

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO KRİSTALİN KALAY GRAFEN ESASLI
NANO KOMPOZİT ANOT ELEKTROTLARININ
ÜRETİMİ VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslıhan ERDAŞ

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

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


NANO KRİSTALİN KALAY GRAFEN ESASLI
NANO KOMPOZİT ANOT ELEKTROTLARININ
ÜRETİMİ VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI

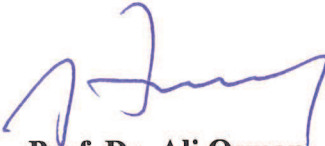
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Aslıhan ERDAŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 16 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz
GÜLER
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ali Osman
AYDIN
Üye


Doç. Dr. Özgül KELEŞ.
Üye

BEYAN

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

Aslıhan ERDAŞ

16.06.2015

TEŞEKKÜR

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

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 arkadaşlarım Şeyma ÖZCAN'a, Deniz NALCI'ya ve Uzman Fuat KAYIŞ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarımı 214M020 numaralı "GRaphene based high Efficiency ENergy STORage systems (GREENSTOR)" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve beni sevgiyle büyüten en değerli varlıklarım annem Nazire ERDAŞ'a, babam Mustafa ERDAŞ'a ve kardeşim Necip ERDAŞ'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLER	6
2.1. Giriş	6
2.2. Lityum iyon pil bileşenleri	9
2.2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan pozitif elektrotlar	9
2.2.2. Lityum iyon pillerde kullanılan negatif elektrotlar	13
2.2.3. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitler	21
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. Nano Kalay Tozunun Sentezi	23
3.2. Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi	24
3.3. Sn ve Sn/C Elektrot Üretimi	26
3.4. Grafen Sentezi	26

3.5. Serbest Elektrot Üretimi	27
3.6. Karakterizasyon	28
3.6.1. X- ışınları difraksiyonu	28
3.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	30
3.6.3. Elektrokimyasal analizler	31
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1. X –Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)	33
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	34
4.3. Elektrokimyasal Testler	36
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
5.1. Sonuçlar	43
5.2. Öneriler	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	7
Şekil 2.2.	Bir Li-iyon pilindeki elektrokimyasal prosesin şeması.....	8
Şekil 2.3.	LiCoO ₂ nin kristal yapısı (mor: kobalt, kırmızı: oksijen, sarı: lityum) ..	9
Şekil 2.4.	Spinel LiMn ₂ O ₄ yapısı.....	10
Şekil 2.5.	Mangan oksitli yapılardaki Jahn-Teller distorsiyonunun şematik olarak gösterilmesi	12
Şekil 2.6.	Lityumlanmış grafit elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakası.....	13
Şekil 2.7.	Spinel Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ kristal yapısı.....	15
Şekil 2.8.	Sn anotun şarj-deşarj sırasında bozunması.....	17
Şekil 3.1.	Kalay nano parçacıklarının üretimini gösteren şema	24
Şekil 3.2.	Mikrodalga hidrotermal sentez cihazı	24
Şekil 3.3.	Grafen yaprakların arasına Sn/C nanoparçacıkların dekorasyonu	27
Şekil 3.4.	SEM çalışma prensibi.....	30
Şekil 3.5.	CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.....	31
Şekil 4.1.	Sn, Sn-C ve Sn-C/Grafen anot elektrotlarının XRD paternleri.....	34
Şekil 4.2.	Sn, ve Sn-C anot elektrotlarının SEM görüntüleri	35
Şekil 4.3.	Sn-C/Grafen anot elektrotlarının (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüleri	36
Şekil 4.4.	Nano kalay tozlarından elde edilmiş anot elektrotlarının çevrimsel voltametri sonuçları	37
Şekil 4.5.	(a) Sn, (b) Sn-C ve (c) Sn-C/Grafen anot elektrotlarının galvostatik şarj vedeşarj eğrileri	38
Şekil 4.6.	Sn, Sn-C ve Sn-C/Grafen anot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri.....	39
Şekil 4.7.	(a) Çevrim öncesi, (b) 100 döngü sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları ve (c) eğrilerin oturtulduğu Warbough devresi kapasiteleri.....	40

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri	14
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ve miktarları	23



ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Pil, Nano, Kalay, Grafen

Geçtiğimiz son birkaç yılda, Li-iyon piller gerek taşınabilir elektronik cihazlar ve gerekse elektrikli cihazlar için hala en umut verici güç kaynakları olarak gösterilmektedirler. Li-iyon pillerin önemli bir bileşeni olarak görülen negatif elektrotlar malzemeler üzerine oldukça yoğun çalışmalar olmasına karşılık ticari Li-iyon pillerin birçoğunda negatif elektrot olarak hala grafit tercih edilmektedir. Li-Sn alaşımlarının özellikle Li-C alaşımlarından çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı yeni nesil Li-iyon pil uygulamalarında kalayın çok önemli bir aday olabileceğini göstermektedir. Kalay ve lityum elektrokimyasal olarak tersinir reaksiyonlar göstererek teorik kapasitesi 994 mAh g^{-1} lik bir spesifik kapasitenin ortaya çıkmasını sağlarlar ve bu değer teorik kapasitesi 372 mAh g^{-1} olan ticari grafitin yaklaşık olarak üç katına denk gelmektedir. Li-Sn sisteminin teorik olarak çok yüksek kapasite değerlerine sahip olmasına rağmen ticari olarak kullanımı elektrokimyasal alaşımlama/dealaşımlama işlemleri sırasında % 300'lük bir hacimsel genişmeden dolayı sınırlıdır. Söz konusu hacimsel değişimler elektrokimyasal işlemler sırasında kapasitenin çok hızlı bir şekilde düşmesine (kısa çevrimsel ömür) ve elektrotta dökülmelere neden olmaktadır. Günümüze kadar yapılmış olan çalışmalarda hacimsel genişmelere bağlı olarak ortaya çıkan dökülmeleri engellemek amacıyla birçok özgün yaklaşım keşfedilmiştir. Farklı araştırmacılar tarafından özgün elektrot mimarisi hususunda öngörülmuş olan yaklaşımlardan en önemlileri karbon kaplama ve grafen takviyesi şeklinde verilebilir. Grafenin üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olması şarj edilebilir piller hususunda büyük dikkati üzerine çekmiş ve günümüzdeki çalışmaların söz konusu nano yapı malzemelerin makro ölçekte avantajlara dönüştürülmesi üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Sn/C/Grafen hibrit kompozit serbest elektrotlar kimyasal indirgeme, mikrodalga destekli karbürizasyon ve vakum filtrasyon yöntemleri kullanılarak 3 aşamada üretilmiştir. Üretilmiş olan serbest elektrotların fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı yöntemlerle analiz edilmiştir. Anot malzemesi olarak tasarlanmış serbest elektrotlardan CR2016 düğme tipi hücreler üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Elektrokimyasal testler sonrasında elde edilmiş sonuçlar, Sn/C/Grafen hibrit kompozit yapılarının ticari olarak kullanılmakta olan grafitte göre daha üstün özelliklerinin olduğunu göstermiştir.

