebilen elementlerin (a) mevcut durumu ve (b) kapasite değerleri [9].

Şekil 1.1.(a), çeşitli metallerin toptan fiyatlarını ve elementlerin yer kabuğunda bulunma oranlarını göstermektedir [9]. Elektrotlar saf metal külçeler halinde üretilmese de fiyatlar nispi farklılıkları gösterebilecektir. Şekil 1.1.'den de anlaşılacağı üzere Mn elementi açıkça Co elementinden çok daha ucuzdur. Bu maliyet farkı ise iki metalden üretilen katot malzemelerindeki maliyet farkını açıklamaktadır. Elementlerin bolluğu ise kullanılabilirliği konusunda bir sınırlamayı temsil etmektedir. Gerçek mevcudiyet arz ve talebe de bağlı olsa da, bu grafik bazı unsurların avantajlarını da ifade etmektedir. Örneğin, P ve S elementleri, sırasıyla Grup V ve VI'daki daha iletken elementlerden çok daha fazladır. Son olarak, Li ile dönüşüm reaksiyonlarına giren elementlerin teorik spesifik ve hacimsel kapasiteleri Şekil 1.1.(b)'de gösterilmektedir.

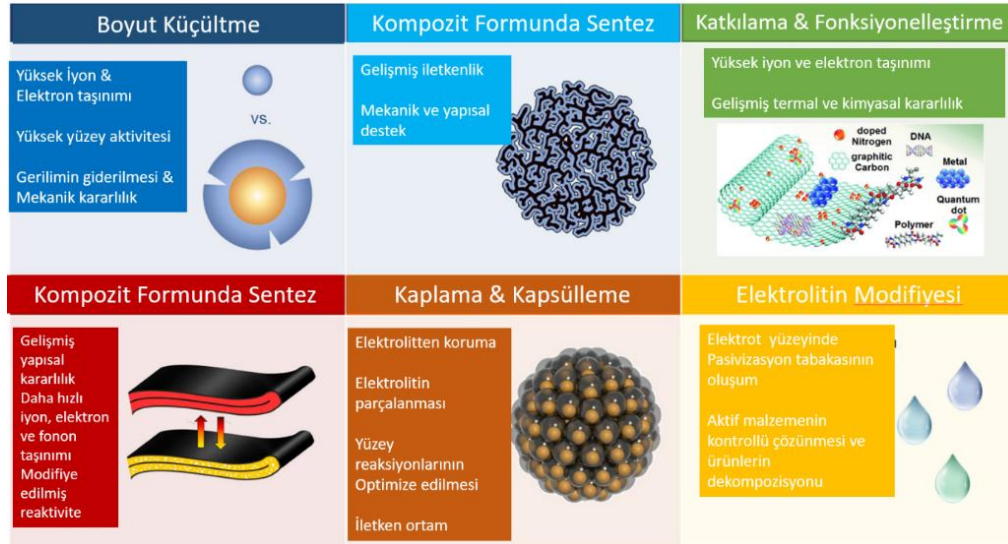


Şekil 1.2. (a) İnterkalasyon tipi katotların deneysel, (b) dönüşüm türü katotların teorik, (c) dönüşüm türü anotların deneysel deşarj potansiyel ve spesifik kapasite değerlerinin ortalama aralığı ve (d) elektrotların tüm türlerinin ortalama deşarj potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri [10].

Çoğu katot malzemesinin bileşik formunda olmasından ötürü periyodik cetvel formunda karşılaştırma yapmak maalesef kullanışlı değildir. Şekil 1.2. deneysel (anotlar ve interkalasyon katotları için) veya teorik (katotları elektrotları için) kapasite değerlerine karşılık ortalama elektrot potansiyelini gösteren kapsamlı bir grafik türüdür. Bu grafik yoluyla çeşitli anot ve katot elektrot kombinasyonlarının ve bunların teorik hücre voltajını, kapasitesini ve enerji yoğunluğunu değerlendirmesini sağlamaktadır. Grafik ayrıca, seçilen elektrot malzemeleri için uygun elektrolitleri, katkı maddelerini ve akım toplayıcılarını tanımlamak için de kullanılabilir. Grafik üzerinde bulunan interkalasyon malzemeleri için kısaltmalar (Şekil 1.2.(a)): “lityum kobalt oksit” için LCO, “lityum manganez oksit” için LMO, “nikel kobalt manganez oksit” için NCM, “nikel kobalt alüminyum oksit” için NCA, “lityum kobalt fosfat” “lityum demir fosfat” için LFP, “lityum demir florosülfat” için LFSF ve “lityum titanyum sülfat” için LTS şeklinde tanımlanmıştır.

Yeni tür elektrot malzemelerinin ticarileşebilmesinin sağlanabilmesi amacıyla için literatürde çeşitli stratejiler kullanılmıştır. Bu stratejilerin bir özeti ise Şekil 1.3.’de özetlenmiştir ve genellikle malzeme türü, kristal yapısı veya reaksiyon mekanizmasına bakılmaksızın benzerlik göstermektedirler. Proje çalışmamızda,

ticari olarak mevcut olmayan ve hali hazırda kullanılan malzemelerden gelecek vadeden ticarileştirilebilecek yeni tür malzemelere kadar bir dizi katot ve anot elektrotları üzerinde sistematik bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin temel özellikleri, ticarileşmesi hususunda çeşitli fırsatlar ve zorlukların yanı sıra son gelişmeler de tartışılmıştır [10-15].

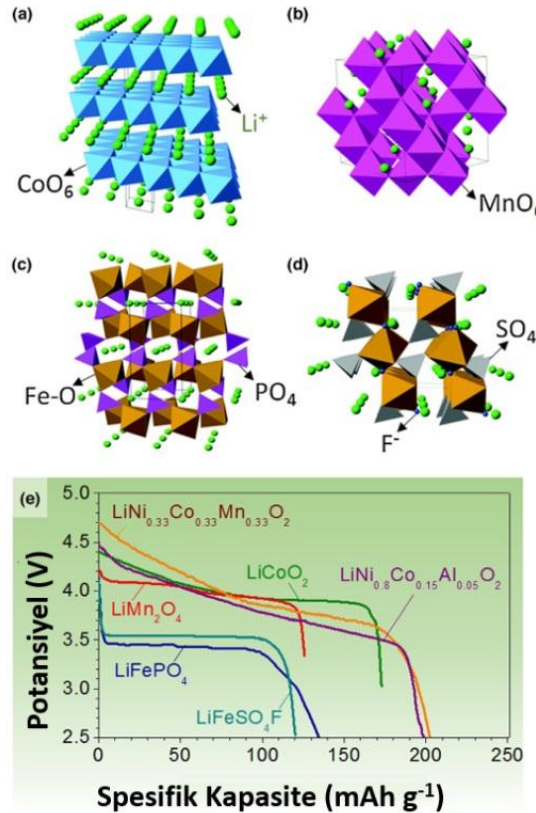


Şekil 1.3. Elektrot malzemeleri hususunda geliştirilmiş çeşitli stratejiler [15].

1.1. Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Katot Malzemeleri

Li-iyon bataryalarda kullanılmakta olan katot elektrotları konuk iyonlarını depolayabilen bir katı ağ yapısıdır. Konuk iyonlar bu elektrot yapısı içerisinde tersinir şekilde eklenebilir ve/veya çıkarılabilir. Li-iyon bataryalarda katot elektrot olmaya uygun yapılar ağırlıklı olarak metal halojenitler, geçiş metali oksitleri ve polianyon bileşikleridir. Bu bileşikler ise Şekil 1.4.'den de görülebileceği gibi katmanlı, spinel, olivin ve tavorit gibi birkaç kristal yapıya bölünebilir. Katmanlı yapı, Li-iyon pillerde ticari katot malzemeleri olarak çalışılmış ilk katot elektrotu bileşiğidir. TiS_3 ve $NbSe_3$ dahil olmak üzere metal halojenitler, uzun zaman önce olası interkalasyon katodu malzemeleri olarak çalışılmıştır [16]. Halojenit esaslı katot elektrotları arasındaki $LiTiS_2$ (LTS) de, uzun çevrim ömrüne (1000+ döngü) ilave olarak yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu nedeniyle çalışılmış ve Exxon tarafından ticari hale getirilmiştir [17,18]. Bununla birlikte, en çok kullanılan interkalasyon katodu araştırması, daha

yüksek çalışma voltajı ve daha yüksek enerji depolama kapasitesi nedeniyle geçiş metali oksit ve polianyon bileşikleri üzerinde odaklanmıştır. Günümüzde tipik olarak çalışılan interkalasyon katotları Şekil 1.4. ve Tablo 1.1.'den de görülebileceği gibi yaklaşık olarak 3 – 5 V ortalama potansiyel aralığında 100 - 200 mAh/g özgül kapasiteye sahiptir.



Şekil 1.4. (a) tabakalı LiCoO_2 , (b) spinel LiMn_2O_4 , (c) olivin yapılı LiFePO_4 ve tavorit yapılı LiFeSO_4F türü katot elektrotlarının kristal yapısı ve deşarj profilleri ve (e) önemli katot elektrotlarının tipik deşarj profilleri [17].

1.2. Geçiş Metal Oksit Esaslı Katot Elektrotları

Goodenough [19] tarafından sentezlenmiş LiCoO_2 (LCO), katmanlı geçiş metali oksit katotlarının ilk ve ticari olarak başarılı türüdür. Orijinal olarak SONY tarafından ticarileştirilen bu malzeme hala ticari Li-iyon pillerin çoğunda kullanılmaktadır. Oktahedral bölgelerdeki Co ve Li, değişen tabakaları işgal eder ve Şekil 1.4.a'dan da görüleceği gibi altıgen bir simetri oluşturur. LCO, 274 mAh g^{-1} yüksek teorik kapasiteye ve 1363 mAh cm^{-3} yüksek teorik hacim kapasitesine sahiptir. Bunun yanı sıra, düşük kendi kendine deşarj oranı, yüksek deşarj voltajı ve iyi çevrim performansı nedeniyle çok çekici bir katot malzemesidir [20,21].

LCO dışında ticarileşmiş diğer katot elektrotlarına örnekler ise Tablo 1.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri.

Kristal Yapı	Bileşik	Kapasite (mAh g ⁻¹)		Ortalama Potansiel (V)
		Teorik/Deneysel	Hacimsel Kapasite (mAh cm ⁻³) Teorik/Deneysel	
Tabakalı	LiTiS ₂	225/210	697	1,9
	LiCoO ₂	274/148	1363/550	3,8
	LiNiO ₂	275/150	1280	3,8
	LiMnO ₂	285/140	1148	3,3
	LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,332}	280/160	1333/600	3,7
	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	279/199	1284/700	3,7
	Li ₂ MnO ₃	458/180	1708	2,8
Spinel	LiMn ₂ O ₄	148/120	596	4,1
	LiCo ₂ O ₄	142/84	704	4
Olivin	LiFePO ₄	170/165	589	3,4
	LiMnPO ₄	171/168	567	3,8
	LiCoPO ₄	167/125	510	4,2
Tavorit	LiFeSO ₄ F	151/120	487	3,7
	LiVSO ₄ F	156/129	484	4,2

Ancak, LCO esaslı katot elektrotlarındaki en önemli kısıtlamalar yüksek maliyetleri, düşük termal kararlılıkları ve yüksek akım oranlarında veya derin deşarjlarda hızlı kapasite kaybına uğramasıdır. LCO katotları Co'nun yüksek maliyeti nedeniyle pahalıdır. Düşük termal kararlılığı, katodun belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldığında oksijenin ekzotermik salınımına neden olur. Böylelikle hücrenin alevlere dönüşebileceği bir reaksiyonu tetikleyebilir [22]. Termal kaçaklar, geçiş metali oksit katotları için genel bir problem teşkil etmektedir. Özellikle LCO, ticari katot malzemeleri arasında en düşük termal kararlılığa sahiptir [23,24]. Termal kararlılık büyük ölçüde hücre tasarımı ve hücre boyutu gibi malzeme dışı etkenlere bağlı olmasına rağmen, LCO katotlardan salınan oksijen ve organik materyaller arasındaki ekzotermik reaksiyondan dolayı, hücrenin ~200°C'yi geçmesinden hemen sonra termal kaçış kaçınılmaz hale gelir. Hızlı deşarj sırasında (4,2 V'nin üzerinde, yaklaşık %50 veya daha fazla Li iyonun katottan ayrılması anlamına gelir), altıgenden monoklinik simetriye doğru kafesin bozulmasını tetikler ve bu değişiklik çevrim

performansını bozar [25]. Pek çok farklı metal türü (Mn, Al, Fe, Cr) [26-29] Co için kısmi olarak katkı ikameler olarak çalışılmış, fakat sınırlı performans göstermiştir. Bunun yanı sıra yüzey kaplamaları (Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) [30,31]. LCO'nun kararlılığını ve performans özelliklerini artırmak amacıyla çalışılmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen bulgular özellikle LCO'nun elektrolitle teması sonrası meydana gelen yan reaksiyonların önemli ölçüde ortadan kaldırıldığını göstermiştir.

LiNiO_2 (LNO), LCO ile aynı kristal yapıya ve 275 mAh g^{-1} 'lik benzer bir teorik spesifik kapasiteye sahiptir. LNO esaslı katot elektrotlarının çalışılmasındaki temel motivasyon Co esaslı malzemelere kıyasla yüksek enerji yoğunluğu ve düşük maliyetidir. Ancak, saf LNO Li-iyon bataryalar için uygun katotlar değildir. İnterkalasyon işlemleri sırasında Ni^{+2} iyonlarının, Li iyonlarının difüzyon yollarını bloke etmekte ve de-interkalasyon sırasında ise bölgelerini değiştirme eğilimine girmektedirler [32]. LNO ayrıca LCO'dan termal olarak daha da kararsızdır [33]. Ancak LCO yapısı içerisine Ni'in Co ile kısmi yer değiştirmesi, katyonik bozukluğun azaltılmasında etkili bir yol olarak bulunmuştur [34]. Literatür çalışmaları yüksek hızda ortaya çıkan yetersiz termal kararsızlığı Mg katkısı ile önemli ölçüde iyileştirilmiştir [35]. Bunun yanı sıra, az miktarda Al eklenmesi de hem termal kararlılığı hem de elektrokimyasal performansı önemli ölçüde artırmıştır [36,37].

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) türü katot elektrotları Panasonic tarafından Tesla elektrikli araçlarında ticari batarya elektrotu olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Geleneksel LCO katot elektrotları ile karşılaştırıldığında yüksek tersinir spesifik kapasite değerine ($\approx 265 \text{ mAh g}^{-1}$) ve uzun raf ömrüne sahiptirler. Ancak yüksek sıcaklıkta kullanılmaları halinde ise ($40 - 70^\circ\text{C}$) katı elektrolit arayüzeyinin büyümesine ve arayüzeylerde oluşan mikro çatlaklardan ötürü çok hızlı bir kapasite kaybı da yaşayabilmektedirler [38,39].

Co ve Ni elementlerine kıyasla çok daha ucuz ve az zehirleyici etkiye sahip olan LiMnO_2 (LMO) katot elektrotları da umut vericidir. LMO esaslı katot elektrotları ilk kez yaklaşık 20 yıl önce sentezlenmiştir [40]. Ancak günümüzdeki sentezleme

şartları 20 yıl öncesi ile karşılaştırıldığında daha az empürite içeren, yüksek kristalinite derecesine sahip ve çevrim ömrü daha geliştirilmiş LMO esaslı katot elektrotları ticari olarak mevcut durumdadır [41]. Ancak tabakalı LMO katot elektrotlarının çevrim performansları şu nedenlerden hala tatmin edici değildir;

- Li iyonların yapıdan ayrılması ile tabakalı yapının spinel yapıya dönme eğilimi sergilemesi;
- Elektrokimyasal çevrimler süresince tabakalı yapıdan Mn iyonlarının liç edilmesi [31].

Elektrokimyasal prosesler sonucunda Mn^{+3} iyonları, Mn^{+2} ve Mn^{+4} 'e dönüşüm gerçekleştirirken meydana gelen disproporisionlaşma reaksiyonları sonucunda Mn iyonları çözeltiye geçer ve bu işlem Mn içeren tüm katotlarda da gözlemlenir. Mn^{+2} iyonlarının elektrolit içinde çözünmesi elektrot yüzeyindeki katı elektrolit arayüzeyinde kararsız olmasına neden olur. Literatür çalışmaları incelendiğinde elektrolit içerisindeki Mn konsantrasyonunun artışı ile birlikte anot yüzeyindeki katı elektrolit arayüzeyinin de önemli ölçüde artış gösterdiği görülmüştür [42-45]. Katı elektrolit arayüzeyindeki artış grafit esaslı anot elektrotlarının empedans değerlerinde de önemli artışa neden olduğu saptanmıştır [44]. Tabakalı LMO yapısından Mn çözünmesi durumu özellikle oda sıcaklığında kristal yapı içerisine katyonik elementlerin ilavesi ile nispeten çözülmüş olmasına karşılık yüksek sıcaklıklardaki kararsızlıkları devam etmektedir [45-47].

Tabakalı LCO'dan daha ucuz olan katot malzemelerinin geliştirilmesi konusundaki yapılan araştırma çalışmaları, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ (NMO) katot elektrotlarının elde edilmesine sebep olmuştur. NMO esaslı katot elektrotlarının düşük maliyetli oluşu ve LCO esaslı katot elektrotlarına benzer enerji yoğunluklarına sahip olması Li-iyon bataryalar için oldukça çekici bir elektrot haline gelmesini sağlamıştır. Yapı içerisine Ni iyonlarının katılanması Li iyonlarının hareket kabiliyetlerine önemli ölçüde geliştirmiştir. Ancak elektrokimyasal prosesler süresince katyonların çözelti içerisinde karışması Li iyonlarının difüzyon hızlarında büyük düşümlere neden olabilir [48]. Ab-initio hesaplamalı modelleme yöntemleri ile yapılan çalışmalar, düşük değeriğe sahip geçiş metali katyonlarının (Ni^{+2}) elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde

geliştirdiğini göstermiştir. İyon değiştirme yöntemiyle sentezlenen NMO katot elektrotlarının çok düşük kusur yoğunluğuna sahip oldukları ve 6C gibi yüksek bir hız oranında bile 180 mAh g⁻¹'lık bir spesifik kapasite değeri sergileyebileceği raporlanmıştır [49].

Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O₂ yapısı içerisine Co'nun ilave edilmesi ile kararlılığın daha da arttığı görülmüştür [50]. LCO esaslı katot elektrotları ile karşılaştırıldığında LiNi_xCo_yMn_zO₂ (NMC) yapısı daha yüksek spesifik kapasite ve benzeri bir çalışma potansiyeline sahiptir. Bunun yanı sıra LCO'den daha düşük Co içeriğine sahip olması bu elektrotların maliyetlerini de önemli ölçüde düşürmektedir. Stokiyometrik olarak LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂ kristal yapısına sahip NMC bileşiği ticari olarak kabul görmüş en önemli katot elektrotudur. Makro boyutta sentezlenmiş olan NMC elektrotlarından yaklaşık olarak 234 mAh g⁻¹'lık bir spesifik kapasite değerinin yanı sıra oldukça kararlı bir çevrimsel ömür değeri de elde edilmiştir [51].

Spinel LiMn₂O₄ (LMO) [52] Mn'in yer kabuğundaki bolluğu, düşük maliyeti ve çevre dostu olmasından dolayı önemli bir katot elektrotudur. Li tetrahedral 8a bölgelerinde bulunur ve Mn, bir ccp oksijen anyon dizisinde oktahedral 16d bölgelerinde bulunur (Şekil 1.4.b). Li iyonları, üç boyutlu yapıda boş tetrahedral ve oktahedral arayer boşluklarından geçebilir. Tam hücrelerde uzun süreli çevrimsel performansının düşük oluşu, elektrolit ile tersinir olmayan yan reaksiyonlardan, delitasyona uğramış LMO'dan oksijen kaybının meydana gelmesinden, Mn'in çözünmesinden ve özellikle hızlı C-oranlarında yüzeyde tetragonal Li₂Mn₂O₄ oluşmasından kaynaklandığına inanılmaktadır [53,54]. Nanopartiküllerin kullanılmasıyla, daha kısa Li⁺ difüzyon uzunlukları ve geliştirilmiş elektronik taşınma sayesinde hız performansı büyük ölçüde geliştirilmiştir. Birçok farklı grup LMO nanotellerin ve mezo-gözenekli LMO'nun bu tür katot elektrotlarının umut verici sonuçlar ortaya çıkardığını raporlamışlardır [55-59]. İndirgenmiş difüzyon uzunlukları da çözünme problemini artırsa da, yüzeylerinin ZnO gibi metal oksitlerle [60], Mn açısından zengin katmanlı yapılarla kaplandığında [61], metal katkılaması yoluyla [62], oksijen stokiyometrinin değiştirilmesiyle [63], farklı katot materyalleri ile

harmanlanmasıyla [64] ve yüzeylerinde kararlı bir katot SEI tabakası oluşturulmasıyla bastırılabilceği raporlanmıştır [65-67].