PRODUCTION OF NANO CRYSTALLINE TIN-GRAPHENE BASED NANO COMPOSITE ANODE ELECTRODES AND LI- ION BATTERY APPLICATIONS

SUMMARY

Keywords: Li-Ion Battery, Nano, Tin, Graphene

In recent years, lithium-ion batteries are believed to be the most promising power source for both portable electronic devices and electric vehicles. As one of important parts, negative-electrode materials have been investigated intensively. Among them, carbonaceous material has now widely used in commercial Li-ion batteries. Li-Sn alloys have higher energy density compared that of Li-C alloys therefore, Sn is one of the candidate negative electrode materials for next generation lithium ion battery applications. Tin and lithium form reversible alloys such as $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ with maximum composition, which yields 994 mA hg^{-1} specific capacity value, almost three times higher than the theoretical value of the conventional graphite anode, that is, 372 mA hg^{-1} . In spite of high theoretical capacity of Li-Sn system, usage and commercialization so far limited by its short cycle life, which is related with the huge volume variations about % 300 occurs during the electrochemical alloying-dealloying reactions between Li-Sn. Volume variations results with the considerable mechanical stress, which leads rapid capacity fade (short cycle life) due to the material pulverization. In the literature there are many approaches to suppress the pulverization arising from volume variations. Novel electrode architectures have been suggested by researchers such as nanocomposite tin materials and among them, the most attractive ones are graphene reinforced composites. The superior mechanical and electrical properties of graphenes have received much attention, leading to many efforts to design materials that realize macro scale advantages through integrating these nano scale structures

In this Master of Science thesis, free standing hybrid Sn/C/Graphene hybrid electrodes were produced by a three step methods and these methods were chemical reduction, microwave assisted carburization and vacuum filtration methods. The chemical and physical properties of the as-produced electrodes were analyzed with several testing methods. The electrochemical properties of the as-produced electrode materials were evaluated by assembling those electrodes in a CR2016 coin cell. The electrochemical tests were shown that the electrochemical performance of freestanding Sn/C/Graphene hybrid electrodes are far beyond the commercial graphite.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

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

Nano seviyede bilim ve teknoloji, farklı formdaki nano yapıların karakterizasyonu ve uygulaması sonucunda üretim sahalarında ortaya çıkan hızlı gelişimi ve büyük kütleli parçalardan elde edilemeyen birçok özelliğin eldesinden dolayı daha da ilgi duyulan alanlar olmaya başlamışlardır. Nano teknoloji alanında son yıllarda taşınabilir elektronik cihazlar için Li-iyon piller yeniden şarj olabilir özelliği ile yaygın kullanılan önemli ana güç kaynakları olmaya başlamışlardır. Li-iyon piller için anot malzemesi olarak grafit, ticari olarak yaygın kullanılan malzeme olmasına rağmen, daha yüksek performanslı malzemeler dünyada artan oranda araştırılmaya devam etmektedir. Örneğin kalay oksit, grafitin yaklaşık üç misli kapasiteye sahip olmasından dolayı bu alanda en çok araştırılan potansiyel anot malzemelerinden birisidir. Dolayısıyla son yıllarda Li-iyon pillerin taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar için geleceği en parlak güç kaynaklarında biri olacağına inanılmaktadır [1].

Rezervleri gün geçtikçe azalan fosil yataklarının hızla tüketilmesi; küresel ısınma ve hava kirliliği gibi çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşmasına neden olmuş, böylece daha ucuz, çevre dostu ve güvenli alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi daha da artmıştır. Fosil yakıtları yenilenebilir enerji kaynakları olmadığı, doğaya

olan zararının artarak devam etmemesi için alternatiflerinin bulunması gerekmektedir.

Yenilebilir enerji kaynaklarının en önemli konularından bir tanesi de özellikle enerji depolama konusudur. Taşınabilir elektronik cihazlar, iletişim cihazları (örn; cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar ve navigasyon cihazları, vs.), bilgisayar hafıza sistemleri, medikal cihazlar (insan vücuduna yerleştirilen minik devreler), elektrikli ve hibrit araçlar, çevresel koruma ve sensörler sürekli olarak çalışabilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle, enerji depolamaya olan gereksinimler sürekli olarak artmaktadır. Bu gelişmelere paralel olarak düşük boyutlarına oranla yüksek spesifik enerjiye, yüksek enerji depolama kapasitesine ve yüksek çevrim sayısına sahip olan doldurulabilir lityum piller, son dönemde üzerinde büyük bir titizlikle çalışılan alternatif enerji kaynağı haline gelmiştir.

Piller; kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Bu pillerin küçük boyutlardan, büyük boyutlara kadar üretim imkânı olup yüksek kapasitelerinden dolayı hızlı bir şekilde kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillerinin yerini almaya başlamıştır. Özellikle son yıllarda lityum iyon pillerin gelişiminde altın çağa doğru gidilmektedir. Tüketicilerin taşınabilir bilgisayarlar gibi teknolojik araçlara olan ilgisi ile satışların hızla artması; hükümetlerin özellikle çevre ve yakıt emisyonuyla ilgili çıkardığı yasalar göz önüne alındığında lityum iyon piller üzerine yapılan yatırımlar git gide büyümektedir ve bu pillerin geliştirilmesi üzerine çalışma yapan birçok ticari firma ve kurum bulunmaktadır [2].

Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj gerilimine (3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olup halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde şarj edilebilir piller her ne kadar umut verici olsalar da optimize edilmesi konusunda hala birçok problem mevcuttur. Artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Dolayısıyla kullanılmış pillerin tehlike oluşturmaması için ayrı toplanması, taşınması ve geri kazanılması gerekmektedir.

Ayrıca pillerdeki tehlikeli ve zararlı metallerin azaltılması da önemli bir konudur. Buna rağmen zehirleyici olmayan, birçok malzeme ve farklı üretim yöntemleriyle üretilen bu piller tekrar kullanılabilir kaynaklar sunmaktadır. Uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında meydana gelen ısının kontrol edilmesi, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar, üzerinde daha fazla çalışma yapılması gereken konulardır [3].

Şu ana kadar gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimlerin gözlemlendiği görülmüştür. Lityum iyon pillerin özellikle katot malzemeleri, teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Ancak anot malzemelerinde hızlı bir yenilik süreci katot gibi yaşanmamış olup, bu tür pillerde grafit halen kullanılmakta olan en gözde malzemedir. Tabletler, mobil ve akıllı telefonlar gibi cihazların son yıllarda baş döndürücü bir hızda gelişim göstermeleri ve oldukça yüksek hızlarda çalışmalarına duyulan gereksinim, bu cihazlarda kullanılan pillerin daha hızlı şarj/deşarj edilmeleri, daha üstün spesifik enerji ve kapasiteye sahip olmalarını zorunlu kılmaktadır. Halbuki cihazların çok hızlı gelişmelerine paralel olarak, kullanıcılar pil teknolojisinde de benzer bir gelişimin olduğunu sanmalarına rağmen gerçekte pil teknolojisindeki gelişim hızı bahsedilen cihazların gelişim hızının gerisinde kalmıştır ve bu durum enerji stoklama sektörünün dünya genelinde çok önemli ve stratejik bir sektör olduğunu belgelemektedir [2,3].

Son yıllarda batarya ve taşınabilir enerji çözümlerine yönelik ihtiyaç hızla artmıştır. Bunun yanında nano seviyede sistemlerin kontrol edilebilir olmaya başlaması sayesinde gelişen teknoloji geçtiğimiz 5 yıl içerisinde sadece jeneratör ya da şebekeden beslenen ekipmanların yaklaşık % 70' ini batarya ile çalışabilir hale getirmiştir. Örneğin, yeni nesil bilişim sistemlerinde 5 yıl öncesi ile kıyaslandığında ortalama güç tüketim değerleri 25 Wh civarlarından 120 Wh değerlerine yükselmiştir [4].

Türkiye'de ilk cep telefonu görüşmesi 23 Şubat 1994 tarihinde gerçekleşmiştir. 29 yıl önce (1983) hayatımıza giren ve en başta batarya ağırlıkları sebebiyle taşınması zor ve oldukça yüksek maliyetli bu teknoloji, geçen seneler boyunca büyük evrimler geçirmiştir. Başarılı ilk denemesinin hemen ardından Motorola'nın, cep telefonu olarak tanınacak olan hücresel taşınabilir telsiz telefon için, ABD Federal İletişim Komisyonundan onay alması ve onaylı "ilk" ünite olan DynaTAC 8000X telefonu için tüketicilerden sipariş kabul etmeye başlamasının üzerinden ise 27 yıl geçmiştir [5].

Motorola'nın, cep telefonunun evrim öyküsüne yer verdiği çalışmasına göre, bir yıl önce sipariş alınmaya başlanan 794 gram ağırlığındaki Motorola DynaTAC telefonun sevkiyatına 1984 yılında, başlandı. Tüm ağırlığına rağmen fotoğraf çekmek, GPS yolu ile coğrafi bilgi almak bir yana doğru düzgün bir ekranı bile yoktu. Firmanın 1989 yılında satışa sunduğu mikrofonlu kapağa sahip kişisel hücresel telefonu "MicroTAC" 350 gram ağırlığındaydı ve perakende fiyatı 2 bin 495 ile 3 bin 495 dolar arasında değişiyordu. Türkiye'de ilk cep telefonu Motorola'nın bir modelidir. Büyüklüğü ise 1 litrelik bir süt kartonunun büyüklüğüne yakın olan telefonu, yalnızca iş adamları tarafından büyük bond çantalarında taşınırlardı [6].

İnternet ve mobil cihaz kullanımı konusunda listenin üst kısımlarına adını yazdıran Türkiye'ye yeni bir ünvan daha geldi: "Akıllı telefondan internet kullanımının lideri". Deloitte'un mobil cihazlara ilişkin hazırladığı son rapora göre, Türkiye geliştirmekte olan ülkeler arasında yüzde 91'lik oran ile akıllı telefondan internet kullanımının lideri olmuş durumdadır. Belçika, Fransa, İngiltere, Kanada, ABD gibi gelişmiş ülkeler ile Brezilya, Meksika, Güney Afrika ve Türkiye gibi geliştirmekte olan ülkelerin arasında yapılan araştırmaya göre Türkiye'deki her 10 akıllı telefon sahibinin 9'u mobil internet kullanıyor. Ancak gelişmiş ülkelerdeki internete bağlanmak için akıllı telefon kullanım oranının yüzde 79 olduğu da rapor edilmiştir [7].

1966 yılında kurulmuş ve çok önemli bir araştırma kurumu olan NPD'nin araştırmasına göre 2016 yılında tablet bilgisayarların satış rakamları dizüstü bilgisayarları geride bırakacağı tespit edilmiştir. Yapılmış olan çalışmada özellikle Kuzey Amerika, Japonya ve Batı Avrupa'da dokunmatik ekranlı tabletlere ilginin büyük bir artış gösterdiğinin altı çizilmiştir. Söz konusu araştırmaya göre 2017 yılına kadar dünya çapındaki mobil bilgisayar satış rakamları 809 milyona ulaşarak şimdiki rakamları ikiye katlayacak gibi gözükmektedir. 2012 yılında yaklaşık 208 milyon olan dizüstü bilgisayarların satış rakamının 2017 yılında 393 milyona yükselmesi beklenmektedir. Buna karşılık tablet piyasasında ise daha büyük bir atılımın kaydedileceği ve satışların 121 milyondan 416 milyona yükseleceği tahmin edilmektedir [8].

Ülkemizin cep telefonu, bilgisayar ve tablet bilgisayar gibi ürünlerin tüketiminde Dünya genelinde lider ülkelerden birisi olduğu artık güncel medya haberlerinin de manşetlerine taşınmaya başlamıştır. Örneğin, Avrupa'da tüketiciler 2,5 yılda bir telefon değiştirirken bu oran Türkiye'de 8 aya düşmektedir. Benzer durum diğer elektronik cihazlar için de yaklaşık benzer seviyededir. Bu kadar yüksek tüketim doğal olarak batarya tüketimini de paralel olarak arttırmaktadır. Ülkemizde Li-iyon pil teknolojisinin üzerindeki çalışmalar çok sınırlı olduğundan ve bu pillerin henüz üretilmemesinden, hem pazar fiyatlarında pasif ve hem de kalitesiz ürünlerin ülkemize girmesinde kontrolü diğer ülkelere bırakmış durumdayız. Li-iyon piller için dışarıya ödenen milli kaynakların aşağı çekilmesi ve en azından benzer teknolojiye sahip olunması rekabet gücümüzü önemli derecede arttıracaktır [9].

Özellikle uzak doğudan ülkemize giren Li-iyon pillerin raf ömrünü yarılamış, dolayısıyla kullanılmadığı halde kapasite kaybına uğramış bataryaların son kullanıcıya satılması haksız şekilde dışarıya döviz transferine yol açmaktadır. Ayrıca menşei tam olarak bilinmeyen pillerin koruma özelliklerinin eksik olması; kısa devre, aşırı deşarj, aşırı şarj gibi durumlara yol açması hem pillerin sıkça arızalanmasına yol açmakta ve hem de ciddi güvenlik sorunlarını karşımıza çıkarmaktadır.

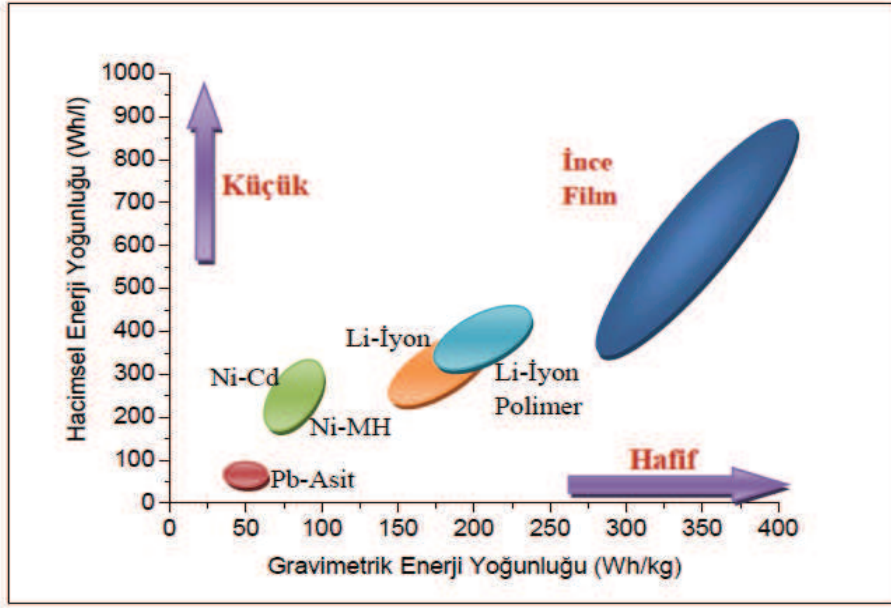
BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Lityum iyon piller tekrar şarj edilebilir piller (ikincil piller) olarak bilinirler. Deşarj olduktan sonra tekrar şarj edilerek kullanılabilen elektrokimyasal hücrelerdir. 1970 yılında lityum metalinin enerji uygulamalarında kullanımına ait avantajlar fark edildikten sonra 1972'de Exxon ilk defa TiS_2 katodunu üreterek metalik lityum ile ilk şarj edilebilir pil üretilmiştir. 1980'de katmanlı yapıdaki sülfür içeren katot malzemelerinin uzun çevrimler boyunca kararlı kalmadığı keşfedilmiş, Goodenough ve arkadaşları alternatif malzeme olarak metal oksitlerin katot olarak kullanılmasını önermişlerdir. 1991 yılında ilk defa Sony bu görüşü geliştirerek ilk ticari Lityum iyon pili üretmiştir [10-13].