1.3. Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Anot Malzemeleri

Li-iyon bataryalarda metalik Li'un dendritik yapıda büyüyerek kısa devrelere neden olabilmesinden ötürü farklı türde bir anot malzemesi gereklidir. Ayrıca, metalik Li zayıf çevrim ömrüne sahiptir. Li metal anotların etkin bir şekilde anot elektrotu olarak kullanımına dair birçok çalışma bulunmasına karşılık; bu konu burada ele alınmayacaktır [68-70].

1.3.1. Grafit ve sert karbon esaslı anot elektrotları

Li-iyon bataryalarda karbon esaslı anotlar 25 yıldan uzun bir süredir önce ticari olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır ve hala tercih edilen en önemli anot malzemesidir. Karbona elektrokimyasal aktivite, iyi 2D mekanik kararlılık, elektriksel iletkenlik ve Li aktarımı sunan grafen düzlemleri arasındaki Li'nin interkalasyonundan ileri gelmektedir. Bu şekilde 6 C atomu 1 Li atomu konuk edebilmektedir. Karbon esaslı anot elektrotların en önemli özellikleri yüksek elektriksel iletkenlik ve litasyon/delitasyon sırasında meydana gelen nispeten düşük hacim değişimi, düşük maliyeti, bol miktarda bulunması ve düşük delitasyon potansiyeline sahip olmaları verilebilir. Böylece karbon, diğer interkalasyon tipi anot malzemelerine kıyasla nispeten düşük maliyetli, bol bulunması, orta yoğunlukta enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve çevrim ömrü açısından çekici bir dengeye sahiptir. Karbon gravimetrik kapasitesi çoğu katot malzemesinden daha yüksektir, ancak ticari grafit elektrotların hacim kapasitesi hala küçüktür (330 - 430 mAh cm⁻³).

Ticari karbon anotları büyük ölçüde iki tipe ayrılabilir. Grafit karbonlar büyük grafitli tanelere sahiptir ve teorik yük kapasitesine yaklaşabilmektedir. Bununla birlikte, grafit karbonlar düşük erime noktasına ve hızlı Li aktarımına bağlı olarak tercih edilen bir propilen karbonat (PC) esaslı elektrolit ile iyi bir şekilde reaksiyon veremez. PC, grafit düzlemleri arasındaki Li⁺ ile birleşerek grafitin

soyulmasına ve kapasite kaybına neden olmaktadır [71]. Çözelti interkalasyonu olmasa bile, bazal düzlemlerde Li interkalasyonu meydana gelir ve bu nedenle SEI de tercihen bu düzlemlerde de oluşur [72]. Li interkalasyonu sırasında, tek kristalli grafitik partiküller, kenar düzlemleri boyunca tek eksenli% 10'luk gerilime maruz kalırlar [73,74]. Böyle büyük bir zorlanma SEI'ye zarar vererek ve hücrenin çevrim ömrünü azaltmaktadır. Son zamanlarda, grafitli karbonlar, hassas kenar düzlemlerini elektrolitten korumak ve yüksek kulombik verim elde etmek için ince bir amorf karbon tabakası [75,76] ile kaplanmıştır.

Sert karbonlar düzensiz oryantasyonlu küçük grafitli yapıya sahiptir ve soyulmaya karşı çok daha az hassastırlar. Bu yapılar ayrıca, aralarında nano boşluklar barındırmakta, bu da azalmış ve izotropik hacim genişlemesi ile sonuçlanmaktadır. Nano boşluklar ve kusurlar ayrıca teorik 372 mAh g⁻¹'den fazla kapasiteye izin vererek daha yüksek gravimetrik kapasite sağlarlar [77-79]. Bu tür nitelikleri sert karbonları yüksek kapasiteli ve yüksek çevrim ömrüne sahip bir anot elektrotu malzemesi yapar. Bunun yanı sıra, kenar düzlemlerinin büyük bir kısmında SEI oluşumu artış gösterir ve buna bağlı olarak kulombik etkinlikte birkaç döngü sonunda hızlı bir düşüş gözlemlenir. Söz konusu durum tam hücrelerde kullanımını önemli ölçüde azaltır. SEI oluşumunun diğer önemli bir dezavantajı ise parçacıkların yoğunluğunu ve hacimsel kapasiteyi azaltmasıdır. Son olarak, hidrojen atomları gibi safsızlıklar da karbon esaslı anotlarda geliştirilmiş kapasite sağlayabilir [76]. Ancak, bu tür elektrotlar daha büyük voltaj histeresisinden, daha yüksek geri dönüşümsüz kapasite kaybından ve hatta daha düşük hacimsel kapasiteden muzdariptir ve dolayısıyla ticarileştirilmesi de olası değildir [75].

1.3.2. Alaşım türü anot elektrotları

Li-iyon pillerde kullanılabilecek metal ya da alaşım materyalleri son derece yüksek hacimsel ve gravimetrik kapasiteye sahiptirler. Ancak litasyon ve delitasyon sonrası meydana gelen devasa hacimsel değişimleri ticari uygulamalarda yer almalarını engellemektedirler. Söz konusu hacimsel genişleme, aktif parçacıkların parçalanmasına ve elektrik bağlantısının akım toplayıcı

üzerinden kopmasına neden olabilmektedir [80]. Anotlar için hacim değişikliği SEI koruyucu tabakayı tahrip edebilir, bu da sürekli elektrolit ayrışması, Li kaynağının kaybı ve artan hücre empedansı ile sonuçlanmaktadır. Alaşım oluşturma anotları, bu nedenle, genellikle yüksek kütle yüklemelerinde, aktif madde kaybı [81] ve artan hücre empedansı [82] nedeniyle genellikle kısa çevrim ömründen muzdariptir.

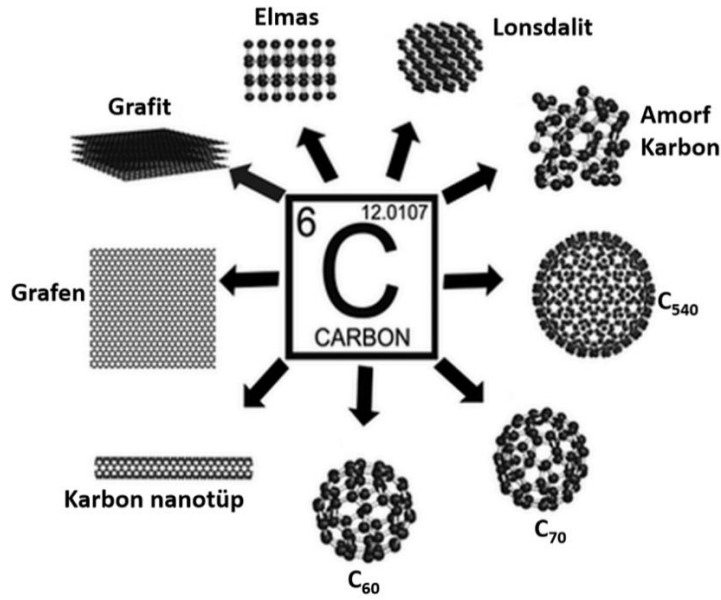
Genel olarak, en başarılı strateji, alaşımın parçacıklarının elektron içinde Li difüzyon yollarını korurken (genellikle bir hiyerarşik yapı gerektirir), mekanik stabilite, elektron taşınması ve Li aktarımı için yeterince küçük boyutlara sahip olan bir karbon kompoziti üretmek olmuştur. Şekil 1.2.b'deki [83] gibi yapı. SEI'yi stabilize etmek için aktif malzeme, hacim genleşmesine izin vermek için yeterli boşluk boşluğu olan bir karbon kabuğunda formunda oluşturulabilir (Şekil 1.2.e) [84-89]. Bu prensip olarak SEI'yi stabilize edebilir ve partiküllerin daha büyük partiküllere dönüşmesini engelleyebilir, bu da yüksek kütle yüklerinde bile yüksek çevrim ömrü sağlar [83]. Elektrolit katkı maddeleri aynı zamanda SEI'yi daha da stabilize edebilir ve çevrim ömrünü uzatabilir [90-92] ve aktif malzemeye bağlanan, yüksek sertliğe sahip olan ve elektrolitlerde minimum düzeyde şişebilen bağlayıcılar, bir karbon kabuğu kullanılmadığında ilave mekanik stabilite sağlayabilir [93-98]. Buna rağmen, tam hücre Li-iyon pil hücrelerinde yüksek (> 800 mAh cm⁻³) hacimsel kapasiteye ve uzun çevrim ömrüne (103+ döngü) sahip yüksek kütle yükleme elektrotları henüz gösterilmemiştir. Ayrıca, nano parçacıkların doğal olarak yüksek yüzey alanına sahip olmaları, bu da büyük miktarlarda SEI oluşumu ve başlangıç döngüleri sırasında geri dönüşümsüz büyük kapasite kaybı ile sonuçlanmaktadır. Anot alaşım elektrotlarından biri olan Si, nispeten düşük ortalama delitasyon potansiyeline, son derece yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasite değerlerine, yer kabuğunda bol bulunmasına, düşük maliyetine, kimyasal kararlılığına ve toksik olmaması nedeniyle en çok dikkati çeken malzemelerden bir tanesi olmuştur [98-100],

Günümüz ihtiyaçlarına daha uygun olarak yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek çevrim ömrüne sahip Li-iyon bataryalarının üretimi için onlarca yıllık çalışma vardır. Bununla birlikte, maliyet, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, çevrim ömrü

ve güvenlik sınırlarını zorlamak için yeni elektrot malzemeleri üzerinde araştırmalar hala devam etmektedir. Çeşitli ümit vaat eden anot ve katot malzemeleri mevcut olmakla birlikte, birçoğu sınırlı elektriksel iletkenlik, düşük iyonik iletkenlik, elektrolit içinde çözünme, düşük termal kararlılık, yüksek hacimli genleşme ve mekanik kırılabilirlik ile diğer istenmeyen etkileşimlerden muzdariptir. Şekil 1.3.'de özetlendiği gibi, bu zorlukların üstesinden gelmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Birçok interkalasyon katotları piyasaya sürülmüştür ve dönüşüm malzemesi teknolojisi yavaş yavaş yaygın bir ticarileşmeye yaklaşmaktadır. Özellikle geçtiğimiz son on yılda elektrot malzemeleri hususunda başarılı araştırma ve projeler yürütülmüştür. Yeni malzeme türleri ve stratejiler Li-iyon bataryaların hiç kuşkusuz gelecek yıllarda hayatımız üzerinde daha büyük bir etkisi olacağı görülmektedir.

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KARBON ESASLI TAKVİYE ELEMANLARI

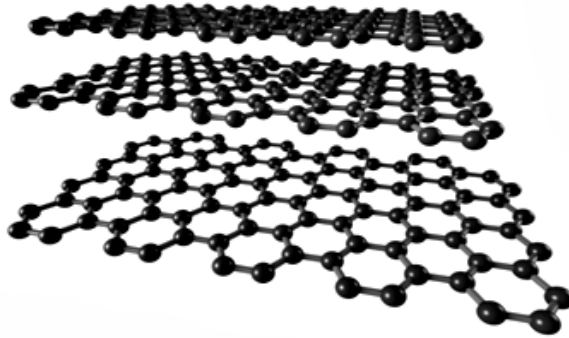
Atom numarası 6 olan “Karbon” doğada en çok bulunan dördüncü elementtir. Karbonun çok çeşitli bağlar yapabilme yeteneği ve bu bağların farklı yapı ve şekillerde olabilmesi takviye edildiği malzemelerde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Karbon atomu temel halde dört değerliklidir ve sp , sp^2 , sp^3 şeklinde orbitaller oluşmasını sağlamaktadırlar. Söz konusu hibrit orbitallerin oluşumu ise farklı düzenlere sahip birden fazla allotropunun bulunmasına neden olmaktadır. Karbon allotropları Şekil 2.1.’den de görülebileceği üzere 0 boyutlu (0D) fulleren, 1 boyutlu (1D) karbon nanotüpler, 2 boyutlu (2D) grafen ve 3 boyutlu (3D) C_{60} , C_{70} , C_{540} , amorf karbon, lonsdalit grafit ve elmaştır [101,102].



Şekil 2.1. Karbonun allotropları [101].

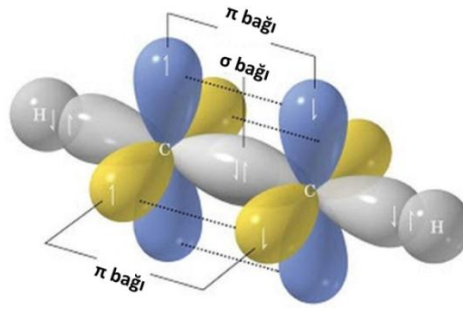
2.1. Grafen

Grafen hususunda ile çalışma Wallace tarafından gerçekleştirilmiş ve “tek katmanlı yapı” olarak tanımladığı grafenin enerji-bant yapısını araştırmıştır. Söz konusu çalışmasından elde ettiği sonuçlardan ise üç boyutlu grafitin elektrokimyasal özelliklerini belirlemiştir. 1960’larda katkılı grafen bileşiklerinin düzlem içi elektriksel iletkenliklerinin grafitte göre daha iyi olmasından dolayı araştırmalar daha da artmış ve bu yıllarda Hanns-Peter Boehm “tek tabaka karbon” anlamında grafen ismini kullanmıştır. Grafen 2004’te Geim and Novoselov tarafından elde edilmiştir. Elde edilen tek tabakalı grafenin üstün elektriksel, mekaniksel, termal ve optik özellikler sergilemesinden ötürü bu konu üzerindeki çalışmalar da hızla artmıştır [103].



Şekil 2.2. Grafenin yapısı [104].

Yapısal olarak grafen, Şekil 2.2.’den de görülebileceği üzere üst üste dizilmiş levhalar halinde karbon atomlarından oluşan grafitin farklı bir türevidir. Bal peteği kristal örgüsü yapısında paketlenmiş birbirine kovalent bağlar ile bağlanmış sp^2 -karbon atomlarının oluşturduğu tek atom kalınlığındaki tabakalardan oluşur. Bu tabakalar birbirine Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Grafen yapısında, karbon atomları 3 tane kendi komşuları olan karbon atomlarıyla σ (sigma) bağı yaparken, $2p$ orbitaliyle de π bağı yapar ve bu bağlar düzlem üzerinde yüksek iletkenlik özelliği sağlarlar [104].



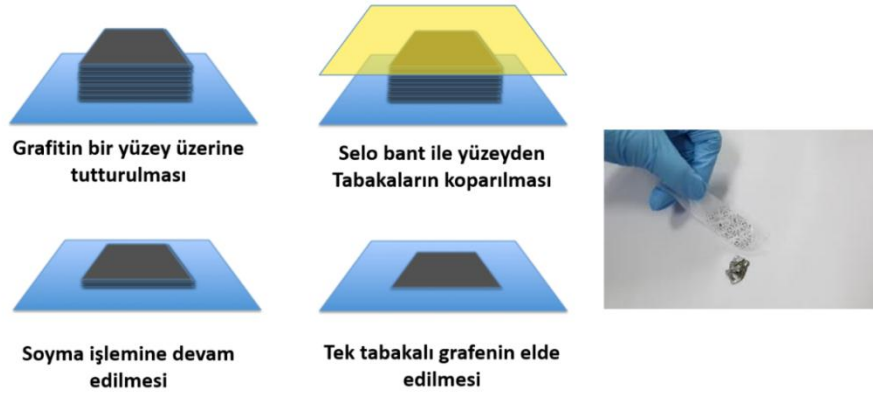
Şekil 2.3. Karbon atomlarının komşu karbon atomlarıyla kurduğu σ (sigma) ve π bağları [104].

Grafitin yapısındaki grafen tabakaları arasında $3,35 \text{ \AA}$, grafeni oluşturan karbon bağları arasında ise $1,42 \text{ \AA}$ masafe bulunmaktadır. Bu niteliği ise grafenin şeffaf ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır. Grafen güçlü karbon bağları nedeni ile çelikten 6 kat hafif, yoğunluğu 6 kat daha düşük, çelikten 6 kat daha sert ve 13 kat daha fazla esneme yeteneğine sahiptir. Grafen reaktif olmadığı için kimyasal olarak kararlıdır. Bunun yanı sıra, yüksek elektron mobilitesi, mükemmel termal iletkenlik, geniş yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), kimyasal kararlılık, üstün elektriksel ve optiksel özellikler gibi ilgi çekici özelliklere de sahiptir. Grafen yapısının elektron hareketine uygun olmasından dolayı bütünleşik devreler için alternatif malzeme haline de gelmektedir. Diğer malzemeler sıcaklıkla kararlılıklarını kaybedip dağılırken grafen kararlılığını koruyabilmektedir. Grafenin en önemli özelliklerinden biride içindeki elektronların fotonlar gibi davranabilmeleri yani, saniyede 800 km gibi bir hızla hareket edebiliyor olmalarıdır [105].

2.2. Grafenin Sentezleme Yöntemleri

2.2.1. Katman ayırma yöntemi

Novoselov ve arkadaşları tarafından 2004 yılında mono kristalli grafit filmlerden grafen hazırlamak amacı ile geliştirilen ilk yöntemdir ve Şekil 3.4.'den de görülebileceği gibi diğer bir adı da Selo bant yöntemidir. Grafen katmanlarının Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olduğu grafitin katmanlarının ayrıştırılıp soyulması ile gerçekleşir. Üretim verimi çok düşük olduğu için seri üretime uygun değildir. Ancak düşük miktarlarda yapılacak çalışma için uygun en basit ve ucuz yöntemdir [106].



Şekil 2.4. Katman ayırma yöntemi [106].

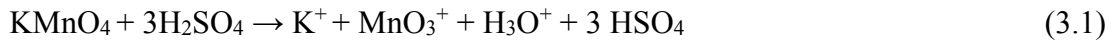
Mekanik ayırma yöntemi, çok düzenli pirolitik grafit tabakaların oksijen plazmada dağlandıktan sonra bir fotorezist üzerinde sıkıştırılıp bir bantla soyulmasıyla gerçekleşir. Elde edilen grafinin tek ya da birkaç tabakadan ibaret olduğu rapor edilmiştir. Mekanik ayırma yönteminin veriminin düşük olması nedeniyle grafitin sıvı fazda tabakalarına ayırıştırma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde grafinin katman - katman ayrılması için 1 - metil - 2 piroldinon (NMP), N-dimetilformamid (DMF), 1,2 - diklorobenzen (ODCB), N ve gamma butirolakton (GBL) gibi yüksek polar çözücüler, benzen ve heksaflorobenzen gibi apolar çözücüler kullanılır. Organik çözücüler ile grafitte c-ekseninde grafit tabakaları arasındaki Van der Waals bağlarını koparmak yoluyla grafinin eldesi sağlanır [106].

2.2.2. Kimyasal indirgeme yöntemi

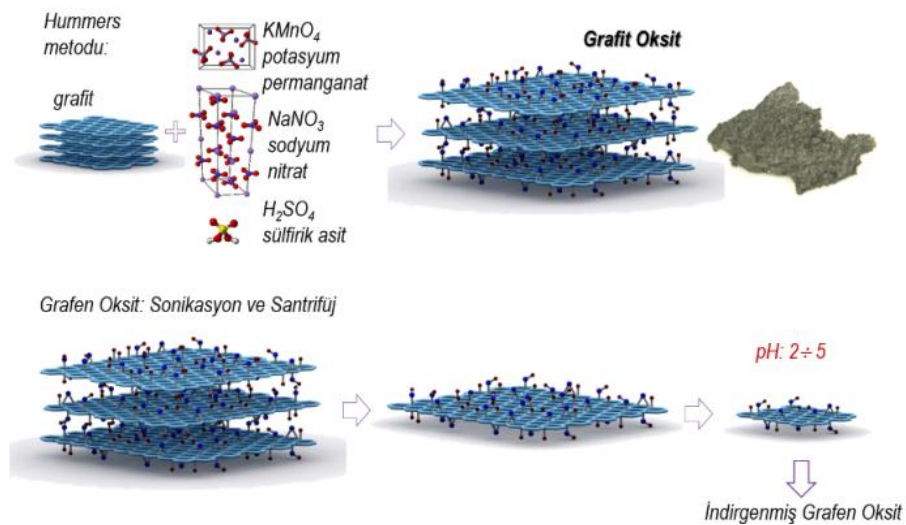
Kimyasal indirgeme yöntemi, grafitin oksitlenmesi sonucu elde edilen grafit oksitinin bir indirgeyici vasıtasıyla oksijenli fonksiyonel gruplardan arındırılarak elde edilmesidir. Mekanik ayırma yönteminin tersine bu yöntemin verimi yüksektir ve fazla miktarda ürün elde edilebilmektedir fakat elde edilen grafit üzerinde kusurlar oluşabilmektedir. Grafit oksit genellikle ultrasonikasyon ile sıvı fazda pul pul döküm yoluyla grafit oksitten hazırlanan, karbon/oksijen atomik oranı yaklaşık 2 olan, aşırı oksitlenmiş bir grafitdir [107].