$LiCoO_2$ 'in katot, karbonun anot olarak kullanıldığı bu hücrelerde 3,6 V üstünde potansiyel elde edilmiş, uzun çevrimler boyunca kararlılık gösteren lityum iyon pillerin üretilmesi başarılmıştır [10]. Daha sonraki yıllarda pil teknolojisinde rekabet hızla artmış ve özellikle pillerin çevrim ömürleri (şarj-deşarj çevrimi), spesifik enerjileri, hacimsel enerji yoğunlukları, güvenlikleri ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıları üzerinde gerçekleştirilen geliştirme çabaları hız kazanmıştır [11].

Lityum periyodik tablodaki üçüncü en hafif ve en elektropozitif elementtir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu Li iyon pillerine katkı sağlarlar. Şekil 2.1'de çeşitli pil sistemlerinin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları kıyaslanmaktadır. Şekil 2.1'den de görülebileceği gibi Li-iyon pilleri en yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip pillerdir [10].



Şekil 2.1. Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [10].

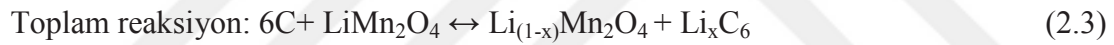
Bir Li-iyon pili temelde katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenden meydana gelmektedir. Katotlar genellikle lityum esaslı metal oksitler (LiCoO_2 gibi), geçiş metal fosfatlar ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ gibi) ve spineller (LiMn_2O_4 gibi) olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Ancak son yıllarda ilgi silisyum, kalay, alüminyum ve germanyum gibi lityum ile dönüşümlü reaksiyona girebilen konak malzemelerine kaymıştır [12].

Elektrolit ise elektrotları içinde bulunduran ve yüksek iyonik iletkenlik sağlayan lityum iyon pillerin diğer bileşenidir. En yaygın olarak kullanılan elektrolit etilen karbonat ve dietil karbonat (EC:DEC) içinde çözülmüş LiPF_6 gibi aprotik çözelti içindeki lityum tuzlarıdır [13].

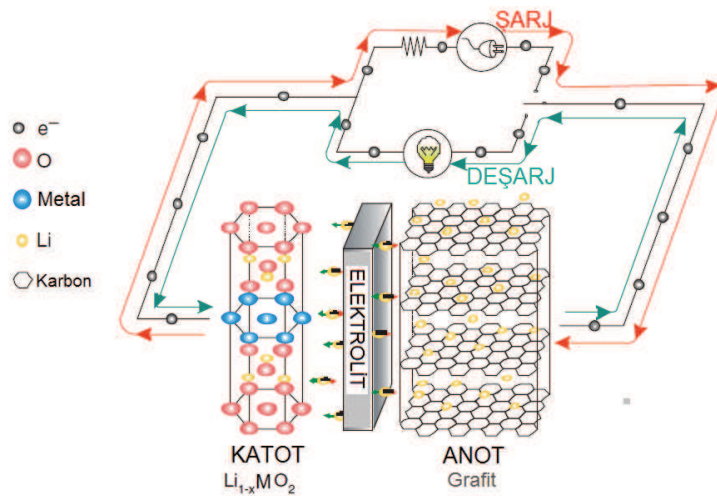
Literatürde sulu elektrolitler ve katı veya jel şeklindeki polimer elektrolitlerin kullanımı yer almaktadır. Bunlara ilaveten lityum iyon piller anot ve katodu fiziksel olarak izole etmek için birbirinden ayıran bir separator içerir. Bu separator iyonik taşınımına izin verir ve elektronik akışı sağlar [11].

Geleneksel bir Li-iyon hücredeki pozitif malzeme tabakalı ve tünel yapılı bir metal oksittir. Grafitik negatif malzeme de grafit benzer olarak tabakalı yapıdadır. En klasik örnek lityum karbon bileşimidir (Li_xC_6). Karbon, doğal ve sentetik grafit, karbon fiberler ve mezokarbonlar da dahil hakkında çalışmalar yapılmıştır. Bunların

hepsi kristalizasyon dereceleri ve istiflenme düzenleri açısından farklılık gösterir ve grafitin karakteristik yapısal özelliğine sahiptir. Diğer bir deyişle karbon atomlarının düzlemsel tabakaları altı halkalı yapıdan oluşmuştur ve bu tabakalar metalik lityum elektrotlarına yakın bir elektrokimyasal potansiyel sahiptir. Nano yapıları grafitlerin kullanılması ile çok miktarda sınır sağladığı için lityumun araya difüze olma kapasitesini de geliştirir. Nitekim ara yüzey sınır alanı lityuma Li_xC ($x>1$) oluşturmak için imkan sağlar ve bu nedenle geri dönüşümlü kapasite artar. Bir Li-iyon hücresi şarj olduğunda pozitif elektrot oksitlenir ve negatif elektrot redüklenir. Denklem 2.1 de gösterildiği gibi bu süreçte lityum iyonları pozitif elektrottan deinterkale olup negatif elektrota interkale olur. Bu şekilde $LiMO_2$ metal oksit bir pozitif elektrotu ve C ise karbonlu bir negatif elektrotu temsil etmektedir. Deşarj esnasında da tam tersi gerçekleşir. Metalik lityum hücrede kullanılmak için uygun değildir [11].



Negatif elektrot olarak lityum metali içeren ikincil lityum pillerine göre Li-iyon piller kimyasal olarak daha az reaktif, güvenli ve daha uzun ömürlüdür [12]. Li-iyon hücrede şarj-deşarj süreci Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



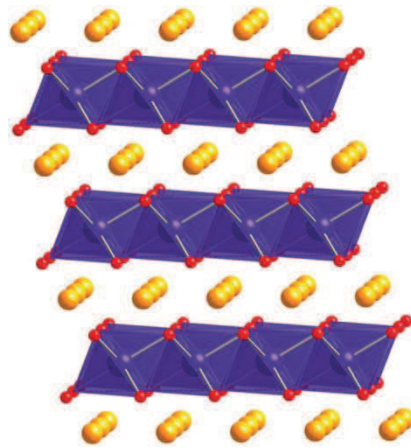
Şekil 2.2. Bir Li-iyon pilindeki elektrokimyasal sürecin şeması [13].

Li iyon piller kapalı hücreli oldukları için bakım gerektirmemesi, uzun ömürlü olması, geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olması, uzun raf ömürleri, çabuk şarj olabilme kabiliyeti, yüksek güçlü deşarj kapasiteleri, yüksek enerji verimlilikleri, yüksek spesifik enerjileri, yüksek enerji yoğunlukları ve hafıza etkilerinin olmayışı nedeniyle diğer pillere göre daha avantajlıdır. Ancak yüksek maliyetleri, yüksek sıcaklıklarda kararsız olmaları ve hızlı şarj deşarj sonrası bozulma eğiliminde olmaları ise en büyük dezavantajları olarak verilebilir [14].

2.2. Lityum İyon Pil Bileşenleri

2.2.1. Lityum iyon pillerinde kullanılan pozitif elektrotlar

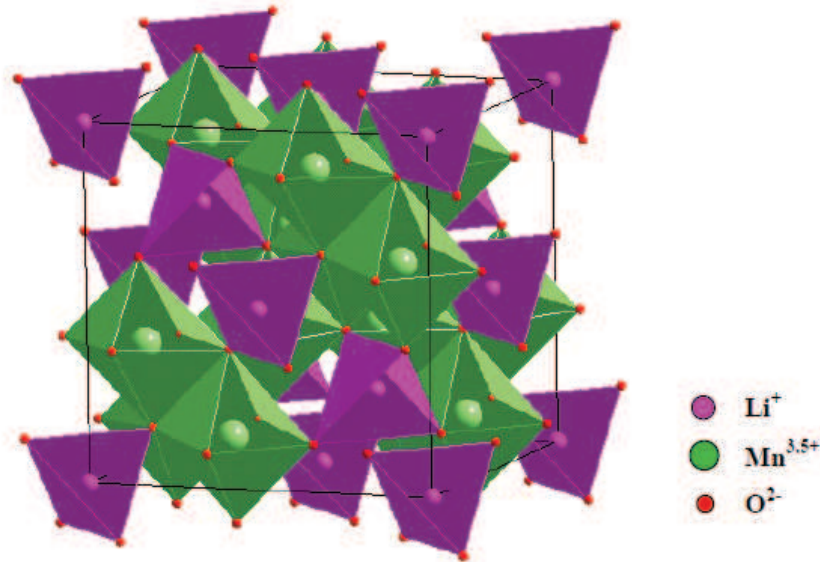
Günümüzde ticari Li-iyon pillerde çoğunlukla Şekil 2.3'den de görülebileceği gibi tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 ve grafit kullanılmaktadır. LiCoO_2 ve grafitte muhtemel alternatif malzemeler son yirmi yıldır birçok araştırma grubu tarafından çalışılmaktadır. Fakat LiCoO_2 ve grafit yüksek enerji yoğunluğundan dolayı lityum iyon pillerde kullanılmaya devam etmektedir. Şuan ki lityum iyon pilleri 550 Wh dm^{-3} hacimsel enerji yoğunluğuna sahiptir. Grafit 350 mAh g^{-1} kapasite değeri ile lityuma karşı en düşük çalışma voltajı değeri ve LiCoO_2 140 mAh g^{-1} kapasite değeri ve 4 V civarı çalışma voltajı gösterdiği için LiCoO_2 ve grafit yerine başka malzeme kullanımı enerji yoğunluğu açısından zordur. Son zamanlarda pillerin muhtemel uygulamaları yüksek enerji yoğunluğundan yüksek güç yoğunluğuna ve uzun ömür ve çevresel konulara doğru çeşitlenmiştir [15].



Şekil 2.3. LiCoO_2 nin kristal yapısı (mor: kobalt, kırmızı: oksijen, sarı: lityum) [16].

Birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve tabakalı yapıya sahip bir başka bileşik olan LiNiO_2 , yüksek yükseltgenme basamaklarında ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$) zayıf termal kararlılığa sahiptir. Düşük spinli Ni^{3+} 'den kaynaklanan Jahn-Teller bozulması kararsızlıktan sorumlu bir faktör olabilmektedir. Gerçekten LiNiO_2 bileşiğinden lityumun yarısının ayrılması ile yarı kararlı tabakalı yapıda $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ bileşiği oluşur. $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ bileşiği $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldığında kübik spinel yapıda $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ bileşiğine dönüşür. Kübik yapıdaki gerginlik, lityum iyonlarının kristal yapıya girmesi için spinel yapıyı seçici yapsa da, lityum iyonlarının hareketliliği ve dolayısıyla iletkenliğini azaltır. Bütün bunlardan dolayı LiNiO_2 bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması şimdilik mümkün görünmemektedir [17].

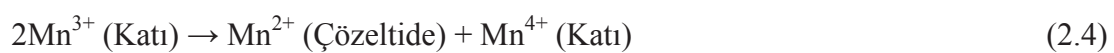
Spinel LiMn_2O_4 yapısında Şekil 2.4'de gösterildiği gibi lityum iyonları 8a tetrahedral bölgelerine yerleşirken manganez iyonları ise 16d oktahedral bölgelere yerleşirler. Spinel formda LiMn_2O_4 'nin en önemli özelliği 3 boyutlu bir yapıya sahip olması ve boş olan 16c bölgelerinin lityum iyonlarının serbest bir şekilde hareket etmesine yardımcı olmasıdır. Buna ilave olarak yapının kenar bölgelerinde bulunan MnO_6 oktahedrasında doğrudan Mn-Mn etkileşimleri yapının aynı zamanda elektriği düzgün bir şekilde iletmesine de yardımcı olmaktadır [18].



Şekil 2.4. Spinel LiMn_2O_4 yapısı [18].

Spinel LiMn_2O_4 yapısı özellikle 3 V'luk ve 4 V'luk iki bölgede birbirinden farklı iki voltaj platosuna sahiptir. 8a tetrahedral bölgelerinden lityum iyonlarının yapıdan ayrılması ile spinel yapıdaki manganez iyonlarının Mn^{3+} 'den Mn^{4+} formuna yükseltgenmesi sağlanır ve 4 V'luk bölgede bir voltaj platosu oluştururlar. 8a tetrahedral bölgelerinden tüm lityum iyonlarının ayrılması ile $\lambda\text{-MnO}_2$ oluşarak spinel yapısının korunması sağlanır ve Mn^{3+} 'den Mn^{4+} formuna dönüşüm sırasında yapının kafes parametresinde bir düşüş gözlemlenir. Bu işlemin tersine doğru gerçekleşmesi durumunda ise geri dönen lityum iyonları spinel latisi içerisindeki 16c oktahedral bölgelere yerleşir ve Mn^{4+} iyonları Mn^{3+} iyonlarına indirgenerek 3 V'luk bölgede bir voltaj profili daha oluştururlar. Lityum iyonlarının yapı içerisinde 16c oktahedral bölgelerine yerleşerek 8a ve 16c boşluklarında elektrostatik bir itme meydana getirirler. Buna bağlı olarak ise tetragonal yapı distorse olur [18]. Kübik fazdan teragonal yapıya doğru gerçekleşen bu dönüşüm Jahn-Teller distorsiyonu olarak da bilinir. Bu distorsiyona bağlı olarak ise elektrotta 1V'luk bir düşüş meydana gelir.

Spinel LiMn_2O_4 yapısı özellikle yüksek sıcaklıklarda çok hızlı bozulma gösterir. Literatürde konu ile ilgili olarak birçok bozulma mekanizması rapor edilmiştir. Katot latisinden manganın çözünmesi en önemli bozulma nedenlerinden bir tanesidir ve aşağıdaki reaksiyona ile açıklanabilir [19].



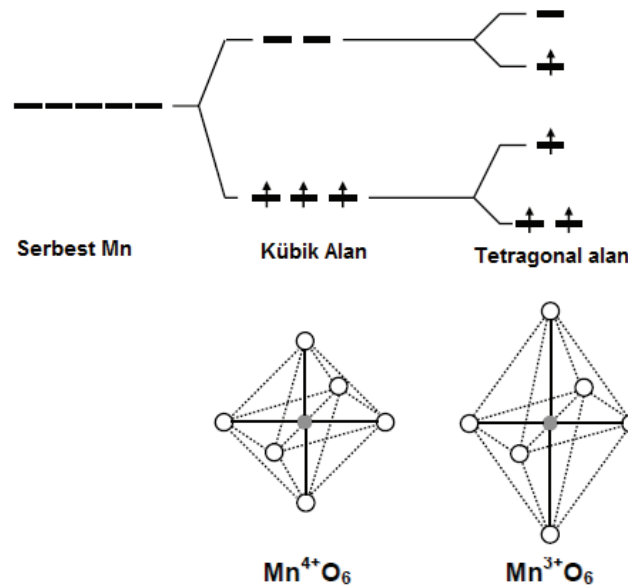
Bu disproporsiyonlaşma reaksiyonu elektrolit içerisindeki nispi oranlardaki sudan dolayı ortaya çıkan nispi miktardaki HF ile de Eşitlik 2.5'ye göre hızlanır;