Grafitin oksidasyonu ilk olarak yaklaşık 150 yıl öncesinde Brodie'nin çalışmalarına dayanmaktadır. Daha sonrasında Staudenmaier ve Hummers bu konu hakkında çalışmalar yapmıştır. Genellikle literatürde bahsedilen grafitin grafit oksitten

sentezi, Hummers metodu ile gerçekleştirilmektedir. Hummers metodunda karbon atomlarına bağlı alkol, karboksilik asit ve epoksi grupları içeren grafen oksit tabakaları elde edilmektedir [108]. Grafen oksit, grafitin sülfirik asit (H_2SO_4) içerisinde sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) ile oksitlenmesi (meydana gelen reaksiyonlar Denklem 3.1 ile 3.2’de gösterilmiştir) sonucu karbonun ağır oksitlenmesi ile elde edilen grafen oksit hidrofilik bir yapıya sahip olup, suyun içinde hızlıca dağılır ve böylece grafen oksit tabakaları arası mesafenin açılması sonucu elde edilir [109].



Grafen oksit ve grafit oksidin kimyasal özellikleri aynı olmasına rağmen yapıları farklıdır ve birbirleri arasındaki dönüşüm Şekil 2.5.’deki gibidir. Ultrasonikasyon uygulanan grafen oksit kararlı ve homojen yapıdadır [110]. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi oksijenli fonksiyonel grupları temizlemesi ile sağlanır bu işlem için hidrazin, sodyum borohidür ($NaBH_4$) gibi indirgeyici ajanlar kullanılır. İndirgeyiciler içinde hidrazin hidrat, su ile reaksiyona girmeyerek çok ince grafen tabakaları üretebildiğinden ve oksijen gruplarını tamamen temizleyebildiğinden daha çok tercih edilmektedir. İndirgeyici olarak $NaBH_4$ ise elde edilen yapıda aglomere olduğu için ve kırılğan yapıda olduğu için kullanım oranı düşüktür [111].

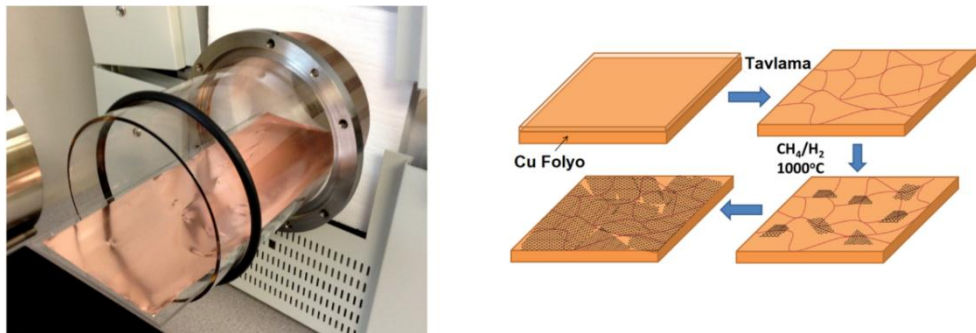


Şekil 2.5. Modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit sentezi [112].

2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB), grafen üretiminde nispeten maliyeti düşük olan bir yöntemdir. Bu yöntem, sıcak kapalı bir hücreye yerleştirilmiş altlık üzerine hidrokarbon gazı salınarak karbonun altlık üzerinde çözünmesi ve altlık soğuduğunda ise altlığın üzerine çöktürülmesi ile uygulanır. Ni, Pd, Ru, Ir ve Cu gibi çeşitli geçiş metallere oluşan altlıklar üzerine uygulanabilir. Grafen tabakalarının morfolojisini ve kalınlığını karbon çözünürlüğü, birikim mekanizması ve büyüme koşulları belirler. Somani ve arkadaşları KBB yöntemi kullanılarak ilk kez birkaç katmanlı grafen filmlerin başarılı olarak üretimini karbon kaynağı olarak asetilen ve altlık olarak Ni folyo kullanılarak rapor etmişlerdir [113].

KBB işleminde Ni altlık, reaksiyon sıcaklığı 1000°C 'nin altında olan ve seyreltilmiş bir hidrokarbon gazı ile 10^{-3} Pa vakuma alınmış boru fırına yerleştirilmiştir. Böylece karbon Ni altlık üzerinde çözünmüş ve Ni soğuduğu zaman karbon altlık yüzeyine çökelmiştir. Son yapılan çalışmalar Ni altlık kullanıldığında üretilen grafenin elektronik özelliklerinin çok iyi olmasına rağmen soğutma süresi, basınç ve sıcaklığın kontrolünün gerektiği, aksi halde üretilen grafenin heterojen kaplandığı ve çok tabakalı olduğunu göstermiştir. Şekil 2.6.'daki gibi Ni yerine Cu altlık kullanıldığında ise büyütme zamanı, sıcaklık ve soğutma aşamasına bağlı olmadan 2-3 tabakalı ve kaliteli grafen üretilebildiği gözlemlenmiştir [114].

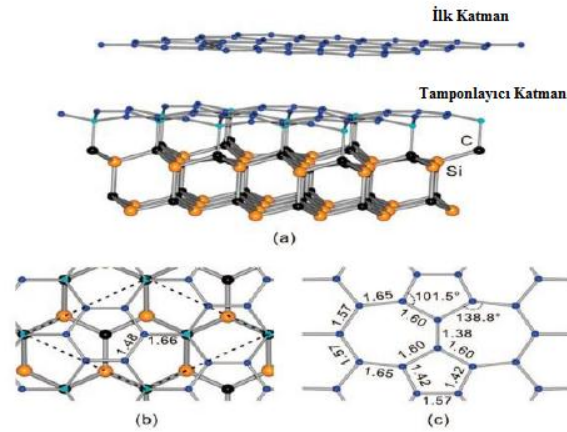


Şekil 2.6. KBB yöntemi ile grafen sentezi [114].

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemde klasik KBB yöntemine göre, daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında grafen üretimi kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir [115].

2.2.4. Epitaksiyel büyüme

Epitaksiyel büyüme, grafenin Silisyum Karbür (SiC) üzerinde büyütülmesi olarak tanımlanır. SiC tabakası şartlarına bağlı olarak 1150°C ile 2000°C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sonucunda silisyum serbest bırakılır ve kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafenin sentezlenmesini sağlarlar. Peng ve arkadaşları, SiC tabaka üzerinde yüksek sıcaklık uygulayarak grafen sentezini rapor etmişlerdir [116].



Şekil 2.7. SiC tabakalarına ısıl işlem uygulanarak gerçekleştirilen grafen. (a) Siyah renkteki atomlar karbonu, turuncu renkteki atomlar silisyumu temsil etmektedir. (b) Isıl işlem sırasında üst tabakanın grafen tabakasına dönüşümünü gösterilmektedir. (c) Grafen sentezi sırasında meydana gelen yapı kusurları gösterilmektedir [116].

2.3. Grafenin Kullanım Alanları

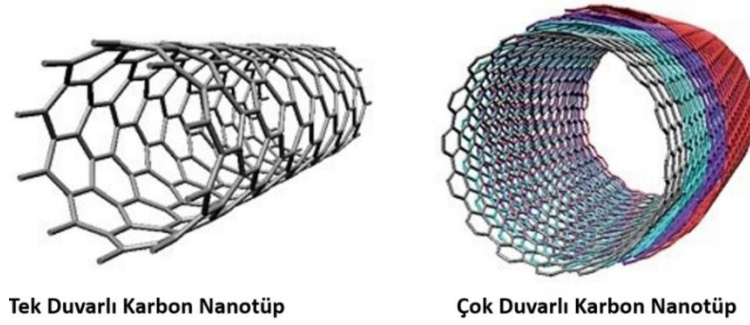
Grafen, şeffaflığı, iletkenliği ve esnek doğası nedeniyle, organik elektronik ve optoelektronik, transistör, Lityum pil, süperkapasitör, sensör gibi kullanım alanlarıyla umut verici bir nanomalzemedir. Elektrokimyasal reaksiyon yerine elektrostatik olarak enerji depolayan elektiksel birimlere kapasitör denir. İletken bir sıvı veya iletken polimer elektrolite daldırılmış iki elektrottan oluşan kapasitör çeşidine ise süperkapasitör denir. Kapasitörlere göre oldukça yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir elektrokimyasal kondansatördür [117].

Süperkapasitörlerde yüksek yüzey alanı, hafifliği, iyi elektrik iletkenliği, diğer malzemelerle uyumluluk ve kontrollü gözenek boyutu dağılımı gibi özelliklerinden dolayı karbon esaslı malzemeler geniş ölçekte kullanılmaktadır. Stoller ve arkadaşları, kimyasal modifiye edilmiş grafen ile hazırladıkları elektrot sırasıyla sulu ve organik elektrolitlerdeki 135 F/g ve 99 F/g'lik spesifik kapasiteler ortaya çıktığını ve yüksek elektrik iletkenliğinin geniş voltaj tarama aralığı üzerinde iyi performans sağladığını rapor etmişlerdir [117].

Ticari Li-iyon pillerde grafit anodun kapasitesi 372 mAh g^{-1} iken anot olarak grafen kullanıldığında kapasitenin 544 mAh g^{-1} olduğu açığa çıkmıştır. Li-iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılan LiCoO_2 , LiFePO_4 ve LiMn_2O_4 'e katılarak araştırmalar yapılmıştır. Hu ve arkadaşları karbon kaplı LiFePO_4 'e %2 oranında grafen katkılayarak 140 mAh g^{-1} spesifik kapasite elde edilmiştir [118]. Bak ve arkadaşları, LiMn_2O_4 /Grafen katotta ağırlıkça %27 grafen kullanılarak 100 çevrim sonunda kapasitenin %90 korunduğunu rapor etmişlerdir. Xiao ve arkadaşları, fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakaları ile üretilen karbon katodun spesifik kapasitesi 1500 mAh g^{-1} seviyelerine ulaştığını raporlamışlardır [119].

2.4. Karbon Nanotüpler (KNT)

Karbon nanotüpler (KNT) Moskovada Kimyasal Fizik Enstitüsünde KNT'ler ve KNT demetleri halinde keşfedilmiştir. 1991'de fulleren sentezinin yan ürünü olarak Tsukuba Labaratuvarında Sumi Iijima tarafından görüntülenmiştir. Son 14 yılda tek katmanlı - KNT ve çok katmanlı - KNT iki temel nanotüp tipinin keşfinde önemli gelişmeler elde edilmiştir. KNT'lerin sentezi, saflaştırılması, temel fiziksel özelliklerinin aydınlatılması konularında ve pratik uygulamalarında kayda değer gelişmeler olmuştur. KNT, grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şeklinde sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur. KNT'ler oldukça uzun silindirik bir yapıya sahiptir. Her iki ucu yarı fullerenlerin sarkık bağlar bırakarak kapanır. Şekil 2.8.'den de görüleceği üzere tek katmanlı karbon nanotüpler tek bir grafenin silindirik hale geçmesi ile oluşur, çok katmanlı tüpler ise birden fazla grafenin birbirleri üstüne sarılması ile oluşur [120].



Şekil 2.8. Karbon nanotüplerin türleri a) Tek duvarlı karbon KNT b) Çok duvarlı KNTler [120].

2.4.1. KNT'lerin Özellikleri

Karbon nanotüpler iyi derecede optik, mekanik, elektronik, termal ve kimyasal özelliklere sahip olduğu için nanoteknoloji alanında önemli bir yere sahiptir. Sahip olduğu özelliklerin yanı sıra boyutlarının küçük olması nedeni ile KNT'lerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde zorluklar yaşanmaktadır. Bu özelliklerin tayini nanotüp türüne, katman sayısına, çok katmanlı KNT'ler için hata karakteristiğine ve daha birçok değişkene bağlıdır. Karbon nanotüpler yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir bu nedenle enerji depolama sistemlerinde önemli bir yere sahiptir. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri hakkında ilk çalışmalar Treacy ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Çok katmanlı KNT'ler için ortalama Young modülü 1 - 1,8 TPa olarak hesaplanmıştır. Diğer karbon allotropları elmas ve grafit gibi KNT'ler tüp eksenleri boyunca en yüksek termal iletkenlik değerine sahiptir [121].

2.4.2. KNT'lerin sentez yöntemleri

Karbon nanotüplerin birçok üretim yönteminin olmasının yanı sıra karbonun yanması ve buhar biriktirme gibi yöntemler sonrası ortaya çıkarılmış olabileceği tahmin edilmektedir. Teknolojik yetersizlikten dolayı tahminler ispatlanamamıştır.

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ile KNT, 500°C - 1000°C sıcaklıkları arasında hidrokarbon atomlarının ısıtılarak parçalanması sonucu geçiş metali ile kataliz edilen hidrokarbon moleküllerinin ayrılması ve metal nano parçacıkların karbon atomlarıyla doyurulması ile elde edilmektedir. KNT'lerin özellikleri, bu yönteminin uygulama sıcaklığına, basıncına, hacmine, gaz konsantrasyonuna,

boyutuna, metalik katalizör uygulanan ön işleme ve reaksiyon süresine bağlıdır. Maliyetleri düşürmek, sentez süresini düşürmek ve son ürünün kalitesini artırmak için sentez esnasında bir katalizör eklenir. Çok tabakalı KNT'ler daha düşük sıcaklıklarda katalizörsüz üretilebilirken, tek tabakalı KNT'ler ise yüksek sıcaklıkta ve metal katalizörler eklenerek üretilmektedir [122].

Plazma ark yöntemi, inert bir gaz atmosferinde iki karbon elektrotu arasından elektrik akımı geçirilmesi tekniği ile uygulanır. Bu yöntemde düşük basınçlı helyum atmosferi altında katyon olan elektrot buharlaşırken, diğer elektrotta biriktirilir. KNT üretimi için en çok elektrik ark deşarj yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, iki karbon elektrot arasında inert atmosferdeki helyum veya argon atmosferi altında elektrik ark deşarjı yapılır. Ark yönteminde saf grafitin buharlaştırılması ve grafit ile metalin birlikte buharlaştırılması şeklinde 2 farklı sentez yapılabilmektedir. Ek olarak oksijen ve karbondioksit ile saflaştırma işlemi gerekmektedir [122].

Lazer ile buharlaştırma yöntemi ile tek tabakalı yüksek kalite ve yüksek saflıkta KNT üretilebilmektedir. Bu yöntemde grafit inert atmosfer altında lazer ışınlarıyla buharlaştırılır ve kuartz tüpün duvarlarında soğutulan KNT'lerin elde edilmesiyle işlem tamamlanır. Lazer ile buharlaştırma yönteminde tek tabakalı KNT üretiminin yanısıra çok tabakalı KNT'de üretilebilmektedir [122].

Son yıllarda elektronik cihaz tasarımında KNT'lerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Nanotüplerin yapısal, kimyasal, elektriksel vb. özelliklerinden en fazla bu tür uygulamalar da yararlanılmaya çalışılmaktadır. Kapasitörler, yakıt hücreleri, gaz depolama, absorbanlar, bio-sensörler, kompozit malzemeler, çok fonksiyonlu malzemeler, nano araçlar, nano cihazlar, nano sistemler KNTlerin kullanıldığı ya da kullanılmasının hedeflendiği uygulama alanlarından bazılarıdır [123].

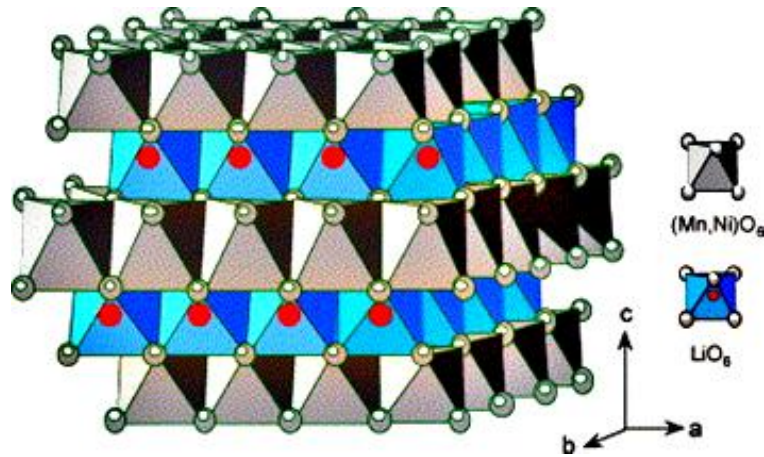
BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN (Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂) KATOTLAR

Önemli enerji depolama cihazları olarak lityum iyon bataryalar (LIB), cep telefonları, kameralar, dizüstü bilgisayarlar, vb. gibi çeşitli elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu ve iyi çevrim performansı gibi özellikleri nedeniyle LIB'lar tercih edilmektedir. Günümüzde LIB'lar, hibrit elektrikli araç (HEA) ve elektrikli araçlar (EA) için büyük ölçüde tercih edilen güç kaynaklarıdır. LiCoO₂, ticari LIB'larda en yaygın olarak kullanılan katot malzemelerinden biridir. Bununla birlikte LiCoO₂, yüksek maliyet, zayıf termal stabilitesi, zehirleyici etkilerinden ötürü ve 130 - 140 mAh g⁻¹lık düşük kapasite gibi dezavantajları nedeniyle HEA ve EA'da kullanımı sınırlandırılmıştır. HEA ve EA'ların gereksinim duyduğu gücü kesintisiz olarak sağlayabilmek amacıyla, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç kapasitesi ve uzun çevrim ömrü ile yeni nesil LIB'ların geliştirilmesi için önemli ölçüde talep vardır. Doğru katot materyalinin seçimi, LIB'ların elektrokimyasal performanslarının iyileştirilmesindeki temel faktörlerden biridir. Son zamanlarda, LiNi_xCo_yMn_zO₂ (NMC), Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ ve LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ katmanlı metal oksitler, geliştirilmiş yapısal stabilite ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, geleneksel LiCoO₂'ye kıyasla daha çok dikkat çekmektedir. Bunlar arasında, Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, nispeten düşük Co içeriği, yüksek özgül kapasitesi ve üstün termal stabilitesi nedeniyle geçiş metali oksitlerinden biri olarak çok fazla ilgi çekmiştir [124,125].

3.1. Li(Ni_{1/3}MN_{1/3}CO_{1/3})O₂ (NMC) Katot Elektrotları

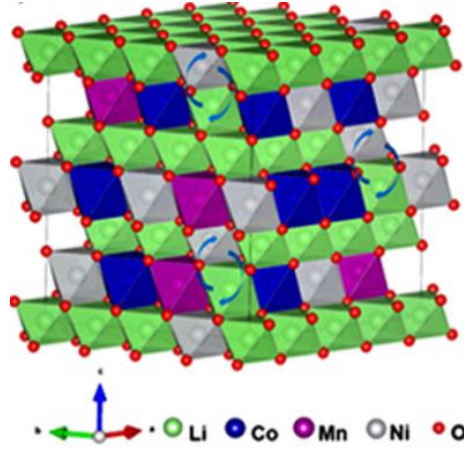
LiMO₂ (M = Co, Ni, Mn, Al, vb) gibi tabakalı oksitler ilgi çeken katot materyalleridir. Şekil 3.1 'de verilmiş olan ve ilk kez Ohzuku tarafından sentezlenmiş olan LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ iyi elektrokimyasal performanslara sahip olduğu görülmüştür. Fakat Li tabakalarında lityum difüzyonunu engelleyen %8 - %10 arası miktarda Ni

iyonları bulunmuştur. Bu yapıda Li tabakaları arasındaki iyon geçişini kolaylaştırmak için yapıya Co eklenerek yapısal kararlılık sağlanmanın yanı sıra iletkenlikte önemli ölçüde geliştirilmiştir [123,124]. Günümüzde ticarileşmiş NMC esaslı malzemeler katot elektrotlarında ciddi problem teşkil eden yüksek kapasite, geliştirilmiş termal kararlılık ve düşük maliyet ile LiB'ler için yeni nesil katot malzemelerinde LiCoO_2 'nin yerine kullanılabilen cazip bir aday olarak detaylı bir şekilde çalışılmıştır [125].



Şekil 3.1. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ için temsili $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı [126].

Katmanlı NMC'nin ideal yapısı, Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Oksijen anyonlar, 6 koordineli oktahedral kristal bölgesinde yer alan katyonlara sahip kübik, kapalı bir kafes oluşturmaktadır. Bu yapıda MO_2 (M: Ni, Mn, Co) plakaları ve Li tabakaları üst üste istiflenmektedir. Li atomları 3a bölgelerinde, Ni, Mn ve Co atomları 3b bölgelerinde, oksijen atomları ise 6c bölgelerinde bulunmaktadır. Li^+ 'nin (0.76 \AA) iyonik yarıçapı, Ni^{2+} (0.69 \AA)'nin iyonik yarıçapına yakındır, dolayısıyla az miktardaki Ni, 3a Li bölgelerini işgal etmektedir ve bu da yapıda katyonların karışmasına sebep olmaktadır [126].



Şekil 3.2. Katmanlı Li-MO₂'nin kristal yapısı (mavi: geçiş metali iyonları; kırmızı: Li iyonları) [126].

Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ katot elektrotlarının sentezi ve elektrokimyasal özellikleri ile olarak Dahn ve Ohzuku tarafından rapor edilmiştir [127]. Sonrasında yapılmış olan araştırmalar ise farklı stokiometrik oranlarda Ni, Mn, ve Co içeren NMC türlerinin yanı sıra yüzey kaplama uygulamaları, yeni sentez yöntemleri ile ilgili olmuştur.