HF asidine bağlı olarak değişen ortam pH'ı Mn^{3+} iyonlarının hızlı bir şekilde Mn^{+2} ve Mn^{4+} 'e dönüşmesini sağlar ve elektrolit içerisinde zamanla Mn^{2+} azalmasına bağlı olarak kapasitede düşmeler gözlemlenir. Bunun yanı sıra, çözülmüş manganez iyonlarının grafit/elektrolit ara yüzeyinde indirgenmesi lityum iyon pillerdeki şarj transferinde ekstra bir artış sağlar. Jahn-Teller distorsiyonunun meydana gelmesinde

bu reaksiyonların önemi büyüktür [20]. $3d^4$ orbitalinde bir spine sahip olan Mn^{3+} iyonları Şekil 2.5'den de görülebileceği gibi oktahedral geometri ile karşılaştırıldığında tetragonal kristal alanındaki enerjiyi azaltarak MnO_6 oktahedrasında eş zamanlı bir distorsiyon yaratır. Bu dönüşümler ise genellikle % 6.5'lik bir hacimsel genişleme yaratır ve pil empedansında bir artış sağlayarak partiküller arası temasın azalmasına neden olur. $Mn \geq +3,5$ gibi ortalama bir oksidasyon seviyesine sahip 4V'luk spinel oksitlerde teorik olarak Jahn-Teller distorsiyonu gözlemlenmez. Bunun yanı sıra, kristallerin bozulması [21], şarj ve deşarj işlemleri boyunca iki kübik faz oluşumu [22], şarj durumunda iki fazlı yapının kararsızlığı, MnO yapısının bozulması [23], kapasite düşüşlerini etkileyen önemli parametrelerdendir.

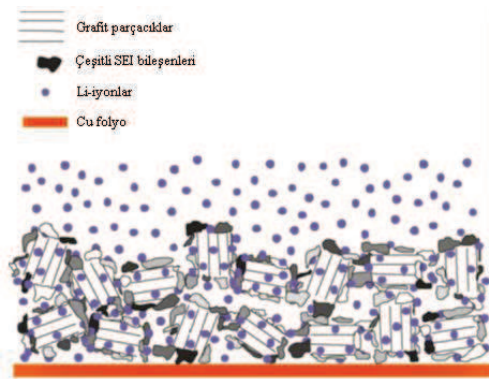
Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kapasite düşüşlerinin ortadan kaldırılması amacıyla literatürde, katyonik yer değiştirmeleri [24], düşük sıcaklıkta yapının sentezlenmesi [25] ve yüzey modifikasyonları [26] gibi birçok yöntem önerilmiştir. Ancak önerilen bu yöntemlerden henüz ciddi bir başarının elde edildiği rapor edilmemiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda kapasitenin artırılması amacıyla anyonik yer değiştirmeleri ile ilgili yoğun olarak çalışılmaktadır [27].



Şekil 2.5. Mangan oksitli yapılarındaki Jahn-Teller distorsiyonunun şematik olarak gösterilmesi.

2.2.2. Lityum iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotlar

Karbon esaslı malzemeler gerek maliyetleri gerekse güvenlik hususları göz önüne alındığında lityum metal anotların yerini almışlardır. Özellikle, lityum metalinin kullanımı ile dendritik bir yapının ortaya çıkması ciddi güvenlik sıkıntılarını da beraberinde getirmiştir [28]. Ayrıca oluşan söz konusu dendritik yapının sıcaklık artışı ile daha da artmaktadır. Bu da her çevrimde önemli kapasite düşüşüne sebep olmaktadır [29].



Şekil 2.6. Lityumlanmış grafit elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakası.

Ticari Li-iyon pillerde karbon materyalleri lityum metali ile kıyaslandığında daha hafif ve güvenli ve daha ekonomiktir [30]. Bu sebeple çalışmalar araştırmacıları lityum metal elektrotu karbon gibi interkalasyon bileşikleriyle yer değiştirmeye yönlendirmiştir. Bu yeni şarj edilebilir Li-iyon pilleri her iki elektrotunun da lityum interkalasyon bileşeni olmasından dolayı sallanan sandalye modeline dayanmaktadır. Yine de karbon materyalleri ilk döngüde tersinmez kapasite kaybına sebep olmaktadır. İlk döngüdeki bu kapasite kaybı genel olarak Şekil 2.6'dan da görülebileceği gibi katı-elektrolit ara yüzeyi (SEI) tabakası oluşumuna ve LiC_6 'nın yan reaksiyonlarına atfedilmektedir. Diğer elementlerin katılması ve hafif yükseltgenmesi yoluyla karbonun elektrokimyasal özelliklerini, yapısal değişikliklerini, tekstür kontrolünü ve yüzey değişikliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

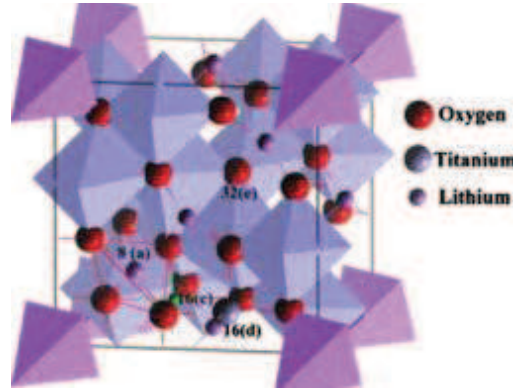
Tablo 2.1. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri [31].

Elektrot malzemesi	Anot reaksiyonu sonrası bileşik	Teorik kapasite mAh g ⁻¹
Grafit	LiC ₆	372
Kok	Li _{0.5} C ₆	185
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	175
Sn	Li _{4,4} Sn	790
SnO ₂	Li _{4,4} Sn/Li ₂ O	1458
Si	Li _{4,4} Si	4200

Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) ilk olarak 1971 yılında Raveau ve arkadaşları tarafından LiTi₂O₄ spinel bileşik olarak sentezlenmiştir [30]. Colbow ve arkadaşları 1989 yılında ilk defa Li₄Ti₅O₁₂ bileşiğinin lityum ile içerme tepkimesini incelediler. İçerme tepkimesinin Li⁺/Li elektroda karşı 1,56 V değerinde olduğunu buldular.

Şekil 2.7’de gösterildiği gibi Li₄Ti₅O₁₂ bileşiğinin yapısı, oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş kübik örgünün dört yüzlü boşluklarının (8a konumu) 1/8’i Li⁺ iyonu, sekizyüzlü boşlukların (16d konumu) yarısının ise geri kalan Li⁺ iyonu ve Ti⁴⁺ iyonu tarafından rastgele doldurulması ile oluşan bir spinel yapı olarak tanımlanabilir. Bileşiğin spinel yapı formülü Li[Li_{0.33}Ti_{1.67}]O₄ olarak yazılabilir. Deşarj sırasında yapıya giren her bir lityuma karşılık bir Ti⁴⁺ iyonu Ti³⁺ ‘e indirgenir. Yapıya giren ve dörtyüzlü konumdaki Li⁺ iyonları boş olan sekizyüzlü 16c konumuna yerleşerek spinel Li₄Ti₅O₁₂ fazı kaya tuzu Li₇Ti₅O₁₂ fazına dönüşür. Her iki faz aynı Fd 3m uzay grubunda kristallenir ve birim hücre parametreleri sırasıyla a=8.3595 Å ve 8.3538 Å dır. Faz dönüşümü sırasında birim hücre hacminin %0,3’den daha az değişmesi, spinelin sıfır gerilimli bir içerme bileşiği olduğunu gösterir [33].

175 mAh g⁻¹ teorik kapasiteye sahip olan spinel lityum titanat Li₄Ti₅O₁₂ anotlar benzersiz yapıları ve sıfır gerginlik özellikleri nedeniyle Li iyon piller için umut vaat edici anot malzemesi olmuşlardır. Bu spinel konak mükemmel yapısal kararlılığa ve çevrim sırasında çok küçük bir hacim değişimine sahiptir. Ancak, LTO oda sıcaklığında 10⁻¹³ S cm⁻¹ iletkenliği olan zayıf bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu zayıf elektronik iletkenlik LTO esaslı elektrotların çevrim ömrünü sınırlayan zayıf elektronik ve lityum iyon iletkenlikleri gibi birçok olası faktörlere bağlıdır [34].



Şekil 2.7. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kristal yapısı.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, içerme tepkimesi gerilimi karbondan yüksek ve teorik kapasitesi karbonun yarısı olmasına rağmen ilgi çeken bir anot aktif maddedir. Katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası elektrolitin indirgenmesi sonucu karbon anotun yüzeyinde oluşur. SEI tabakası indirgenmiş çözücü ve elektrolit tuzundan oluşur ve Li^+ iyonunun başka türlerle birlikte grafitin yapısına girmesine engel olur. SEI tabakası döngü için gerekli olan Li^+ miktarını ve hücrenin tersinir kapasitesini azaltır. Ayrıca bu döngüyle oluşan grafit taneciklerinin hacminin değişmesi, SEI tabakasının çatlamasına ve anotta daha fazla elektrolitin indirgenmesine neden olur. Böylece zamanla karbon anodun kapasitesi azalır. Diğer yandan içerme tepkimesi gerilimi, elektrolitin kararlılık aralığında (1,2-4,0 V) bulunması nedeniyle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ partiküllerinin yüzeyinde SEI tabakasının oluşumu sınırlıdır. Ayrıca $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, karbondan daha yüksek şarj/deşarj akım yoğunluğuna izin veren yapıya sahiptir. Li^+ dörtyüzlü konumdan komşu sekizyüzlü konuma kolayca geçmesi nedeniyle yüksek difüzyon katsayısına, 10^{-6} - 10^{-8} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sahiptir. Karbonda lityumun difüzyon katsayısı ise daha düşük olup 10^{-9} - 10^{-11} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dir. Lityum titanat sıfır gerilime sahip içerme tepkimesi sonucu yüksek performanslı piller için cazip olan mükemmel lityum difüzyon özelliği ve yüksek döngü ömrü sağlaması nedeniyle cazip bir anot aktif madde olmaktadır [35].

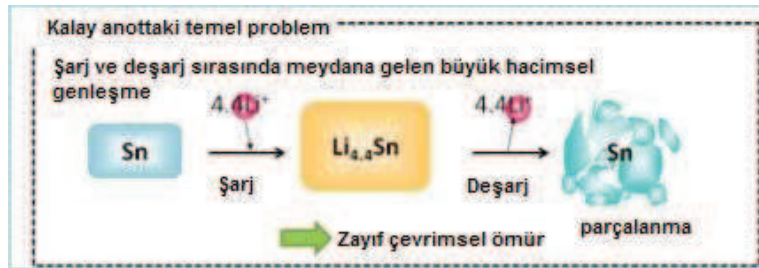
Kalay metalinin lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk defa denemesi Foster ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Sonrasında ise bu çalışma Wen ve Huggins tarafından daha da geliştirilmiştir [36]. Özellikle üç bilim adamının çalışmaları göz önüne alındığında ikili lityum-kalay sisteminin Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 ve $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ olmak üzere yedi farklı fazdan meydana geldiği

görülmüştür. Sonrasında ise Courtney'in yapmış olduğu çalışma ile lityum-kalay faz diyagramı ve lityum-kalay bileşiğinin voltaj eğrisi elde etmiştir [37]. Elde edilen teorik sonuçların ise deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu ise sonrasında yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır.

Kalay (Sn) lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak grafitte göre birçok avantaja sahiptir. Kalay aşağıdaki (2.4) ve (2.5) reaksiyonlarında gösterildiği üzere $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ alaşımının oluşumu ile ilgili olarak 994 mAh g^{-1} teorik şarj kapasitesine sahiptir. Ayrıca grafitte göre daha yüksek çalışma voltajına sahiptir ve bu da hızlı çevrimler esnasında daha güvenli çalışma sunar.



Lityum iyonlarının kalay içindeki difüzyon katsayısı $5,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'dir ve bu değer hızlı şarj/deşarj çevrimlerine izin verir [38]. Aslında Li-Sn ikili faz diyagramı oda sıcaklığında sekiz kristalin fazın olduğunu göstermektedir: Sn, Li_2Sn_5 , LiSn, Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 ve $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ fazları oluşur. Sn esaslı alaşımlarda final lityumlanmış ürün $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ alaşımıdır. Kalay (Sn) de 993 mAh g^{-1} teorik kapasitesi, iyi çevrim yeteneği ve yüksek kulombik verimliliği ile anot malzemesi olarak ilgi çekicidir. Lityumun depolanması alaşımlama ile olan malzemelerde şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler Sn elektrotlarında da Şekil 2.8'den de görülebileceği gibi meydana gelir [39]. Bu hacimsel genleşme ve büzülme elektrotun pulverizasyonuna sebep olarak pilin çevrim özelliklerini etkiler. Bu hacimsel değişikliği engellemenin Sn esaslı alaşımlar oluşturma ve Sn esaslı kompozitler üretme olmak üzere iki ana yolu vardır [40].



Şekil 2.8 Sn anotun şarj-deşarj sırasında bozunması [39].

Kalay esaslı alaşımların kullanımı saf kalayda meydana gelen hacimsel değişimi azaltmak için önerilen çözümlerden biridir. Aktif veya inaktif metallerin nispeten yumuşak bir tampon aracı olarak kullanılması kalaydaki hacim değişimini kısmi olarak ortadan kaldırır [41].

Birçok inaktif metal kalay esaslı malzemelerin çevrim özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Literatürde Sn-Fe, Sn-Ni, Sn-Co ve Sn-Cu alaşımlarının pilin elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiğine dair çalışmalar çokça yer almaktadır. Kalay esaslı elektrot malzemelerdeki hacim genişmesi problemine yönelik başka bir çözüm ise karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretimidir. Söz konusu pillerde karbon sadece elektronik olarak iletken değildir aynı zamanda da kapasiteye de katkıda bulunur. Nano yapı ve karbon içeren kompozitler saf haldeki anotlara veya sadece karbon içeren anotlara göre daha iyi elektrokimyasal özellikler gösterir [42].

Karbon esaslı malzemeler, saf kalay esaslı lityum iyon anotlar için büyük gelişmeler sunmaktadır. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda ticari uygulamalar için en umut vaat edici çalışmaların mikron boyutlu karbon içine ince kalay nano parçacıkların homojen olarak dağılımı olduğunu göstermiştir. Bu malzemeler 100 çevrimden sonra mükemmel hız performansı, çevrede yüksek termal kararlılık ve 450 mAh g⁻¹'lık spesifik kapasite göstermektedir [40].

Yunhua ve arkadaşları karbon matrisinde dağılmış düzgün kalay nano parçacıklı Sn/C nano kompozitin Li iyon piller için ideal bir anot malzemesi olduğunu ifade edilmiştir. Yumuşak polimer matris içerisinde SnO₂ nano parçacıkların homojen dağılmasıyla ve sonrasında gerçekleştirilen karbonizasyon prosesi ile sentezlenmiş gözenekli Sn/C kompozitinin iyi elektrokimyasal performans sergilediğini göstermiştir. Ancak uzun karbonizasyon işlemleri ve kalayın düşük kaynama noktasına nedeniyle karbon matrisinde kalay parçacıkların boyutunda ve dağılımında sorunların oluşmasına neden olmuştur [43].