Lue ve arkadaşları tarafından 1999 yılında Ni-Mn-Co dioksidin ilk karışım sentezini çalışmışlardır. Bu katot türünün tipik bir bileşimi, Ohzuku ve Makimura tarafından 2001 yılında piyasaya sürülen ve çok iyi performans sergileyen simetrik yapıdaki geçiş metali olan Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂'dir. Bu yapı 2,5-4,6 V potansiyel aralığında emniyetli olarak 200 mAh g⁻¹'lık bir kapasite değeri sunmaktadır ve yüksek güç oranında bile düşük kapasite kaybı göstermektedir. Söz konusu potansiyel değerlerinde elde edilen kapasite değeri, LiNiO₂ ve LiCoO₂ gibi diğer geçiş metal oksitlerinde elde edilememektedir. Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ ve diğer geçiş metal oksitlerinin karşılaştırılması Tablo 3.1.'de gösterilmektedir [128].

Tablo 3.1. Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ ve geleneksel geçiş metal oksitleri arasındaki karakteristik karşılaştırma [129].

Katot Malzemesi	Spesifik Kapasite (m Ah g ⁻¹)	Potansiyel Aralığı (V)
LiCoO ₂	140	3,0-4,2
LiMnO ₂	190	2,0-4,25
LiNiO ₂	200	2,5-4,2
Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂	200	2,5-4,6

Geçiş metallерinin farklı stokiometrik oranlarda katkılanmaları sağlanarak $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, bileşimi optimize edilmiş ve daha yüksek kapasiteli katot malzemeleri sentezi sağlanmıştır. $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ve LiNiO_2 gibi diğer tabakalı oksitler, metal oksit tabakalarının geçiş metaline ve oksijen iyonlarına bağlı olarak istiflendiği bir yapıya sahiptir. Bu tip yapıda lityum iyonlarının metal oksit tabakaları arasında hareket etmesi sağlanmaktadır. 2001 yılında kobalt içeren ve içermeyen lityum nikel mangan oksit, LiCoO_2 'e alternatif katot malzemesi olarak piyasaya sürülmüştür. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ yapısı Co^{+3} , Ni^{+2} ve Mn^{+4} iyonlarından oluşurken $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ yapısı ise Ni^{+2} ve Mn^{+4} iyonlarından oluşmaktadır. LiCoO_2 esaslı katot elektrotları ile karşılaştırıldığında $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ katot elektrotları daha düşük çalışma potansiyeline sahiptir. Ancak tersinir kapasite değeri daha yüksektir ve katotun maliyetinin düşmesini sağlayan 1/3 oranında Co içermektedir [129].

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, daha düşük maliyet ve üstün güvenlik özellikleri nedeni ile LiCoO_2 yerine benzer bir potansiyel aralığında, benzer enerji yoğunluğu sunarak yeni nesil şarj edilebilir LIB'larda katot olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 'nin 4,6 V'a ulaşan üst voltaj sınırı, 200 mAh g^{-1} 'a yaklaşan bir kapasitenin sağlanmasına yol açar. Pek çok açıdan çekici bir katot elektrotu olmasına rağmen, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 'nin olağan sentezinde hidroksilli $[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{OH}_2]$ veya karbonatlı $[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{CO}_3]$ bileşiklerinin hazırlanması ve daha sonra nihai ürünü oluşturmak için bir lityum kaynağı ile reaksiyona girmesi üretimini zorlaştırmaktadır [130].

Bruce ve arkadaşları, tüm bileşenleri resorsinol ve formaldehit ile birlikte çözeltide karıştırmayı ve daha sonra istenen fazı oluşturmak için kontrollü bir şekilde ısıtmayı içeren $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 'nin daha basit, düzensiz bir makro gözenekli morfolojiyi tek adımda sentezlemişlerdir. Ayrıca elde edilen malzeme sadece sentez için basit olmakla kalmadığı gibi, aynı zamanda hidroksil esaslı yoldan hazırlanan $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 'ye de üstün performans sağladığını gözlemlemişlerdir. 1C oranında 195 mAh g^{-1} kapasite elde edilirken 10C oranında 175 mAh g^{-1} kapasite elde etmişlerdir. Bu kapasiteler sadece aktif malzemenin değil, kompozit elektrotun hacmine dayalı olarak 1C oranında 2244 Wh L^{-1} ve 10C oranında 2008 Wh L^{-1}

pratik hacimsel enerji yoğunluklarına karşılık gelmektedir. Bu da makro gözenekli malzemenin yüksek oranlı performans (güç) sağladığını göstermektedir.

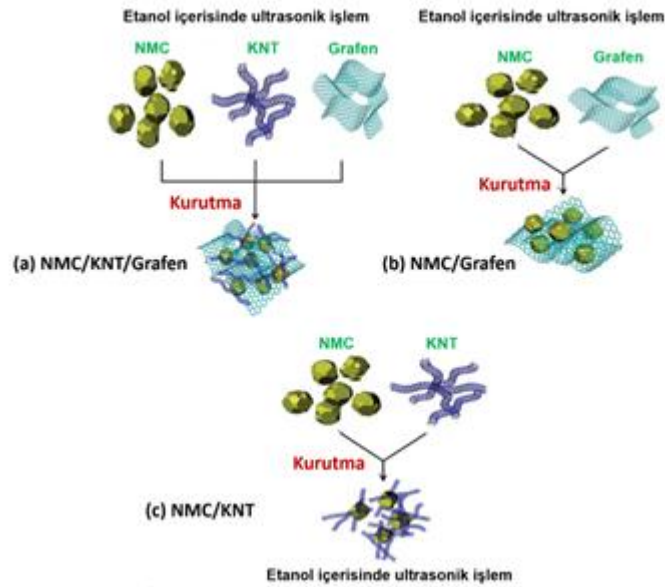
3.2. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ / Karbon Hibrid Katotlar

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ umut vaadeden katot malzemesinin olmasının yanı sıra bazı teknik sıkıntıları da içermektedir. Birincisi $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ve elektrolitler arasındaki istenmeyen ara yüzey reaksiyonlarıdır ki bu da $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 'nin 4.55 V'luk yüksek bir kesme potansiyeline kadar şarj edildiğinde ortaya çıkan $\text{Co}^{3+/4+}$ redoks çiftinin katalitik etkilerine atfedilmektedir. İkinci olarak ise, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'in çevrim kararlılığının azalmasına sebep olan, kristal yapısındaki Li^+ ve Ni^{2+} arasında yapının bozulması ve katyon düzensizliğidir. Üçüncüsü ise, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin nispeten zayıf elektronik iletkenliğidir ve bu da ciddi elektrot polarizasyonuna ve düşük kapasite oranına neden olmaktadır [131].

Ara yüzeydeki yan reaksiyonları önlemek için, araştırmacılar $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'i kimyasal olarak kararlı ve FePO_4 , Al_2O_3 , AlPO_4 vb. gibi elektrokimyasal olarak inert malzemelerle kaplamayı denemişlerdir. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin zayıf elektronik iletkenliği elektrot polarizasyonunu ve dolayısıyla LIB'ların hız kabiliyetini önemli ölçüde etkilediğinden, asetilen siyahı genellikle elektronik iletkenliği arttırmak için iletken katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ile beraber iletken nanoyapılı karbon matrisli, karbon nanotüp (KNT) ve grafen nanoyapılar (GN), yüksek elektronik iletkenlik, geniş yüzey alanı, mükemmel yapısal kararlılık, özgül kapasite, hız kapasitesi ve çevrim stabilitesini geliştirmek için kullanılmıştır. Ancak, hem KNT hem de GN, van der Waals kuvvetinin ve yüzey fonksiyonel gruplarının etkisi nedeniyle aglomere olma eğilimindedir. Tek boyutlu (1D) KNT ve iki boyutlu (2D) GN'nin avantajlarından yeterince yararlanmak için üç boyutlu bir karbon ağı oluştururken, yapının aglomere olmasından kaçınılmalıdır [132].

He ve arkadaşları $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'i grafen ile kaplamışlardır. $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ partiküllerinin etrafını saran grafen tabakaları, elektron göçünü kolaylaştıran bir yol olarak hizmet etmektedir ve bu da daha düşük elektrokimyasal

empedansa neden olmaktadır. Diğer yandan, grafen katmanları ve NMC nanopartikülleri arasındaki boşluklar, Li^+ 'nin difüzyonunu kolaylaştırarak, yüksek kapasite, gelişmiş çevrim stabilitesi ve yüksek performans elde edilmektedir [132]. Chitturi ve arkadaşları, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ elektrot materyalinin deşarj kapasitesini ve hız kapasitesini arttırmak için iletken bir katkı maddesi olarak grafen kullanmıştır. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /grafen kompozit (ağırlıkça %90:10) sırasıyla mikroemülsiyon ve bilyalı öğütme yöntemleri ile üretmişlerdir. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /Grafen kompozit malzemelerinin elektrokimyasal analizleri, yarım hücreler oluşturularak çevrimsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri ile yapmışlardır. Çevrimsel voltamogramlar, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 'ya karşılık gelen tanımlanmış redoks tepkime noktalarını göstermektedir. Galvanostatik şarj-deşarj testleri farklı 0.05C, 1C ve 5C oranlarında, 2,5 - 4,4 V arasında gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /Grafen kompozitin $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'e göre yüksek deşarj kapasiteleri sırasıyla 0.05C, 1C ve 5C'ye göre 188 mAh g^{-1} , 175 mAh g^{-1} ve 165 mAh g^{-1} değerlerini elde etmişlerdir. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /Grafen kompozit yapısında grafen tabakalarının şarj transfer direncini azalttığı için yüksek kapasite ve iyi çevrim performansı elde edildiğini rapor etmişlerdir [133].



Şekil 3.3. NMC/GN(a), NMC/KNT(b) ve NMC/KNT/GN(c) hibrid materyallerinin şematik olarak NMC hazırlanışı [134].

Xing Li ve arkadaşları, Şekil 3.3.'den de görülebileceği üzere yaş kimyasal yöntemle $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{KNT}/\text{Grafen}$ (NMC/KNT/GN) nanoyapılı hibrid malzeme üretmişlerdir. KNT ve GN'nin eklenmesi NMC'nin katmanlı kristal yapısını etkilemediğini gözlemlemişlerdir. NMC/KNT/GN hibrit malzemesinin, tek boyutlu (1D) KNT ve iki boyutlu (2D) GN'nin birbirine bağlanarak üç boyutlu (3D) örümcek ağı benzeri ağ yapısını oluşturduğu rapor edilmiştir. NMC/KNT/GN hibrit malzeme, en düşük elektrot polarizasyonu, 3C'de 134 mAh g^{-1} 'lık yüksek bir deşarj kapasitesi ve mükemmel çevrim performansı ile önemli ölçüde arttırılmış hız kabiliyeti sergilediği gözlenmiştir [134].

3.3. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 'nin Sentez yöntemleri

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal performansı, sentez yöntemlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin sentezi, temel olarak katı hal sentezi, ortak çöktürme sentezi ve sol-jel yöntemi ile yapılmaktadır.

Katı hal sentezi, düşük maliyetli basit bir işlemle sentezlenen katot malzemeleri için uygundur. Ancak ürünlerin elektrokimyasal özelliğini iyileştirmek için ürünün homojen dağılımını sağlamak zordur. Kobayashi ve arkadaşları, katı hal sentezi ile hazırlanan $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin, mükemmel döngü kabiliyetine sahip 2,8 – 4,3 V voltaj aralığında ve başlangıçta deşarj kapasitesinin yaklaşık 160 mAh g^{-1} olduğunu ve birçok çevrimden sonra, kapasite kaybının çok az olduğunu bildirmişlerdir. Tan ve arkadaşları ise $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin katı hal yöntemiyle hazırlandığını ve MnO_2 -nanoçubuğu kurban şablon olarak kullandıklarını ve 2,5 ile 4,5V arasında 30 çevrimden sonra mükemmel çevrim kabiliyetine ve % 93,9'luk bir başlangıç kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir [134,135].

Ortak çöktürme sentezi, günümüzde $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'yi elde etmek için kullanılan, küçük partikül yapısına, basit sentez işlemi ve düşük sentez sıcaklığı gibi birçok avantajı olan yaygın bir hazırlama yöntemidir. Deng ve arkadaşları, 2M NaOH çözeltisini hammadde olarak kullanmışlardır. Reaksiyon süresi 9 saate ulaştığında, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin başlangıç deşarj kapasitesi, çevrim sırasında tüm

örneklerin % 95'inin üzerindeki Kulombik verim ile yaklaşık 172 mAh g⁻¹ olduğunu rapor etmiştir. Bu sonuçlar yüksek deşarj kapasiteli, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂'nin kararlı çevrim performansı sergilediğini göstermiştir. Hu ve Cheng ise kapasite korunumunun 50 çevrimden sonra 3,0 - 4,5V aralığında 0,1C ve 1C hızında %92,59 ve %62,51 olduğunu bildirmişlerdir. Zhang ve arkadaşları, ham maddelerden biri olarak 2 mol L⁻¹ NaCO₃ çözeltisini kullanmışlardır. Optimum amonyak konsantrasyonuna (0,3 mol L⁻¹), çöktürme sıcaklığına (60°C) ve kalsinasyon sıcaklığına (850°C) sahip LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂'in küresel bir parçacık şeklinde ve iyi tanımlanmış bir α-NaFeO₂ tabakalı yapısında olduğunu bildirmişlerdir. Yüz çevrimden sonra deşarj kapasitesi 2,8 – 4,3 V aralığında 162,7 mAh g⁻¹ olmuştur [135].

Sol-jel yöntemi düşük sentez sıcaklığı, küçük ürün boyutu, yüksek özgül yüzey alanı gibi üstün özelliklere sahip elektrotların elde edilmesini sağlar. Ancak üretimin karmaşık olması ve zararlı gaz çıkışları nedeniyle nispeten karmaşık sentez işlemlerine ve daha yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Huang ve arkadaşları, yeni bir 1D gözenekli yapıya sahip LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 'i mükemmel elektrokimyasal performans ve çevrimsel stabilite gösteren bir sol-jel yöntemi ile ürettiğini bildirmiştir. LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 'nin 0,1C, 0,5C, 1C ve 2C'ye karşılık gelen deşarj kapasiteleri sırasıyla 153 mAh g⁻¹, 140 mAh g⁻¹, 130 mAh g⁻¹ ve 118 mAh g⁻¹ olduğu rapor edilmiştir. [136].

Püskürtmeli kurutma yöntemi ise nispeten kısa bir zamana, daha düşük sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. Ancak, ekipmanların, işlemenin ve kontrolün tasarımı önemli bir zorluktur. Seo ve arkadaşları, Ni-Co-Mn-O öncü tozlarının, içi boş ve poroz morfolojiye sahip sprey solüsyon ile elde edildiğini ve 1C çevrim hızında 195 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Lin ve arkadaşları, küresel LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ tozlarının sprey kurutma yöntemi ile sentezlendiklerini bildirmişlerdir. Deneylerinde, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂'in uygun gözenekliliğe, küçük parçacık büyüklüğüne ve iyi parçacık boyut dağılımına sahip olduğu ve başlangıç deşarj kapasitesinin 0.2C'de 188,9 mAh g⁻¹ olduğunu raporlamışlardır [137].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Li-NMC Tozlarının Sentezi

Katot malzemesi olarak kullanılacak olan Li-NMC tozu, çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine olanak sağlayan sol-jel prosesi ile üretilmiştir. Li-NMC üretiminde prosesinde 60 mL saf su içerisinde 1 mmol Li-nitrat (LiNO_3)(Sigma Aldrich) ile beraber 0,33 mmol Ni-asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), 0,33 mmol Mn-asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), 0,33 mmol Co-asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich) karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözeltiye 1 mmol sitrik asit ilave edilerek manyetik karıştırma işlemine 90°C 'de devam edilmiştir. Çözücü olarak kullanılan su tamamen buharlaşana ve çözelti jelleşene kadar bu işleme devam edilmiştir. Jelleşen karışım doğrudan alümina pota içerisine alınmış ve 12 saat süresince 60°C etüvde kurutulmuştur. Ardından $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 350°C 'de 4 saat, 900°C ' de 9 saat kül fırında kalsine edilerek nihai Li-NMC sentez işlemi tamamlanmıştır.

4.2. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Bu tez çalışması kapsamında üretilmiş olan grafen oksit yapısı pulcuklu grafit kullanılarak modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit öncesinde pulduklulu grafit öncelikle kimyasal olarak bir ön işleme maruz bırakılmıştır. Ön işlem prosesinde 1 g pulcuklu grafit 50 mL'lik 3:1 oranında HNO_3 (nitrik asit %65, Merck): H_2SO_4 (%95 – 97, Sigma–Aldrich) içeren çözelti içerisinde manyetik karıştırıcı ile dağıtılmıştır. 3 saat süresince karıştırılan çözelti sonrasında pH değeri nötr olana kadar bidestile su ile yıkanmıştır. Yıkanan ürün 80°C 'lik bir etüv içerisinde 12 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan ürün 850°C 'ye ısıtılmış

bir kül fırın içerisinde 120 sn ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıtılma maruz bırakılmış olan ürün 0,5 g NaNO₃ (Sodyum nitrat, Sigma Aldrich) içeren 23 mL'lik sülfürik asit içerisinde 3 saat daha karıştırılmış ve hemen sonrasında 0°C'lik bir buz banyosu içerisinde soğutulmuştur. Soğutulan ürün içerisine 3 g'lık KMnO₄ (Merck, Potasyum permanganat) yavaş yavaş ilave edilerek meydana gelen reaksiyon sonrası sıcaklığın 20°C'nin üzerine çıkması engellenmiştir. Buz banyosundan alınan çözelti 35°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda 46 mL bidestile su çözelti içerisine ilave edilerek sıcaklığın 98°C'ye çıkması sağlanmış ve bu sıcaklıkta 15 dk daha bekletilmiştir. Çözeltinin rengi yeşilimsi sarıya dönene dek 10 mL H₂O₂ (Hidrojen peroksit, Sigma Aldrich) içeren 140 mL'lik bidestile su çözelti içerisine eklenmeye devam etmiştir. Elde edilen çözelti 2 saat boyunca karıştırılmaya devam etmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen çözelti 100 mL'lik HCl çözeltisi ile yıkanmış ve elde edilen ürün pH nötr olana dek bidestile su ile yıkanmaya devam etmiştir. Söz konusu aşamalardan sonra elde edilen ürün 60°C de etüvde kurutulmuştur.

4.3. Li-NMC Elektrot Üretimi

Katot üretimi 4 mL NMP (1-metil-2-prolidin, Sigma Aldrich çözücüsü içinde, ağırlıkça %10 PVDF (poliviniliden florür, Kynar HSV 900) (50 mg) bağlayıcı tozunun manyetik karıştırıcıda 1000 devir/dk hızla 2 saat karıştırılır. Daha sonra %70 Li-NMC tozu (350 mg), %20 C-black (Super C65, TIMCAL) (100 mg) manyetik karıştırıcıda 1000 devir/dk hızla ve 110°C'de NMP buharlaşıp çözelti jelleşene kadar karıştırılır. Jelleşme olduktan sonra doktor blade ile temizlenmiş ve düz zemine yayılmış alüminyum folyo üzerine kalınlığı 500 µm olacak şekilde sıvanır. Sıvanan karışım kuruması için sıcaklığı 50°C olan vakumlu etüvde 24 saat bekletilir. Tam hücre testlerinde kullanılmış grafit anot elektrotları içinde benzeri yol izlenmiştir.

4.4. Serbest Elektrot Üretimi

Bu tez kapsamında 3 farklı bileşimden serbest elektrot üretimi gerçekleştirilmiştir. Li-NMC/Grafen, Li-NMC/KNT ve Li-NMC/Grafen/KNT şeklindeki farklı

bileşenlerde katot elektrot üretimi için tercih edilmiştir. Serbest elektrot sentezinde Hummers metodu ile üretilen grafen oksit kullanılmıştır. Li-NMC/Grafen serbest elektrotu için (1:2) oranında, Li-NMC /KNT serbest elektrotu için (1:2) oranında ve Li-NMC/Grafen/KNT serbest elektrotu için (1:1:1) oranında toplam 50 mg malzeme kullanılmıştır. Bu işlemde grafen oksit 50 mL'lik 2 mmol hidrazin hidrat çözeltisi ile ultrasonikasyon işlemi yoluyla grafene indirgenmiştir. Devamında belirtilen oranlarda aktif malzememiz olan Li-NMC ve KNT ilaveleri belirlenmiş oranlarda eklenmiştir. 20 dk ultrasonikasyon işleminden sonra sodyum dodesil sülfat (SDS, Sigma Aldrich) ve polivinil alkol (PVA, Alfa Aesar) eklenmiştir ve 30 dk ultrasonikasyon yapılmıştır. Daha sonra vakum filtrasyon tekniği ile 16 mm'lik aparat yardımı ile açık atmosferde süzölmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

4.5. Pil Üretimi

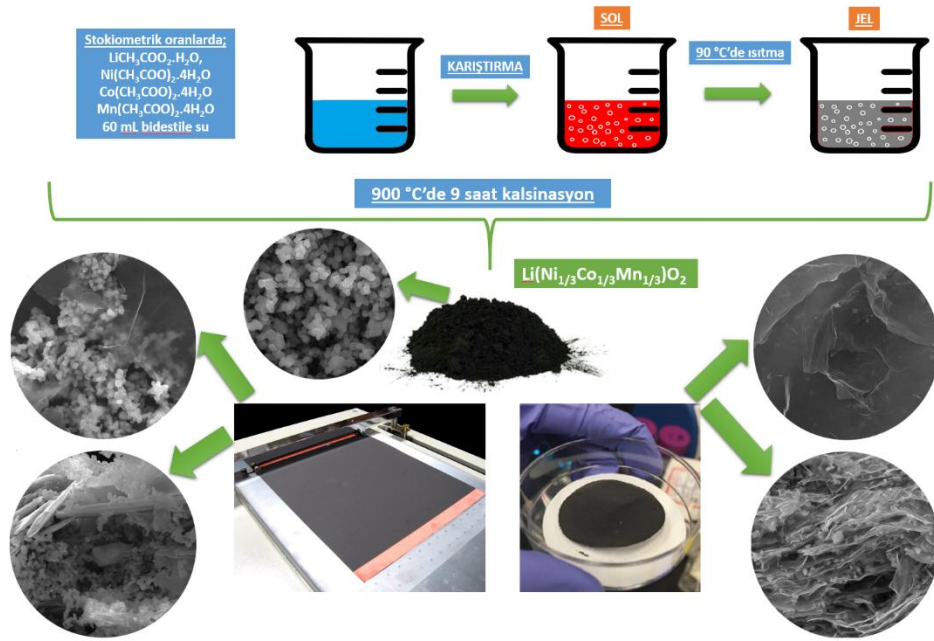
Tez çalışmamızda yarım ve tam hücre testleri CR2016 düğme tipi hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saf NMC ile gerçekleştirilmiş olan testlerde alüminyum folyo üzerine kaplanmış olan NMC çamuru öncelikle CR2016 pil boyutlarına uygun kesilerek hazırlanmıştır. Benzer şekilde Polipropilen (PP) seperatör (Cellgard 2300) aynı büyüklükte kesilmiştir. Kullanılan pil aparatları paslanmaz çelik olan altlık, yay, üst kapak ve yarım hücre için anot olarak kullanılan lityum plaka ve tam hücre için anot olarak grafitten oluşmaktadır. Pil basma işlemi Eldivenli Kutu (MBraun, Labstar) olarak adlandırılan Argon atmosfer kontrollü kapalı ortamda gerçekleştirilmiştir. Pil üretiminde ticari elektrolit kullanılmıştır. Pil hazırlama işlemleri aşağıdaki aşamalar ile gerçekleştirilmiştir;

- Alt kapağa katot malzemesi yerleştirilir.
- Seperatörler yerleştirilir ve 1mL lityum tuzlarının çözündürülmesi ile elde edilen LiPF₆ elektroliti (1M: LiPF₆: EC: DEC: DMC) damlatılır.
- Lityum levha ve üzerine yay yerleştirilir.
- Üst kapak kapatılır.
- Pilin hava almayacak şekilde kapanması için kalıba yerleştirilip pres işlemi gerçekleştirilir.

Tam hücre üretiminde katot olarak NMC kullanılırken anot olarak grafit kullanılmıştır. Glove box içinde yapılan birleştirme işlemi şu sıralama ile gerçekleştirilmiştir:

- Alt kapak içine katot malzemesi yerleştirilir.
- Separatörler yerleştirilir ve elektrolit damlatılır.
- Anot olarak kullanılan grafit levha yerleştirilir.
- Yay yerleştirilir ve üst kapak kapatılır.
- Pilin hava almayacak şekilde kapanması için kalıba yerleştirilip pres yapılır.

Tüm üretim ve pil hazırlama aşamaları Şekil 4.1.'deki gibidir.



Şekil 4.1. NMC sentez ve elektrot hazırlama işlemlerinin şematik olarak gösterilmesi.

4.6. Karakterizasyon Analizleri

4.6.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri

X-Işını kırınım yöntemi (XRD) her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına

dayanır ve malzemeyi tahrip etmez. X-Işını Kırınım metodu ile malzemenin içerdiği fazları belirlemede, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu belirlemede, tanecik yönelimi belirlemede kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılır. Li-NMC tozunun bu yöntem ile kristal yapı incelemesi yapılmıştır. NMC parçacıklarının faz bileşimleri, NMC/grafen ve NMC/grafen/KNT bağımsız elektrotlar, 10° ile 80° arası Cu K α radyasyonu ile X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku DMax 2200) sistemi kullanılarak belirlenmiştir.

4.6.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizi

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), 10x ile 1.000.000x'luk büyütmelelerde topografik ve elementel bilgi sağlar. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobunda (FE-SEM) yapılan görüntü analizleri, incelenen Li-NMC tozunun genel morfolojik özellikleri ile iç yapıyı oluşturan bileşenlerin yapısal ve dokusal özellikleri hakkında detaylı bilgiyi sağlarken, bu görüntü analizleriyle eş zamanlı olarak elementel analizlerin ve iç yapıdaki dağılımların elde edilmesini sağlar. Bu yöntem için FEI Quanta Q400 cihazı kullanılmıştır.

4.6.3. Raman spektroskopisi analizi

Raman spektroskopisi, moleküler titreşimler ve kristal yapılar hakkında bilgi sağlamak için kullanılan titreşimsel spektroskopik tekniklerden biridir. Raman analizinde numune bir lazer ışığı ile uyarılarak çok küçük miktarda Raman saçılımlı ışık elde edilir. Elde edilen ışık bir CCD kamera yoluyla algılanarak Raman spektrumu elde edilir. Raman spektrumundaki karakteristik parmak izi deseni, polimorflar dahil olmak üzere maddeleri tanımlamayı ve kristal yapının yönelimi ve gerilimini değerlendirmeyi mümkün hale getirilir.

Raman analizlerinin çeşitli avantajları ise şu şekilde sıralanabilir;

- Temassız ve tahribatsız analiz,
- Mikron altı ölçeğe kadar yüksek çözünürlük,

- Bir konfokal optik sistem kullanılarak şeffaf numunelerin derinlemesine analizi yapılabilir,
- Numune hazırlama gerektirmez.
- Hem organik hem de inorganik maddeler için uygun olması,
- Katı, sıvı, gaz, çözelti, kristal, emülsiyon gibi çeşitli hallerdeki numuneler ölçülebilir,
- Bir hücre içerisindeki numuneler cam bir pencereden ölçülebilir,
- Raman spektrumu elde etmek için sadece mili saniyelik zaman ölçeğinde analiz süresi,
- Motorize evre veya lazer ışını taranarak görüntüleme analizi yapılabilir.

Bu avantajlardan dolayı Raman spektroskopisi, çeşitli endüstrilerde ve yarı iletkenler, polimerler, ilaç sanayinde, piller, yaşam bilimleri gibi akademik alanlarda hem Ar-Ge hem de Kalite Kontrol alanlarında önemli bir rol oynamaktadır. Mevcut tez çalışmamızda sentezlenmiş olan grafen ve Li-NMC katot elektrotlarının yapısal özellikleri söz konusu teknik kullanılarak karakterize edilmiştir.

4.7. Elektrokimyasal Analizler

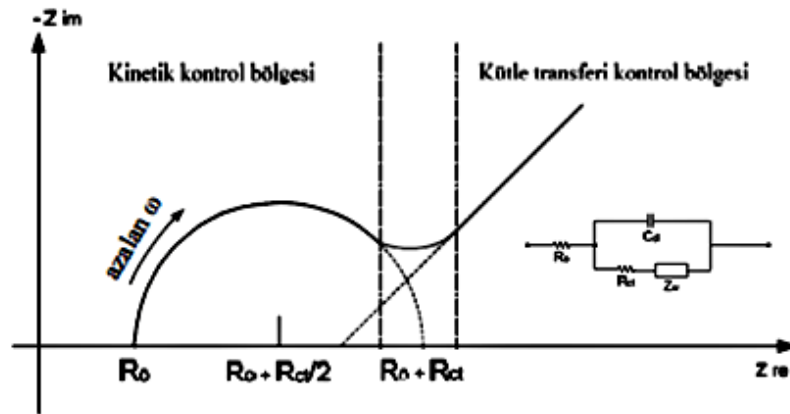
4.7.1. Çevrimsel voltametri

Çevrimsel voltametri, elektrokimyasal analiz için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde sabit başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında, belirlenen hızda tarama yapılarak pilin elektrokimyasal olarak voltaj ve akım değerinde verdiği reaksiyon ölçülür. Sonuçta akım-potansiyel eğrilerini veren voltamogram adı verilen grafik elde edilir. Voltamogram çift yönlü tarama ile $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 'nin reaksiyon meydana gelen akım - voltaj değerleri hakkında bilgi verir. İleri taramada katodik reaksiyonun gerçekleştiği akım-voltaj piki, geri taramada anodik reaksiyonun gerçekleştiği akım-potansiyel pikini verir.

Yapılan deneysel çalışmada yarı hücre için 2,5 V - 4,6 V, tam hücre için 2,0 - 4,6 V başlangıç ve bitiş potansiyelleri ve 0,5 mV/s tarama hızı parametreleri ile Gamry Reference 3000 tipi cihazında yapılmıştır.

4.7.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

Bir devrede akıma karşı, direnç elemanlarının birleşimlerinden oluşan toplam dirence empedans denir. EES diğerlerinden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzeyde meydana gelen iyonik ve elektronik iletkenliğe karşı oluşan drecin tayininde kullanılabilir. EES ile belirli bir frekansta gerçekleştirilen tarama sonucunda, herbir frekans değerine karşılık empedans değerleri elde edilmektedir. Kinetik adımların hızları birbirlerinden farklı olduğu durumlarda herbir frekansta farklı bir hızda davranış elde edilir. Bu durum, R ve C elemanlarından oluşan devrelerde farklı zaman sabitlerinin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Şekil 4.2.'de bir Nyquist diyagramında kinetik kontrol bölgesi ile kütle transferi kontrol bölgesi gösterilmiştir [137].



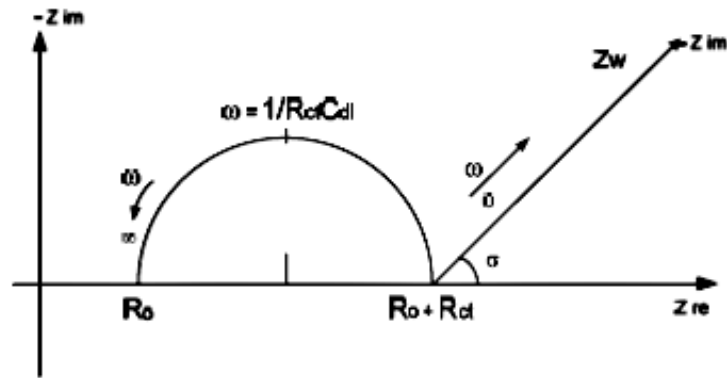
Şekil 4.2. Kinetik ve kütle transferi kontrol bölgeleri [137].

Elektrolit Direnci (R_0): İyonik bir çözeltinin direnci iyonik konsantrasyona, iyon tipine, sıcaklığa ve akım taşıyan geometrik alana bağlı olarak değişmektedir.

Çift Tabaka Kapasitesi (C_{dl}): Elektrot ile etrafındaki elektrolit arayüzünde çözüldüden elektrot yüzeyine doğru oluşmaktadır.

Polarizasyon Direnci (R_{ct}): Eğer bir elektrotun potansiyel değeri açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmeye zorlanırsa elektrot polarize olur. Bir elektrot polarize olduğunda ise akım elektrot yüzeyinde akar. Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğerisi 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.

Difüzyon, Warburg Empeansı (Z_w): Difüzyon, Warburg empedansı olarak bilinen empedansı meydana getirmektedir. Bu empedans değeri potansiyel bozulması frekansına bağlı olarak değışmektedir. Yüksek frekanslarda difüzyon düşüktür çünkü difüzyon tanecikleri çok uzağa doğru hareket edemezler. Düşük frekanslarda ise tanecikler daha uzağa difüze olduklarından dolayı difüzyon artmaktadır. EES'si yöntemi ile elde edilen Nyquist diyagramlarından Şekil 4.3.'de gösterilen noktalar ile parametreler çıkartılabilir.



Şekil 4.3. Nyquist diyagramı ile parametrik analiz [137].

4.7.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

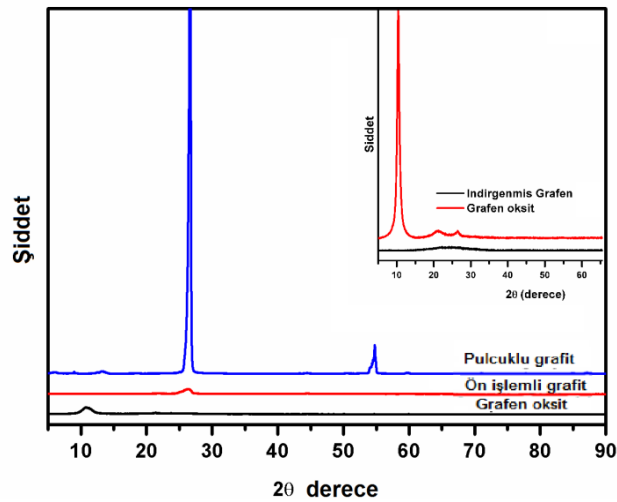
Bu yöntemde, üretilen piller ilk olarak açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralđı öncelikle lityum ile alaşımın meydana geldiği ve bozulduğu voltaj değerleri göz önüne alınarak gerçekleştirilir. Voltaj değerlerini bu aralıkların

dışında tutmak, hızlı voltaj artışından dolayı çok fazla etkilemeyecektir. Yöntemde, şarj ve deşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Elde edilen sonuçlardan elektrotun kapasitesi birim ağırlık, birim yüzey alanı cinsinden ifade edilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir. Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan Gamry Reference 3000 tipi elektrokimyasal analiz cihazı gösterilmektedir. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 2,5 - 4,6 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenmiş elektrotlar 500 çevrim uygulanarak test edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. X-Işınları Analizleri

Tez çalışmamız kapsamında modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlemiş olduğumuz indirgenmiş grafen, grafen oksit ve pulcuklu grafitin X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri Şekil 5.1.'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere pulcuklu grafit $2\theta=26^\circ$ 'de keskin bir pik vermektedir. Ancak söz konusu pik Hummers yöntemi ile oksidasyon sonrasında tamamen kaybolmuş ve $2\theta=11^\circ$ 'de grafen oksite ait olan bir pikin oluşumu sağlanmıştır. Grafen oksidin indirgenmesi ile birlikte yapıdan oksitli yapıların uzaklaşması sağlanarak $2\theta=26,5^\circ$ 'de tekrardan karakteristik karbon pikinin elde edildiği görülmektedir. Ancak söz konusu pik pulcuklu grafit ile karşılaştırıldığında daha düşük şiddete ve daha geniş bir alana sahip olmuştur. Hidrazin hidrat kullanılarak gerçekleştirilen indirgenme işlemi ile yapının değiştiği ve grafen tabakaları arasındaki mesafenin artması ile tabaka sayısında da önemli ölçüde azalmaların meydana geldiğini anlaşılmaktadır [137].



Şekil 5.1. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları.

Elde edilmiş XRD sonuçlarına Eşitlik (5.1) ve (5.2)'deki Debye-Scherrer formülleri uygulanarak Hummers yöntemi ile sentezlenmiş olan grafenin tabaka sayıları da belirlenmiştir [138];

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

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

Denklemdede;

L =istif yüksekliğini;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

β = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

θ = Bragg difraksiyon açısını;

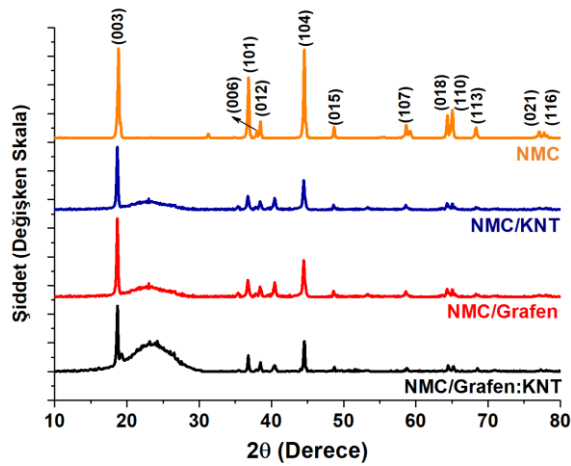
d = düzlemler arası mesafeyi;

n = tabaka sayısını ifade etmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen grafenlerin tabaka sayısı 8 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.2.'de ise sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan Li-NMC tozlarının ve indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanotüp ile takviye edilmiş Li-NMC esaslı serbest katot malzemelerinin XRD desenleri gösterilmektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü gibi, NMC pikleri oldukça keskin, açık ve iyi tanımlanmaktadır. Tüm Li-NMC pik noktaları, herhangi bir safsızlık olmadan $R-3m$ uzay grubundaki altıgen α - NaFeO_2 yapısıyla uyumludur (JCPDS 44-0145) [140]. Li-NMC için kafes sabitleri $a = 2,851 \text{ \AA}$ ve $c = 14,219 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Ni, Co ve Mn gibi geçiş metali atomlarının 3b bölgelerinde yerleştiği varsayılırken, Li atomları 3a bölgelerinde, O atomları 6c bölgelerinde yer almaktadır. XRD sonuçlarında, sol-jel yöntemi sonucunda daha küçük "a" ve "c" parametrelerinin elde edildiği ortaya çıkmıştır. Li-NMC'nin kimyasal bileşiminin tam olarak 1/3'e ayarlanmasının mümkün olmadığı da dikkate alınarak geçiş metali atomlarının Li-NMC kafes parametreleri üzerindeki etkisini tartışmak çok zordur. Bununla birlikte, Li-NMC kafes yapısında artan Co element miktarının "a" ve "c" kafes parametrelerini önemli ölçüde artırdığı

bildirilmiştir [141]. Bunun yanı sıra, oksijen alt-kafesinin, tipik bir α -NaFeO₂ yapısındaki c-ekseni boyunca kübik simetriden deforme olduğu varsayılmaktadır [142]. Kafes distorsiyonu çoğunlukla (006)/(102) ve (108)/(110) çiftlerin bölünmesinden kaynaklanmaktadır ve bu bölünme tabakalı bir yapının elde edildiğini doğrulamaktadır [143]. Tipik bir Li-NMC kafesinde c/a, $2\sqrt{6}$ (4,899) olarak elde edilmektedir ve bu değerdeki herhangi bir bozulma, kafes yapısında bozulmaya neden olacaktır [141,142]. Böylece, lityum tabakasındaki geçiş metallerinin miktarı 4,899 değerine daha yakın olacak şekilde artacaktır.



Şekil 5.2. NMC, NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/Grafen:KNT numunelerine ait XRD sonuçları.

Tablo 5.1. Sentezlenmiş NMC katot elektrotlarının ve literatür çalışmalarından elde edilmiş kafes parametrelerinin karşılaştırılması.

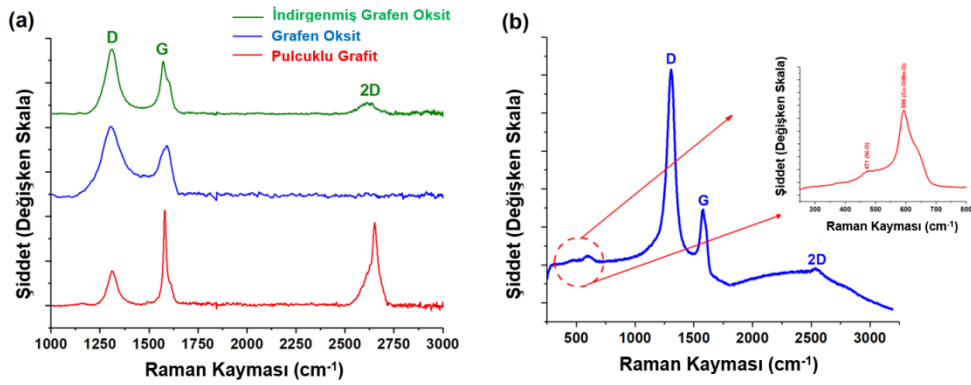
Kafes Parametresi	NMC	NMC [33]
a (Å)	2,851	2,8602
c (Å)	14,219	14,226
c/a (Å)	4,97	4,9738
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,68	1,5624
R	0,3923	0,4073

Tablo 5.1.'de, XRD verilerinden elde edilen c/a değerlerini göstermektedir. Tablo 5.1.'den de görülebileceği üzere, sentezlenen Li-NMC numunesinin c/a değeri 4.97'nin üzerindedir. Elde edilen bu sonuç sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş numunenin son derece düzenli bir katmanlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir [142]. $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranı da Li⁺ ve Ni²⁺ iyonları arasındaki katyon karışımını ölçmek

için kullanılmaktadır. Literatür çalışmalarından elde edilen bulgular, $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranının 1,2'den düşük olması durumunda istenmeyen bir katyon karışımının elde edildiğini ifade etmektedir [143]. Bu çalışmada istenen katyon karışımı elde edildiğini açıkça gösteren $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranı, 1,68 olarak elde edilmiştir. R faktörü olarak tanımlanan $I_{(006)+I_{(012)}/I_{(101)}}$ oranı altıgen sıralamayı göstermektedir. Daha küçük R oranı daha iyi altıgen sıralamayı gösterir ve sonuç olarak altıgenden kübik kafes yapısına kadar daha az sapma olduğunu işaret etmektedir [144,145]. Bu çalışmada elde edilen R değeri 0,3923 'tür ve bu değer, sentezlenmiş Li-NMC kafesinin daha iyi altıgen formunda düzenlendiğini göstermektedir. Ayrıca, Li-NMC/grafen, Li-NMC/KNT ve Li-NMC/grafen-KNT elektrotlarından elde edilen XRD desenleri, $26,5^\circ$ de, grafen ve KNT düzlemlerine karşılık gelen bir karakteristik pikleri göstermektedir [140].

5.2. Raman Analizleri

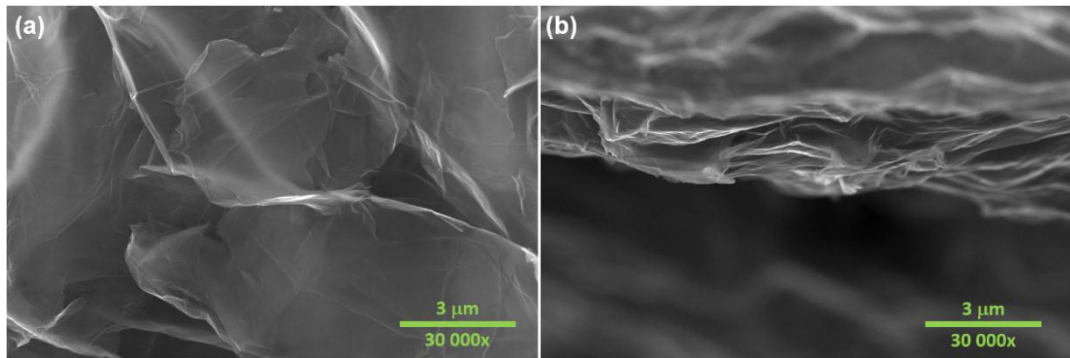
Şekil 5.3.'de, grafen, NMC/grafen katot elektrotlarının Raman spektrumlarını göstermektedir. Şekil 5.2.(a)'dan görülebileceği gibi pulcuklu grafitten 1572 cm^{-1} 'de bir G bandı, 1359 cm^{-1} 'de bir D bandı ve 2682 cm^{-1} ' de ise bir 2D bandı elde edilmiştir. 1572 cm^{-1} 'de elde edilen güçlü G bandı, karbon sp^2 atomlarının E_{2g} fonuna atfedilebilirken, 1359 cm^{-1} de elde edilen D bandı ise A_{1g} simetrisinin κ -noktası fononunun solunum modudur [146]. Kimyasal indirgenme işleminden sonra grafen oksit numunesinin G bandı da genişletilmiştir [147]. Bununla birlikte, soyma işlemi sırasında aşırı oksidasyon da sp^2 alanlarının boyutunu azaltmış ve dolayısıyla D bandının şiddeti daha da artmıştır [148]. Ayrıca grafen oksit kimyasal olarak grafen yapısına indirgenme sonrasında D bant yoğunluğu önemli ölçüde artış göstermiştir. İndirgenme işlemi sırasında oluşan yapısal bozuklukların D ve 2D bantların yoğunluğunu arttıracığı literatür çalışmalarında raporlanmıştır [149,150]. D/G piklerinin oranı da indirgeme işlemi sırasında artmıştır. Elde edilen D/G oranı da indirgenme sonrasında çok fazla sayıda yeni grafitik sınırların oluştuğunu ve bu sınırların ise kimyasal yöntemlerle soyulmuş grafen oksitten çok daha küçük olduğunu göstermektedir [150].



Şekil 5.3. (a) NMC (b) NMC/grafen numunelerine ait Raman sonuçları.

Şekil 5.3.(b)'de ise NMC ve NMC/grafen katot elektrotlarının Raman spektrumlarını göstermektedir. NMC ve NMC/grafenin Raman spektrumları, saf NMC'de iki grup bant ve NMC/grafen katod elektrotlarında üç grup bant göstermektedir. Saf NMC'nin Raman spektrumları, 470 cm^{-1} 'de Ni-O moduna karşılık gelen bir pik gösterirken, 592 cm^{-1} 'deki keskin bir pik Co-O/Mn-O gerilme modlarına karşılık gelmektedir [151]. Bununla birlikte, 1360 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} ve 2680 cm^{-1} 'de elde edilmiş daha yüksek yoğunluklu Raman bantları ise karbona aittir.

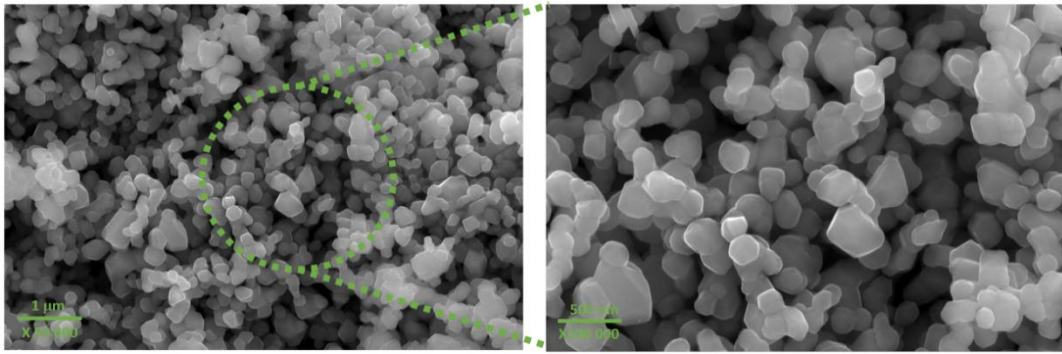
5.3. FESEM ve EDS Analizleri



Şekil 5.4. İndirgenmiş grafen oksitin (a) yüzey (b) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.

Şekil 5.4.'de ise grafen nano yapraklarının FESEM görüntüleri sunulmaktadır. Şekil 5.4.(a), açık ve yapraklı bir morfolojinin elde edildiğini açıkça göstermektedir ki bu, tek tek yaprakların birbirine yakın şekilde istiflenmesiyle düzensiz bir katı oluşmaktadır. Şekil 5.4.(b)'den de görüldüğü gibi, grafen tabakaları, oksijen gruplarını bazal düzlemlerden indirgenme sonrasında çıkarıldıktan sonra, Van der

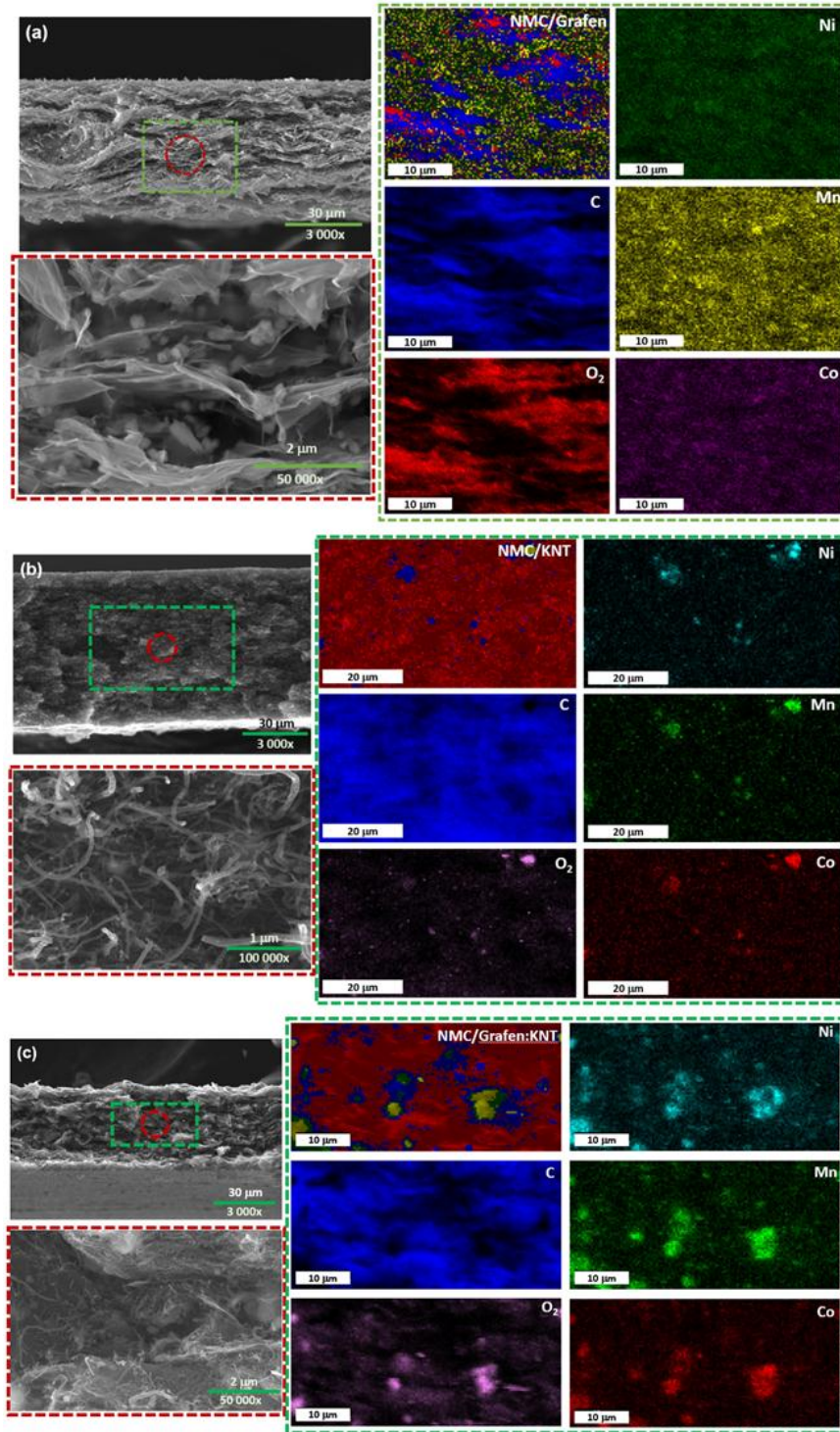
Waals kuvvetleri ile birbirleriyle bağlanmaktadır [152]. Şekil 5.4.(b) GO'nun indirgenmesinden sonra birbiri üzerinden kayan ve kırışıklıklara sahip bir örtü tabakası şeklinde elde edildiğini doğrulamaktadır [153]. Grafen nano yapraklarında kaymaların meydana gelmesi izole edilmiş karboksil ve hidroksil grupları tarafından elde edildiği, kırışıklıkların ise çoğunlukla epoksi gruplarındaki C-C bağındaki gerilmenin ortadan kalkmasıyla oluştuğu bildirilmiştir [154]. Ayrıca, Şekil 5.4. grafen nano yapraklarının saydam olduğunu da teyit etmektedir [155].



Şekil 5.5. Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş NMC katot elektrotlarının FESEM görüntüleri.

Sentezlenen NMC katot elektrotlarının da yüzey morfolojileri FESEM kullanılarak incelenmiş ve sonuçları ise Şekil 5.5.'de sunulmuştur. Sentezlenen partiküller çok yüzeyli bir morfolojiye ve yaklaşık olarak ise 270-750 nm partikül çapına sahip oldukları anlaşılmaktadır. Şekil 5.5. aynı zamanda, sol-jel sonrası yapılan kalsinasyon işlemi sonrasında NMC partiküllerinin birbirine kısmi olarak sinterlendiğini ve bir makro gözenekli yapı oluşturduğunu da göstermektedir. Ayrıca, partiküllerin homojen dağılımının elektrot-elektrolit temas alanını iyi bir şekilde sağlayabileceği ve Li^+ ve elektronların taşınmasını kolaylaştırabileceği de daha önceki çalışmalarda raporlanmıştır [156].

Vakum filtrasyon sonrası elde edilmiş NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/Grafen:KNT serbest elektrotların kesit görüntüleri ve morfolojik incelemeleri Şekil 5.6.'da gösterildiği gibidir. Daha yüksek büyütmedeki görüntüler açıkça grafen, KNT ve grafen:KNT nano tabakalarının düzensiz ve dalgalı bir şekilde olduğunu göstermektedir.



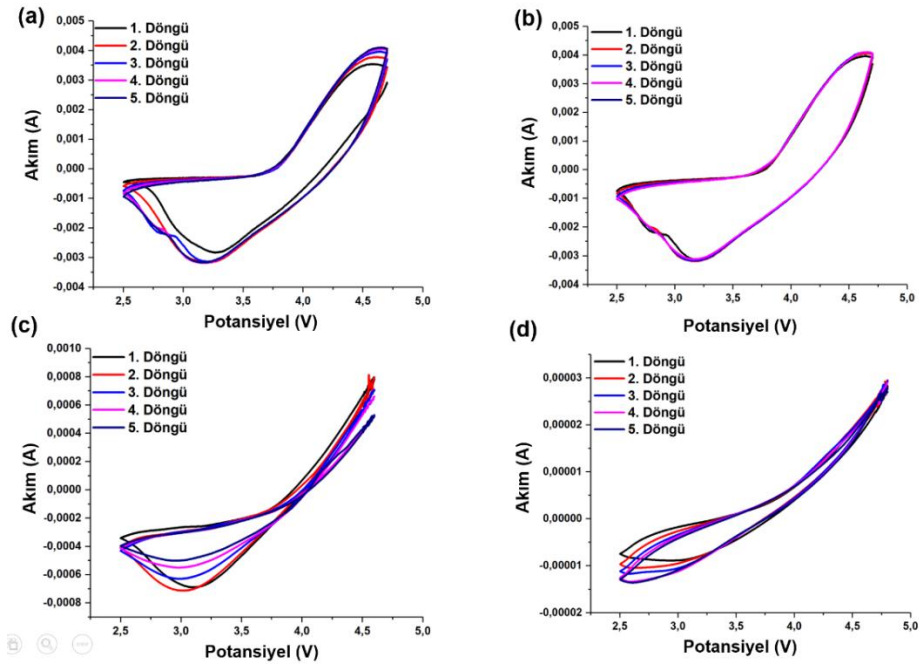
Şekil 5.6. Vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiş (a) NMC/grafen, (b) NMC/KNT ve (c) NMC/KNT: grafen serbest elektrotların kesit FESEM görüntüleri ve EDS noktasal haritalama analizleri.

NMC partikülleride grafen ve KNT tabakaları arasında homojen olarak dağıtılmıştır. Sentezlenen serbest elektrotlar mekanik olarak kararlı ve Van der Waals kuvvetleri ile mekanik olarak birbirine kenetlemiştir. Kesit alanı boyunca NMC

partiküllerinin homojen dağılımı da EDS analizi ile doğrulanmaktadır. EDS analizi, NMC partiküllerinin elde edilmiş özgün yapı içerisinde vakum filtrasyon işleminden sonra enine kesit yüzeyinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Bunun yanı sıra Şekil 5.6.'dan da görülebileceği üzere, NMC partikülleri grafen nano tabakalarının ve KNT yapısının kümelenmesini veya yeniden istiflenmesini önlemek için bir ayırıcı görevi gördüğünü de teyit etmektedir.

5.4. Elektrokimyasal Analizler

NMC katotlarının elektrokimyasal özellikleri çevrimsel voltametri (CV) testi ile incelenerek, 2,5 V ve 4,7 V potansiyel aralığında 0,5 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Saf NMC, NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/grafen:KNT numunelerinden elde edilen sonuçlar ise Şekil 5.7.'de sunulmuştur. NMC, NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/grafen:KNT elektrotları çalışma elektrodu olarak kullanılırken, metalik Li folyo karşı ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. CV eğrilerinden de anlaşılacağı üzere 3,6 V ile 4,0 V aralığında sadece bir çift redoks pikleri elde edilmiştir. Elde edilmiş pikler Ni⁺²/Ni⁺⁴'ün redoks çiftlerine atfedilebilir [157]. Yaklaşık olarak 3,9 V civarından elde edilmiş oksidasyon piki Ni⁺²/Ni⁺⁴'e atfedilebilirken, 3,55 V civarındaki indirgenme pik noktası ise Ni⁺⁴/Ni⁺²'ye atfedilmektedir [158]. Ayrıca, tüm numunelerde yaklaşık 3,0 V civarında herhangi bir indirgenme pikinin bulunmaması Mn iyonlarının yapı içerisinde +4 oksidasyon formunda kararlı olarak kaldığını göstermektedir. Literatür çalışmalarında tam olarak oksidasyona maruz kalmış Mn⁺⁴ iyonlarının elektrokimyasal prosesler sonucunda inaktif olarak davranarak kafes yapısını stabilize ettiği raporlanmıştır [159]. Herbir numune ayrı ayrı incelendiğinde, CV eğrilerinin integral alanlarının birbirlerine oldukça benzediği ve oksidasyon ve indirgenme pikleri arasında ise önemli değişikliklerin gözlemlenmediği görülmektedir. Söz konusu nitelik ise lityum ile alışımlama ve de-alışımlama proseslerinin yüksek oranda tersinir olduğunu göstermektedir. Ancak 4 numune birbirleri ile karşılaştırıldıklarında grafen ve KNT takviyelerine bağlı olarak integral alanlarında önemli değişimlerin meydana geldiği görülmektedir.



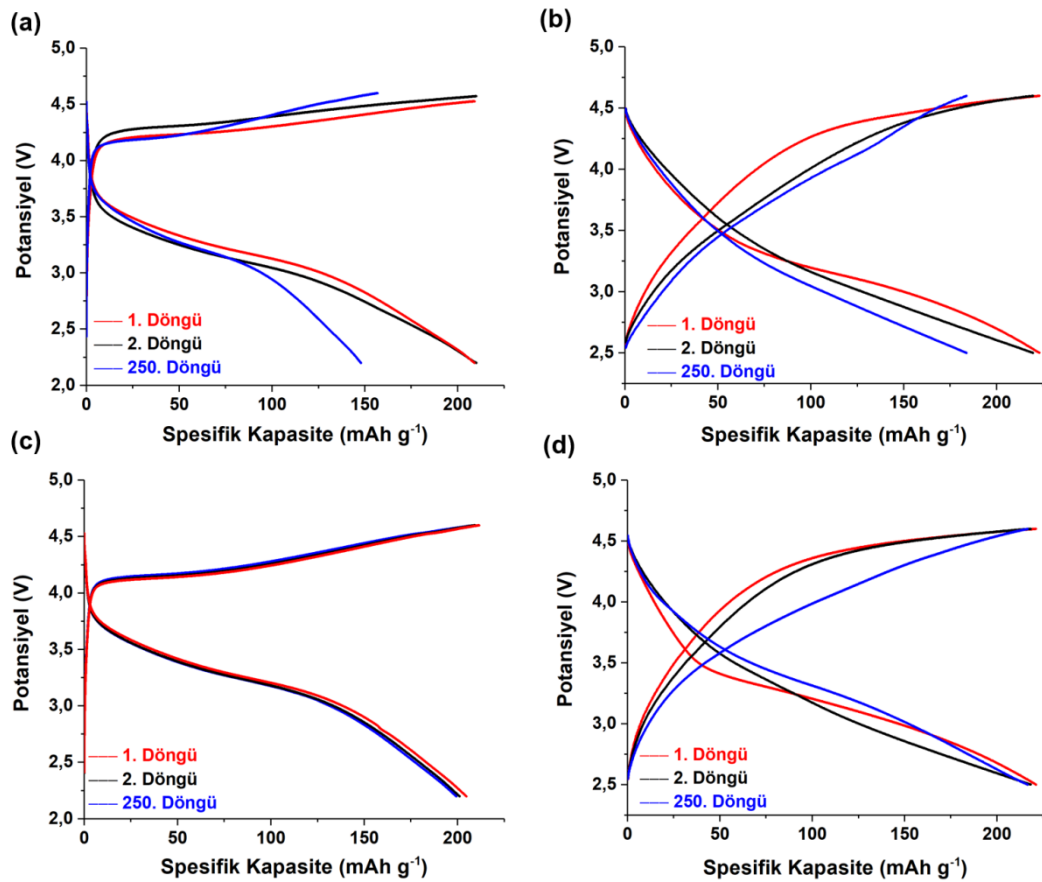
Şekil 5.7. (a) Saf NMC, (b) NMC/grafen, (c) NMC/KNT ve (d) NMC/grafen/KNT elektrot malzemelerinin çevrimsel voltametri testleri.

Tablo 5.2. NMC, NMC/grafen, NMC/KNT ve NMC/grafen:KNT elektrot malzemelerinin katot elektrotlarının 5 döngü için redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri.

Saf NMC					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,786	3,613	3,602	3,598	3,590
İndirgenme	3,268	3,193	3,186	3,186	3,182
Polarizasyon	0,518	0,420	0,416	0,412	0,408
NMC/Grafen					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,562	3,557	3,551	3,549	3,547
İndirgenme	3,232	3,234	3,236	3,237	3,238
Polarizasyon	0,330	0,323	0,315	0,312	0,309
NMC/KNT					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,462	3,505	3,504	3,496	3,492
İndirgenme	3,204	3,263	3,267	3,278	3,288
Polarizasyon	0,258	0,242	0,237	0,218	0,204
NMC/Grafen:KNT					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,402	3,394	3,387	3,379	3,377
İndirgenme	3,234	3,244	3,251	3,254	3,259
Polarizasyon	0,168	0,150	0,136	0,125	0,118

CV eğrilerinden elde edilen redoks piklerinin potansiyelleri Tablo 5.2.'de gösterilmektedir. Tablo 5.2.'den de anlaşılacağı üzere grafen ve KNT takviyesi

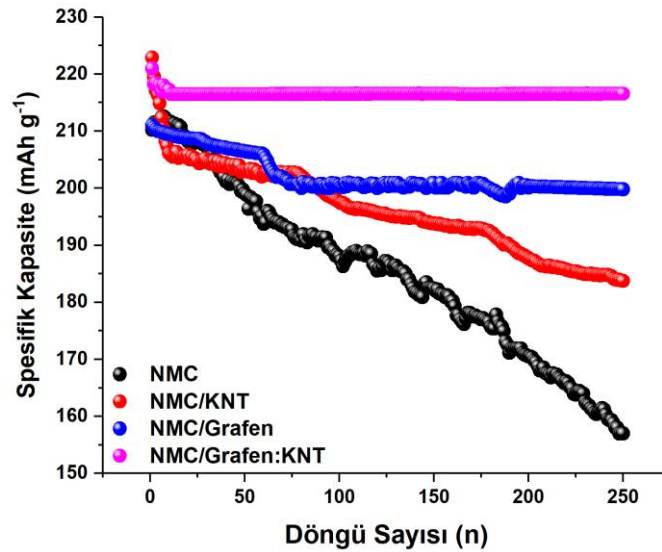
sonrası elde edilen kompozit serbest elektrotların daha düşük polarizasyon değerleri ortaya koyduğu görülmektedir. NMC/grafen:KNT nano kompozit yapısı Tablo 5.2.'den görülebileceği üzere en düşük polarizasyon değerlerine sahiptir. Grafen tabakaları arasına dekore edilmiş KNT ve NMC partikülleri gerek porlu yapıya önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Bunun yanı sıra KNT'ler grafen tabakaları ve NMC partikülleri arasındaki elektriksel iletkenliğe katkı sağlayarak polarizasyon değerlerinin düşmesini sağlamıştır.



Şekil 5.8. (a) Saf NMC, (b) NMC/KNT, (c) NMC/grafen ve (d) NMC/grafen: KNT elektrot malzemelerinin galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri.

Şekil 5.8.'de ise saf NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen: KNT serbest katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri görülmektedir. Elektrokimyasal testler, 1C hızında ($1C=280 \text{ mAh g}^{-1}$) 2,2 - 4,6V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. İlk deşarj işlemi sonunda NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen: KNT serbest katot elektrotlarından sırasıyla $210,2 \text{ mAh g}^{-1}$, $222,9 \text{ mAh g}^{-1}$, $211,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ve 221 mAh g^{-1} 'lık bir spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir.

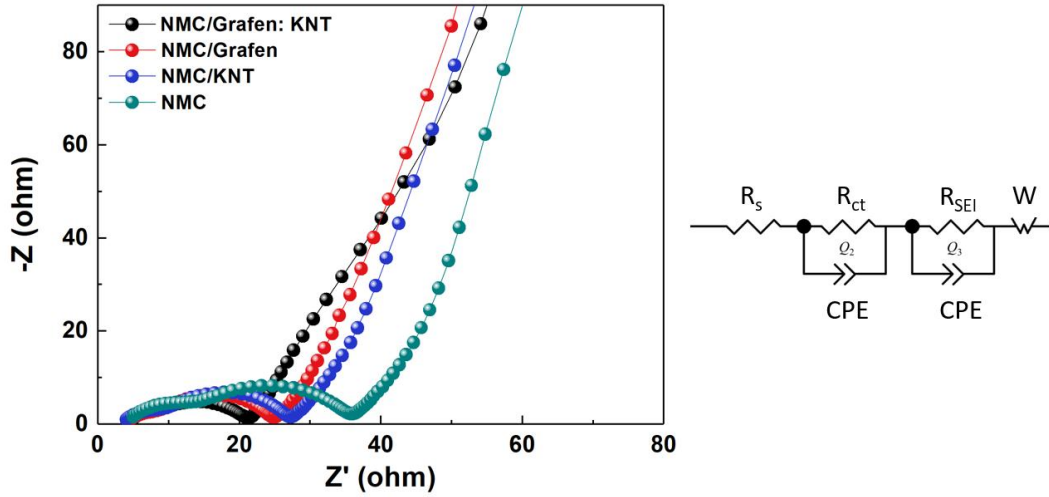
Şekil 5.8.(a), (b), (c) ve (d)'den de görülebileceği üzere 250 döngüden sonra 1C gibi yüksek şarj/deşarj hızında aynı numunelerden sırasıyla 157 mAh g^{-1} , $183,7 \text{ mAh g}^{-1}$, $199,8 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $216,6 \text{ mAh g}^{-1}$ lık spesifikdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Söz konusu değerler göz önüne alındığında 250 döngü sonunda NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen: KNT serbest katot elektrotlarından elde edilen tersinir kapasite değerleri ise sırasıyla %75, %83, %95,2 ve %97 olarak hesaplanmıştır. Tersinir kapasite değerlerinin grafen ve KNT takviyesine bağlı olarak artış göstermesi, NMC esaslı katot elektrotlarının yüzey özelliklerinin de önemli ölçüde geliştirilmesi ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra daha önceki literatür çalışmaları irdelendiğinde elde edilmiş değerlerin başarılı olduğu görülebilir. Grafen nano tabakalarının ve KNT'lerin üstün mekanik ve elektriksel iletkenliği elektrokimyasal işlemler sırasında elektron transferini kolaylaştırmış ve böylece polarizasyonu da önemli ölçüde azaltmıştır.



Şekil 5.9. Saf NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen/KNT elektrot malzemelerinin 250 döngüde çevrim sayısı-spesifik kapasite eğrileri.

Saf NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen: KNT serbest katot elektrotlarının uzun süreli çevrimsel şarj vedeşarj testleri ise Şekil 5.9.'da sunulmuştur. NMC/grafen: KNT numunesinin, diğer serbets katot elektrotları ile karşılaştırıldığında daha yüksek spesifik kapasitelere sahip olduğunu açık bir şekilde görülmektedir. Elde edilen sonuçlar grafen ve KNT takviyelerinin birlikte yapılmasının pil performansını arttırmada etkili bir yol olabileceğini

doğrulamaktadır. Geliştirilmiş pil performansı çoğunlukla grafen nano tabakaların sağladığı eşsiz üç boyutlu gözenekli yapının yanı sıra KNT'lerinde grafen yaprakları arasında teması kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Gözenekli üç boyutlu yapı elektrolitin katoda erişimini kolaylaştırmakta böylece elektrolit ve katot elektrotu arasındaki ohmik direnci azaltmaktadır. Grafen nano tabakaları arasında katot elektrotların aktif bileşenlerinin kolaylıkla dekore olabilmesi yapıda hacimsel değişimlere bağlı olarak ortaya çıkan gerilmeyi azaltmaktadır. Ek olarak, KNT'ler de lityum alma/lityum verme işlemleri sırasında yüksek elektron geçiş yolu sağlamaktadır.



Şekil 5.10. Saf NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen/KNT elektrot malzemelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri.

Şekil 5.10.'da ise 0,01 Hz - 100 kHz frekans aralığında test edilen NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen:KNT numunelerinin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Tüm empedans eğrileri yüksek frekanslarda yarım daireden, düşük frekanslarda ise dik bir çizgiden oluşur. Warburg empedans değerleri düşük frekanslarda dik çizgi şeklinde elde edilebilirken, numunelerin yük transfer direnci yarım daire çapı ölçülerek hesaplanır. Nyquist grafikleri de eşdeğer bir devreye yerleştirilmiş ve Şekil 5.10.'un iç kısmında gösterilmiştir. Eş değer devre kullanılarak NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen/KNT numunelerinden sırasıyla 35,8 Ω , 27 Ω , 24,5 Ω ve 20,7 Ω 'luk şarj transfer direç değerleri elde edilmiştir.

Saf NMC partiküllerinin iletken olmayan doğaları nedeniyle daha yüksek elektronik direnç göstermiştir. Bununla birlikte, yük transfer direnci grafen nano tabakaları ve KNT'ler ile önemli ölçüde geliştirilmiştir. Geliştirilmiş yük transfer direnci, grafen katmanları arasında dekore edilmiş aktif elektrot malzemelerine daha hızlı iyonik difüzyon kinetiğine bağlanabilir. Bunun yanı sıra, eş değer devrede “ R_s ” elektrolitin direncini, “ R_{SEI} ” SEI film direncini ve “ R_{ct} ” ise yük transfer direncini temsil etmektedir. “CPE” ve “W” ise sırasıyla sabit faz elemanlarını ve Warburg empedansını temsil etmektedir [160]. Karşılıklı devre kullanılarak dirençlerin parametrelerini hesaplamak için bir simülasyon da gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.3.'de gösterilmiştir. Tablo 5.3. katot elektrotlarının grafen takviyesinin R_s ve R_{SEI} 'nin omik dirençleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Grafen tabakaları ve KNT arasına dekore edilmiş NMC partikülleri katot elektrodunun yük transfer direncini azaltır [161]. Ek olarak, grafen ve KNT takviyesine bağlı olarak hızlandırılmış elektronik ve iyonik transfer de şarj direncini de azaltmıştır.

Tablo 5.3. EIS simülasyonu ile belirlenmiş NMC esaslı katot elektrotlarının “ R_s ” ve “ R_{SEI} ” değerleri.

Katod Elektrotu	$R_s(\Omega)$	$R_{SEI}(\Omega)$
NMC	23.743	26,72
NMC/KNT	16.834	17.148
NMC/Grafen	13.432	14.421
NMC/Grafen:KNT	9.167	8.432

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında farklı üretim yöntemleri ile Çok tabakalı grafen üretimi, mikron altı NMC katot elektrotlarının sentezi ile birlikte grafen ve KNT esaslı kâğıt benzeri serbest elektrotların üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve pil performans testleri tamamlanmıştır. Elde edilmiş bilimsel sonuçlar ise aşağıda özetlenmiştir.

Tezde serbest elektrot üretimi için kullanılan çok tabakalı grafen modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile üretilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir; Tez kapsamında modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlenmiş çok tabakalı grafenin FESEM görüntüleri, elde edilmiş yapının kıvrılmış ve bükülmüş levhalardan oluştuğunu ve bunun yanı sıra transparan, dalgalı ve tabakalı tipik grafen yapısı olduğunu göstermektedir.

- a. Grafen sentezinde kullanılmış olan grifte uygulanmış olan X-ışınları analizi yoluyla karbona ait olan aşırı ve keskin şiddetli karakteristik $2\theta=26^\circ$ pikinin indirgenme sonrası önemli ölçüde şiddetinin azaldığı görülmüştür. Hummers yöntemi sonrasında gerçekleştirilen indirgenme işlemi yoluyla tabakalar arası mesafenin önemli ölçüde genişlendiği anlaşılmıştır.
- b. Elde edilen karakteristik X-ışınları sonuçlarına uygulanan Debye-Scherrer denklemi Hummers yöntemi sonrasında grafenin tabaka sayısının 8 - 12 arasında olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar özellikle 1 g'lık sentez işlemi için ayrıca optimize edilmiştir.

Bu proje kapsamında ayrıca sol-jel yöntemi ile NMC esaslı grafen ve KNT takviyeli katot elektrotların üretimi sağlanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- a. Sentezlenmiş NMC katot elektrotlarına gerçekleştirilmiş X-ışınları analizi elde edilmiş ürünlerin yüksek safiyetli olduğunu göstermiştir. Söz konusu elektrotlara uygulanmış FESEM analizleri ise NMC partiküllerinin mikron altı boyutta ve çok yüzlü morfolojide sentezlendiği görülmüştür. Grafen takviyesi sonunda elde edilmiş kağıt formundaki serbest elektrotlarda ise söz konusu fazların grafen yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldığı gözlemlenmiştir.
- b. Saf, Grafen ve KNT destekli NMC katot elektrotlarının elektrokimyasal özellikle 1C hızında ($1C = 280 \text{ mAh g}^{-1}$) 2,2 - 4,6V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. İlk deşarj işlemi sonunda NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen:KNT serbest katot elektrotlarından sırasıyla $210,2 \text{ mAh g}^{-1}$, $222,9 \text{ mAh g}^{-1}$, $211,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ve 221 mAh g^{-1} lık bir spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir. 250 döngüden sonra 1C gibi yüksek şarj/deşarj hızında aynı numunelerden sırasıyla 157 mAh g^{-1} , $183,7 \text{ mAh g}^{-1}$, $199,8 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $216,6 \text{ mAh g}^{-1}$ lık spesifik deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Söz konusu değerler göz önüne alındığında 250 döngü sonunda NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen:KNT serbest katot elektrotlarından elde edilen tersinir kapasite değerleri ise sırasıyla %75, %83, %95,2 ve %97 olarak hesaplanmıştır.
- c. NMC, NMC/KNT, NMC/grafen ve NMC/grafen:KNT katotlarına uygulanan elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri sonunda incelendiğinde R_{ct} değerlerinin sırasıyla $35,8 \Omega$, 27Ω , $24,5 \Omega$ ve $20,7 \Omega$ olduğu görülmüştür.

6.2. Öneriler

Tez çalışmamızdan elde etmiş olduğumuz sonuçlar ışığında gelecekte NMC esaslı katot elektrotlarının tersinir kapasite değerlerinin yükseltilebilmesi amacıyla aşağıdaki yöntemlerde denenebilir;

- a. NMC partiküllerinin üretiminde sabit molaritede çözeltiler ve sabit miktarlarda kimyasal ürünler kullanılmıştır. Molarite miktarı değiştirilerek NMC partiküllerinin mikroyapı ve morfolojileri geliştirilebilir.
- b. Bunun yanı sıra sol-jel sonrası farklı kalsinasyon sıcaklıklarının denemesinde başta boyut olmak üzere morfoloji üzerinde önemli katkılar elde edilebilir.

- c. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi kullanılarak üretilmiş olan NMC partiküllerinin yüzeyleri doğrudan indirgenmiş grafen oksit ile kaplanabilir.
- d. Akımsız kaplama yada Stöber yöntemi benzeri metotlarla NMC partiküllerinin yüzeyleri ayrıca AlF_3 , Al_2O_3 , Cu, Ag ve Ni ile kaplanabilir.
- e. Grafenin sentezinde daha hızlı ve kolay bir yöntem olan elektrokimyasal soyuma işlemi kullanılarak daha düşük tabaka sayısına sahip grafenin sentezi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tarascon, J.M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414, 359-367, 2001.
- [2] Pacala, S., Socolow, R., “Stabilization wedges: Solving the climate problem for the next 50 years with current technologies”, *Science*, 305, 968-972, 2004.
- [3] Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energ.*, 110, 252-266, 2013.
- [4] Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., Global lithium availability: A constraint for electric vehicles?, *J. Ind. Ecol.*, 15, 760-775, 2011.
- [5] Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y., Gross, R., The future of lithium availability for electric vehicle batteries, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 35, 183-193, 2014.
- [6] Grosjean, C., Herrera Miranda, P., Perrin, M., Poggi, P., Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 16(3), 1735-1744, 2012.
- [7] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin G., Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, 18(5), 252-264, 2015.
- [8] Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., Omar, N., Vanhaverbeke, L., Van Mierlo J., Cost projection of state of the art lithium-ion batteries for electric vehicles up to 2030, *Energies*, 10, 1314-1334, 2017.
- [9] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., “Chemistry of the Elements”, 2. Cilt, Butterworth-Heinemann Yayınevi, 470-676, 1997.
- [10] Zhou, G., Wang, D.W., Li, F., Hou, P.X., Yin, L., Liu, C., Lu, G.Q.M., Gentle, I.R., Cheng, H., Flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1307-1311, 2012.

- [11] Gwon, H., Hong, J., Kim, H., Seo, D.-H., Jeon, S., Kang, K., Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries, *Energy and Environmental Sci*, 7, 538-551, 2014.
- [12] Hu, Y., Sun, X., Flexible rechargeable lithium ion batteries: advances and challenges in materials and process technologies, *J. Mater. Chem. A*, 2, 10712-10738, 2014.
- [13] Wang, X., Lu, X., Liu, B., Chen, D., Tong, Y., Shen, G., Flexible energy-storage devices: Design consideration and recent progress, *Adv. Mater.*, 26, 4763-4782, 2014.
- [14] Xie, K., Wei, B., Materials and structures for stretchable energy storage and conversion devices, *Adv. Mater.*, 26, 3592-3617, 2014.
- [15] Tarascon, J.M., Key challenges in future Li-battery research, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368, 3227-3241, 2010.
- [16] Murphy, D.W., Trumbore, F.A., The chemistry of TiS_3 and NbSe_3 cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 960-964, 1976.
- [17] Whittingham, M.S., Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 192, 1126-1127, 1976.
- [18] Whittingham, M.S., Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, 104, 4271-4301, 2004.
- [19] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., Goodenough, J.B., Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density", *Mater. Res. Bull.*, 15, 783-789, 1980.
- [20] Holzapfel, M., Alloin, F., Yazami, R., Reactivity of the Passivation Film on Lithium and Lithiated Graphite: A Calorimetric Study, *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion: Proceedings of the International Symposium, The Electrochemical Society*, vol. 2003, 317-323, 2003.
- [21] Du Pasquier, A., Plitz, I., Menocal, S., Amatucci, G., A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, *J. Power Sources*, 115, 171-178, 2003.
- [22] Dahn, J.R., Fuller, E.W., Obrovac, M., on Sacken, U., Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ionics*, 69, 265-270, 1994.

- [23] Williard, N., He, W., Hendricks, C., Pecht, M., Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability, *Energies*, 6, 4682-4695, 2013.
- [24] Doughty, D., Rother, E.P., A general discussion of Li ion battery safety, *Electrochem. Soc. Interface*, 21, 35-44, 2012.
- [25] Reimers, Jan N., Dahn, J.R., Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2091-2097, 2018.
- [26] Ceder, G., Chiang, Y.M., Sadoway, D.R., Aydinol, M.K., Jang, Y.I., Huang, B., Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, *Nature*, 392, 694-696, 1998.
- [27] Alcántara, R., Jumas, J.C., Lavela, P., Olivier-Fourcade, J., Pérez-Vicente, C., Tirado, J.L., X-ray diffraction, ^{57}Fe Mössbauer and step potential electrochemical spectroscopy study of $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ compounds, *J. Power Sources*, 81-82, 547-553, 1998.
- [28] Madhavi, S., Subba Rao, G.V., Chowdari, B.V.R., Li, S.F.Y., Effect of Cr dopant on the cathodic behavior of LiCoO_2 , *Electrochim. Acta*, 48, 219-226, 2002.
- [29] Stoyanova, R., Zhecheva, E., Zarkova, L., Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions, *Solid State Ionics*, 73, 233-240, 1994.
- [30] Cho, J., Kim, Y.J., Kim, T.-J., Park, B. Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-ion cell, *Angew. Chem.*, 113, 3471-3473, 2001.
- [31] Scott, I.D., Jung, Y.S., Cavanagh, A.S., Yan, Y., Dillon, A.C., George, S.M., Lee, S.H., Ultrathin Coatings on Nano- LiCoO_2 for Li-Ion Vehicular Applications, *Nano Lett.*, 11, 414-418, 2011.
- [32] Rougier, A., Gravereau, P., Delmas, C., Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1168-1175 1996.
- [33] Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., Yamaki, J. I., Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism, *Solid State Ionics*, 109, 295-302, 1998.
- [34] Kalyani, P., Kalaiselvi, N., Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 689-703, 2005.
- [35] Zheng, H., Sun, Q., Liu, G., Song, X., Battaglia, V.S., Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells, *J. Power Sources*, 207, 134-140, 2012.

- [36] Chen, C.H., Liu, J., Stoll, M.E., Henriksen, G., Vissers, D.R., Amine, K. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 128(2), 278-285, 2004.
- [37] Bloom, I., Jones, S.A., Battaglia, V.S., Henriksen, G.L., Christophersen, J.P., Wright, R.B., Ho, C.D., Belt, J.R., Motloch, C.G., Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells, *J. Power Sources*, 124(2), 538-550, 2003.
- [38] Itou, Y., Ukyo, Y., Performance of LiNiCoO₂ materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 146(1), 39-44, 2005.
- [39] Armstrong, A.R., Bruce, P.G., Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries, *Nature*, 381(6582), 499-500, 1996.
- [40] Gu, J., Wu, J., Gu, D., Zhang, M., Shi, L., All-digital wide range precharge logic 50% duty cycle corrector, *ACS Nano*, 7(1), 760-764, 2012.
- [41] Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., Garche, J., Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources*, 127(1-2), 58-64, 2004.
- [42] Gowda, S.R., Gallagher, K.G., Croy, J.R., Bettge, M., Thackeray, M.M., Balasubramanian, M., Oxidation state of cross-over manganese species on the graphite electrode of lithium-ion cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(15), 6898-6902, 2014.
- [43] Guo, R., Shi, P., Cheng, X., Ma, Y., Tan, Z., Effect of Ag additive on the performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for lithium ion battery, *J. Power Sources*, 189,(1), 2-8, 2009.
- [44] Abraham, D.P., Spila, T., Furczon, M.M., Sammann, E., Evidence of transition-metal accumulation on aged graphite anodes by SIMS, *Electrochem. Solid State Lett.*, 11(12), A226-A228, 2008.
- [45] Han, X., Ouyang, M., Lu, L., Li, J., Zheng, Y., Li, Z., A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification, *J. Power Sources*, 251, 38-54, 2014.
- [46] Jang, Y.-I., Huang, B., Chiang, Y.-M., Sadoway, D.R., Stabilization of LiMnO₂ in the α -NaFeO₂ structure type by LiAlO₂ addition, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1(1), p. 13-16, 1998.
- [47] Ceder, G., Mishra, S.K., Stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO₂, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2(11), 550-552, 1999.
- [48] Bae, S.Y., Shin, W.K., Kim, D.W., Protective organic additives for high voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials, *Electrochim. Acta*, 125, 497-502, 2014.

- [49] Kang, K., Meng, Y.S., Bréger, J., Grey, C.P., Ceder, G., Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries, *Science*, 311(5763), 977-980, 2006.
- [50] Yabuuchi, Ohzuku, T., Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 119-121, 171-174, 2003.
- [51] Shaju, K.M., Bruce, P.G., Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: A high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, 18(17), 2330-2334, 2006.
- [52] Thackeray, M.M., Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.*, 25, 1-71, 1997.
- [53] Thackeray, M.M., Spinel electrodes for lithium batteries, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3347-3354, 1999.
- [54] Thackeray, M.M., de Picciotto, L.A., de Kock, A., Johnson, P.J., Nicholas, V.A., Adendorff, K.T., Spinel electrodes for lithium batteries - A review, *J. Power Sources*, 1-8, 1987.
- [55] Kim, D.K., Muralidharan, P., Lee, H.-W., Ruffo, R., Yang, Y., Chan, C.K., Peng, H., Huggins, R.A., Cui, Y., Spinel LiMn_2O_4 nanorods as lithium ion battery cathodes, *Nano Lett.*, 8, 3948-3952, 2008.
- [56] Jiao, F., Bruce, P.G., Mesoporous crystalline $\beta\text{-MnO}_2$ - A reversible positive electrode for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, 19, 657-660, 2007.
- [57] Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H., Zhou, H., Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density, *Nano Lett.*, 9, 1045-1051, 2009.
- [58] Lee, H.W., Muralidharan, P., Ruffo, R., Mari, C.M., Cui, Y., Kim, D.K., Ultrathin spinel LiMn_2O_4 nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries, *Nano Lett.*, 10, 3852-3856, 2010.
- [59] Ding, Y.L., Xie, J., Cao, G.S., Zhu, T.J., Yu, H.M., Zhao, X.B., Single-crystalline LiMn_2O_4 nanotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power lithium ion batteries, *Adv. Func. Mater.*, 21, 348-355, 2011.
- [60] Sun, Y.K., Yoon, C.S., Oh, I.H., Surface structural change of ZnO-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures, *Electrochim. Acta*, 48, 503-506, 2003.

- [61] Lee, M.J., Lee, S., Oh, P., Kim, Y., Cho, J., High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries, *Nano Lett.*, 14(2), 993–999, 2014.
- [62] Kakuda, T., Uematsu, K., Toda, K., Sato, M., Electrochemical performance of Al-doped LiMn_2O_4 prepared by different methods in solid-state reaction, *J. Power Sources*, 167, 499-503, 2007.
- [63] Deng, B., Nakamura, H., Zhang, Q., Yoshio, M., Xia, Y., Greatly improved elevated-temperature cycling behavior of $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$ spinels with controlled oxygen stoichiometry, *Electrochim. Acta*, 49, 1823-1830, 2004.
- [64] Numata, T., Amemiya, C., Kumeuchi, T., Shirakata, M., Yonezawa, M., Advantages of blending $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ into $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathodes, *J. Power Sources*, 97-98, 358-360, 2001.
- [65] Chen, Z., Amine, K., Capacity fade of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -based lithium-ion cells, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A316-A320, 2006.
- [66] Li, B., Wang, Y., Rong, H., Wang, Y., Liu, J., Xing, L., Xu, M., Li, W., A novel electrolyte with the ability to form a solid electrolyte interface on the anode and cathode of a LiMn_2O_4 /graphite battery, *J. Mater. Chem. A*, 1, 12954-12961, 2013.
- [67] Jiao, F., Bao, J., Hill, A.H., Bruce, P.G., Synthesis of ordered mesoporous Li-Mn-O spinel as a positive electrode for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem.*, 120, 9857-9862. 2008.
- [68] Xu, W., Janocha, A.J., Leahy, R.A., Klatte, R., Dudzinski, D., Mavrakis, L.A., Comhair, S.A.A., Lauer, M.E., Cotton, C.U., Erzurum, S.C., A novel method for pulmonary research: Assessment of bioenergetic function at the air-liquid interface, *Redox Biol.*, 2, 513-519, 2014.
- [69] Kaskhedikar, N.A., Maier, J., Lithium storage in carbon nanostructures, *Adv. Mater.*, 21, 2664-2680, 2009.
- [70] Zhu, G.N., Wang, Y.G., Xia, Y.Y., Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 5, 6652-6667, 2012.
- [71] Aurbach, D., Markovsky, B., Weissman, I., Levi, E., Ein-Eli, Y., On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries, *Electrochim. Acta*, 45, 67-86 1999.
- [72] Bar-Tow, D., Peled, E., Burstein, L., Study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 824-832, 1999.

- [73] Billaud, D., McRae, E., Hérold, A., Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III), *Mater. Res. Bull.*, 14, 857-864, 1979.
- [74] Qi, Y., Guo, H., Hector Jr., L.G., Timmons, A., Threefold increase in the young's modulus of graphite negative electrode during lithium intercalation, *J. Electrochem. Soc.*, 157, A558-A566, 2010.
- [75] Nozaki, H., Nagaoka, K., Hoshi, K., Ohta, N., Inagaki, M., Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors, *J. Power Sources*, 194, 486-493, 2009.
- [76] Tirado, J.L., Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: State-of-the-art and future prospects, *Mater. Sci. Eng., R*, 40, 103-136, 2003.
- [77] Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E., Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Advanced Materials*, 10, 725-763, 1998.
- [78] Mukherjee, R., Thomas, A.V., Datta, D., Singh, E., Li, J.W., Eksik, O., Shenoy, V.B., Koratkar, N., Defect-induced plating of lithium metal within porous graphene networks, *Nat. Commun.*, 5, 1-10, 2014.
- [79] Dahn, J.R., Zheng, T., Liu, Y., Xue, J.S., Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials, *Science*, 270, 590-593 1995.
- [80] Wang, J., Chen-Wiegart, Y.-C.K., Wang, J., In-situ three-dimensional synchrotron x-ray nanotomography of the (de)lithiation processes in tin anodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 4460-4464, 2014.
- [81] Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 3, 31-35, 2008.
- [82] Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., Guyomard, D., The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 21, 6201-6208, 2011.
- [83] Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J., Yushin, G., High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach, *Nat. Mater.*, 9, 353-358, 2010.
- [84] Hertzberg, B., Alexeev, A., Yushin, G., Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 8548-8549, 2010.

- [85] Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Zhang, Y., Zhi, L., Contact-engineered and void-involved silicon/carbon nano hybrids as lithium-ion-battery anodes, *Adv. Mater.*, 25, 3560-3565, 2013.
- [86] Liu, N., Wu, H., McDowell, M.T., Yao, Y., Wang, C., Cui, Y., A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes, *Nano Lett.*, 12, 3315-3321, 2012.
- [87] Chen, S., Gordin, M.L., Yi, R., Howlett, G., Sohn, H., Wang, D., Silicon core-hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 12741-12745, 2012.
- [88] Park, Y., Choi, N.-S., Park, S., Woo, S.H., Sim, S., Jang, B.Y., Oh, S.M., Park, S., Cho, J., Lee, K.T., Si-encapsulating hollow carbon electrodes via electroless etching for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 3, 206-212, 2013.
- [89] Tao, H., Fan, L.-Z., Song, W.-L., Wu, M., He, X., Qu, X., Hollow core-shell structured Si/C nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 6, 3138-3142, 2014.
- [90] Nakai, H., Kubota, T., Kita, A., Kawashima, A., Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 158, A798-A801, 2011.
- [91] Dalavi, S., Guduru, P., Lucht, B.L., Performance enhancing electrolyte additives for lithium ion batteries with silicon anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A642-A646, 2012.
- [92] Bordes, A., Eom, K., Fuller, T.F., The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes, *J. Power Sources*, 257, 163-169, 2014.
- [93] Li, J., Lewis, R.B., Dahn, J.R., Sodium carboxymethyl cellulose, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A17-A20, 2007.
- [94] Hochgatterer, N.S., Schweiger, M.R., Koller, S., Raimann, P.R., Wöhrle, T., Wurm, C., Winter, M., Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: Influence of binder chemistry on cycling stability, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, A76-A80, 2008.
- [95] Magasinski, A., Zdyrko, B., Kovalenko, I., Hertzberg, B., Burtovyy, R., Huebner, C.F., Fuller, T.F., Luzinov, I., Yushin, G., Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 3004-3010, 2010.

- [96] Kovalenko, I., Zdyrko, B., Magasinski, A., Hertzberg, B., Milicev, Z., Burtovyy, R., Luzinov, I., Yushin, G., A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries, *Science*, 334, 75-79, 2011.
- [97] Ryou, M.H., Kim, J., Lee, I., Kim, S., Jeong, Y.K., Hong, S., Ryu, J.H., Kim, T.S., Park, J.K., Lee, H., Choi, J.W., Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 25, 1571-1576, 2013.
- [98] Xu, Y., Liu, Q., Zhu, Y., Liu, Y., Langrock, A., Zachariah, M.R., Wang, C., Uniform Nano-Sn/C Composite Anodes for Lithium Ion Batteries, *Nano Lett.*, 13(2) 470-474, 2013.
- [99] Liu, X.H., Huang, S., Picraux, S.T., Li, J., Zhu, T., Huang, J.Y., Reversible nanopore formation in Ge nanowires during lithiation-delithiation cycling: An in situ transmission electron microscopy study, *Nano Lett.*, 11, 3991-3997, 2011.
- [100] Liu, Y., Hudak, N.S., Huber, D.L., Limmer, S.J., Sullivan, J.P., Huang, J.Y., In situ transmission electron microscopy observation of pulverization of aluminum nanowires and evolution of the thin surface Al_2O_3 layers during lithiation-delithiation cycles, *Nano Lett.*, 11, 4188-4194, 2011.
- [101] Rinaldo, R., Alberto, V., Stefano, P., Bruno S., The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.*, 14, 271-279, 2014.
- [102] Wallace, P.R., The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71: 622-634, 1947.
- [103] Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z., Zhang, J., A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1564-1596, 2014.
- [104] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., Seal S., Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271, 2011.
- [105] Park, S., Ruoff, R. S., Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.*, 4(4), 217-224, 2009.
- [106] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V.,. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666-669, 2004.
- [107] Chen, X., Zhang, L., Chen, S., Large area CVD growth of graphene, *Synth. Met.*, 210, 95-108, 2015.
- [108] Hummers, W., Offeman, R., Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339-1347, 1958.

- [109] Zhou, H., Yu, W. J., Liu, L., Cheng, R., Chen, Y., Huang, X., Liu, Y., Wang, Y., Huang, Y., Duan, X., Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene, *Nat. Commun.*, 4, 1-8, 2013.
- [110] Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R. S., Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, 49, 3019 – 3023, 2011.
- [111] Özcan, Ş., Cetinkaya, T., Tokur, M., Algül, H., Guler, M. O., Akbulut, H., Synthesis of flexible pure graphene papers and utilization as free standing cathodes for lithium-air batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41,9796-9802, 2016.
- [112] Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu J., Aksay, I.A., Lin, Y., Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review, *Electroanalysis*, 22(10), 1027–1036, 2010.
- [113] Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Kong, J., Large area few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.*, 9(1), 30–35, 2009.
- [114] Somani, P.R., Somani, S.P., Umeno. M., Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chem. Phys. Lett.*, 430, 56–59, 2006.
- [115] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla., M., A review of chemical vapor deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.*, 21, 3324–3334, 2011.
- [116] Peng, X., Ahuja, R., Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on SiC, *Nano Lett.*, 8(12), 4464–4468, 2008.
- [117] Stoller, M. D., Park, S., Zhu,Y., An, J., Ruoff, R. S., Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, 8, 3498-3502, 2008.
- [118] Hu, L., Wu, F., Lin, C., Khlobystov, A.N., Li, L., Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity, *Nat. Commun.*, 4, 1-7, 2013.
- [119] Liu, W.W., Chai, S.P., Mohamed, A.R., Hashim, U., Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1171-1185, 2014.
- [120] Lawal, A. T., Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, *Mater. Res. Bull.*, 73, 308–350, 2016.
- [121] Paradise, M., Goswami, T., Carbon nanotubes production and industrial applications, *Mater. Des.*, 28, 1477–1489, 2007.

- [122] Terrones, M., Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 419–501, 2003.
- [123] Weidenthaler, C., Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. *Nanoscale*, 3, 792–810, 2011.
- [124] Cho, T.H., Park, S.M., Yoshio, M., Hirai T., Hideshima, Y., Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by carbonate coprecipitation method, *J. Power Sources*, 142:306–312, 2005.
- [125] Ohzuku, T., Makimura, Y., Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries, *Chem. Lett.*, 30: 744–745, 2001.
- [126] Xu, B., Qian, D. N., Wang, Z. Y., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Mat. Sci. Eng. R*, 73(5), 51-65, 2012.
- [127] Rossen, E., Jones, C.D.W., Dahn, J.R., Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$, *Solid State Ionics*, 57, 311–318, 1992.
- [128] Lu, Z., MacNeil, D. D., Dahn, J. R., Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1/2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4, A200–A203, 2001.
- [129] Wang, L.Q., Jiao, L.F., Yuan, H.T., Guo, J., Zhao, M., Li H.X., Wang, Y.M., Synthesis and electrochemical properties of Mo-doped $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion battery, *J. Power Sources*, 162, 1367–1372, 2006.
- [130] Lee, M.H., Kang, Y.J., Myung, S.T., Sun, Y.K., Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation, *Electrochim. Acta*, 50(4), 939-948, 2004.
- [131] Belharouak, I., Sun, Y.K., Liu, J., Amine, K., $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications, *J. Power Sources* 123, 247–252, 2003.
- [132] Li, X., Zhao, X., Wang, M. S., Zhang, K. J., Huang Y., Qu, M. Z., Yu, Z. L., Geng, D. S., Zhaod, W. G., Zheng, J. M., Improved rate capability of a $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2/\text{CNT}/\text{graphene}$ hybrid material for Li-ion batteries, *RSC Adv.*, 7, 24359-24367, 2017.
- [133] Chitturi, V.R., Arava, L.M.R., Yasuyuki, I., Pulickel, M.A., $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Graphene composite as a promising cathode for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3(8), 2966–2972, 2011.

- [134] Kobayashi, H., Arachi, Y., Emura, S., Kageyama H., Tatsumi, K., Kamiyama, T., Investigation on lithium de-intercalation mechanism for $\text{Li}_{1-y}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, *J. Power Sources* 146, 640-644, 2005.
- [135] Tan, L., Liu, H., High rate charge-discharge properties of $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized via a low temperature solid state method. *Solid State Ionics*, 181, 1530-1533, 2010.
- [136] Zhu, J.P., Xu, Q.B., Yang H., Zhao, J.J., Yang, G., Recent Development of $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as Cathode Material of Lithium Ion Battery, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 10357-10368, 2011.
- [137] Kaypmaz, T. C., Li-iyon polimer pil karakteristiklerinin analiz ve arıza tanısı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [138] Ren, P.-G., Yan D.-X., Ji, X., Chen, T., Li, Z.M., Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate, *Nanotechnol.*, 22, 055705-055713, 2011.
- [139] Qiu, L., Zhang, H., Wang, W., Chen, Y., Wang, R., Effects of hydrazine hydrate treatment on the performance of reduced graphene oxide film as counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Appl. Surf. Sci.*, 319, 339-343, 2014.
- [140] Xing, L., Xing, Z., Ming, S.-W., Kang, J.-Z., Yun, H., Mei, Z.-Q., Zuo, L.-Y., Dong, S.-G., Wen, G.-Z., Jian, M.-Z., Improved rate capability of a $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /CNT/graphene hybrid material for Li-ion batteries, *RSC Adv.*, 7, 24359-24367, 2017.
- [141] Nupur, N.-S., Munichandraiah, N., Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in a single step by an inverse micro emulsion route, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1, 1241-1249, 2009.
- [142] Wenbin, L., Baolin, Z., Improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material by double-layer coating with graphene oxide and V_2O_5 for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 404, 310-317, 2017.
- [143] Hashem, A.-M., Abdel, G.-A.-E., Abuzeid, H.-M., Ehrenberg, H., Mauger, A., Groult, H., Julien, C.-M., $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by sol-gel method: structure and electrochemical properties, *ECS Trans.*, 50, 91-96, 2013.
- [144] Xufeng, W., Zhijun, F., Juntong, H., Wen, D., Xibao, L., Huasen, Z., Zhenhai, W., Graphene-decorated carbon-coated LiFePO_4 nanospheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries, *Carbon*, 127, 149-157, 2018.

- [145] Fanglin, W., Yizhi, Y., Rui, W., Haopeng, C., Wei, T., Haolin, T., Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ @graphene for lithium-ion batteries via self-assembled polyelectrolyte layers, *Ceram. Int.*, 43, 7668–7673, 2017.
- [146] Ferrari, A.C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, 143(1–2), 47–57, 2007.
- [147] Malard, L.-M., Pimenta, M.-A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.-S., Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.*, 473, 51–87, 2009.
- [148] Tuinstra, F., Koenig, J.-L., Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, 53, 1126–1130, 1970.
- [149] Ni, Z.-H., Wang, H.-M., Ma, Y., Kasim, J., Wu, Y.-H., Shen, Z.-X., Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing, *ACS Nano*, 2, 1033–1039, 2008.
- [150] Stankovich, S., Dikin, D.-A., Piner, R.-D., Kohlhaas, K.-A., Kleinhammes, A., Jia, Y.-Y., Wu, Y., Nguyen, S.-T., Ruoff, R.-S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45, 1558–1565, 2007.
- [151] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. Eklund, P.C., Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, *Nano Lett.*, 6, 2667–2673, 2006.
- [152] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P.J., Smith, R.J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F.M., De S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G.S., Coleman J.N., Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3611–3620, 2009.
- [153] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228–240, 2010.
- [154] Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Alonso, M.H., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A., Aksay, I.A., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B*, 110, 8535–8539, 2006.
- [155] Wang, G., Wang, B., Park, J., Wang, Y., Sun, B., Yao J., Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation, *Carbon*, 47, 3242–3246, 2009.
- [156] Julien, C.-M., Mauger, A., Trottier, J., Zaghbi, K., Hovington, P., Groult, H., Olivine-based blended compounds as positive electrodes for lithium batteries, *Inorganics*, 4:17–29, 2016.

- [157] Kim, J.M., Chung, H.T., The first cycle characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ charged up to 4.7 V, *Electrochim. Acta*, 49(6), 937-944, 2004.
- [158] Kasnatscheew, J., Evertz, M., Streipert, B., Wagner, R., Nowak, S., Laskovic, S.-C., Winter M, Changing established belief on capacity fade mechanisms: Thorough investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) under high voltage conditions, *J. Phys. Chem. C*, 121, 1521-1529, 2017.
- [159] Yue, W.-Z., Investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode particles after 300 discharge/charge cycling in a lithium-ion battery by analytical TEM, *J. Power Sources*, 183, 316–324. 2008.
- [160] Zhen, D.-H., Xian, M.-L., Sei, W.-O., Biao, Z., Peng, C.-M., Jang, K.-K., Microscopically porous, interconnected single crystal of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 21, 10777-10784, 2011.
- [161] Jia, R.-H., Yuan, F.-C., Ping, J.-L., Ze-gao, W., Fei, Q., Jing-bo, L., Synthesis and electrochemical properties of graphene-modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 4, 2568–2572, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Hatice Güngör, 04.05.1993'de Safranbolu'da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Kocaeli'de tamamladı. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi, İmalat Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve eğitimi halen devam etmektedir.