Yoon ve arkadaşları kalay nano parçacıklarının sentezi için yukarıdan aşağı bir yaklaşım olan elektrik patlatma (tel patlaması olarak da bilinir) darbeleri güç teknolojisini kullanarak nano boyutlu kalay parçacıkları üretmiştir. Yapılan bu

çalışmada argon atmosferi altında kalay telin elektriksel patlatılmasıyla kalay nano parçacıklar üretilmiştir ve üretilen anot malzemesi mikron boyutlu taneciklerle karşılaştırıldığında kayda değer bir gelişim göstermiştir. Fakat partikül boyutunun azaltılması sonucunda pilin kapasitesinde 10 çevrimden sonra 200 mAh g⁻¹ lık düşüş gerçekleşmiş ve kapasite kaybına engel engelleyememiştir [42].

Grafen ve grafit kurşun kalemde bulunan karbonun iki boyutlu sp² hibritlenmiş biçimidir. Grafit, zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından birarada tutulan ve ayrılmış grafen yaprakların tabakalar halinde yığılmış biçimidir. Tabakalar arasında zayıf etkileşim grafen yaprakların birbiri üzerinde kaymasını sağlar. Bu durum kurşun kalemlere yazma özelliği ve grafitte yağlayıcı özelliği verir [44].

Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde düzenlenmiş halidir. Grafen, sadece bir atom genişliğinde karbon tabakadan oluşmaktadır ve saydam olan bu tabaka, elektrik ve ısıyı yüksek düzeyde iletmektedir. Fiziksel açıdan alışılmamış elektronik uyarımlar sergilemesinden dolayı, bir atom kalınlığındaki grafen, son yıllarda üzerinde çok çalışılan 2 boyutlu yapıların başında gelmektedir. Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42Å'dur. Grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe ise yaklaşık 3.35 Å'dur [45].

Grafende birim altıgen hücre iki karbon atomu içerir ve bu hücrenin alanı 0,052 nm²'dir. Buradan yoğunluğu 0,77 mg/m² olarak hesaplanır. Neredeyse şeffaf bir yapıya sahip olan bu yapı ışığın sadece % 2,3'ünü emer. Grafen 42 N/m bir kopma mukavemetine sahiptir ve çelikten 100 kat daha güçlüdür. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazandırmıştır. Grafen yüzeyinde örneğin su yada amonyağı adsorbe ederek katkılı olabilir. Katkılı grafende elektrik iletkenliği oda sıcaklığında bakıra göre daha yüksektir [46].

Grafenin elektriksel özellikleri, yüksek yüzey alanı ve elektrik iletkenliğinden dolayı karbon nanotüp gibi bir çok benzer bileşiğe göre daha iyidir. Bu özelliklerinden dolayı grafen elektronik, biyosensörler ve potansiyel akü hücrelerini geliştirmek için kullanılır. Bilim adamları son zamanlarda grafenin uygulama alanını genişletmek

amacıyla elektriksel özelliklerini geliştirmek amacıyla çalışmalar yapmışlardır [47].

Günümüzdeki literatür çalışmaları incelendiğinde saf grafenin lityum iyon pillerde tek başına karbon esaslı anot elektrotların yerini düşük kulombik etkinlik ve zayıf çevrimsel kararlılığından dolayı alamayacağını göstermiştir [48]. Bununla birlikte, kompozit malzeme formunda elektrot malzemelerinde matris malzemesi olarak kullanıldıklarında ise çok önemli bir role sahip olabilecekleri görülmüştür. Son 5 yılda yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde şarj edilebilir Li-iyon piller hususunda grafenin hem katot hem de anot esaslı elektrotlar hususunda başarılı sonuçlar ortaya koyduğu görülmektedir. Grafenin geniş iki boyutlu yapısına ve üstün elektron iletim yeteneğine bağlı olarak anot ve katot elektrotlarında elektron ve iyon iletimlerini büyük oranda iyileştirdiği görülmüştür.

LiMn_2O_4 bilinen en önemli katot esaslı malzemelerden bir tanesidir ve düşük maliyeti, çevre dostu ve kolay elde edilebilirliği en önemli özelliklerinden bir tanesidir. Ancak düşük elektriksel iletkenliği ve düşük hız kabiliyetleri nedeni ile elektrokimyasal testlerde çok hızlı bir kapasite kaybı göstermektedirler. Konu ile ilgili olarak yapılmış çalışmalar incelendiğinde grafen levhalarının söz konusu elektrot malzemelerinin gerek iletkenliğini gerekse hız kabiliyetlerini yüksek oranda iyileştirdiği görülmüştür. Bak ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada LiMn_2O_4 -grafen esaslı katot elektrotlar mikrodalga destekli hidrotermal yöntemlerle üretilmiş ve 50 C ile 100 C şarj/deşarj hızlarında 100 döngü sonrasında sırası ile 117 mAh g^{-1} and 101 mAh g^{-1} 'lik spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir [49]. Başka bir çalışmada ise Zhao ve arkadaşları tarafından katı hal sentez yöntemi ile LiMn_2O_4 -grafen esaslı katot elektrotlar üretilmiş ve grafen takviyesinin elektrokimyasal özellikleri büyük oranda geliştirdiği görülmüştür [50]. Elektrokimyasal özelliklerin büyük oranda gelişmesinin grafenin lityum iyonlarının difüzyonunu artırdığı ve geniş voltaj aralıklarında ise elektrotun kararlılığını korumasına yardımcı olduğu belirtilmiştir. Bunun yanı sıra elde ettikleri katot elektrotlarında teorik kapasite değerlerine ulaşılmış ve çevrimsel kararlılık büyük oranda artırılmıştır. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ise bilinen diğer önemli katot malzemelerden bir tanesidir. Li-iyon pil uygulamalarında oldukça yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek kararlılığa, güvenilirliğe ve düşük üretim maliyetlerine sahiptir [4]. Ancak üretimi sırasında

gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi kristal yapısında katyon düzensizliklerine neden olmakta ve elektrokimyasal özelliklerin bozulmasına neden olmaktadır. Zhu ve arkadaşlarının mekanik aktivasyon yöntemi ile hazırlamış oldukları $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ -grafen kompozit elektrotlarının 60 C şarj/deşarj hızında 100 döngü sonrasında 115 mAh g^{-1} 'lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir [51]. Günümüzde ticari anlamda da büyük başarı kazanmış önemli katot elektrotlarından biride LiFePO_4 'dir ve yüksek spesifik kapasite (170 mAh g^{-1}), düşük maliyet ve zehirleyici etkisinin bulunmaması gibi birçok önemli özelliğe sahiptir [52]. Ancak özellikle yüksek şarj/deşarj hızlarında düşük elektriksel iletkenliğe (10^{-9} S/cm^2) ve düşük lityum iyon difüzyon değerlerine ($10^{-14} - 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{S}$) sahip olmasından dolayı elektrot çok hızlı bir şekilde bozulmaktadır. Amin ve Maier'in yapmış oldukları çalışmalarda LiFePO_4 /grafen nano kompozit katot elektrotlarının üretimi hidrotermal, solvotermal ve katı hal yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir [54]. Elde ettikleri sonuçlar grafenin LiFePO_4 'ün hem elektriksel iletkenliğini hem de hız performansı değerlerini yüksek oranda geliştirdiğini göstermiştir. Kristal yapısı LiFePO_4 'a benzeyen $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'da günümüzdeki çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmektedir. Söz konusu katot aktif elektrot malzemesinin lityum ile alışılama voltajının 4,0 V civarında ve teorik kapasitesinin ise 197 mAh g^{-1} olması özellikle lityum iyon pil uygulamalarında başarılı bir katot elektrotu olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Huang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ katot elektrotunun üretimi sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve çok yüksek bir çevrimsel ömür ve kapasite değerlerinin elde edilmesi sağlanmıştır [55].

Grafen sahip olduğu üstün mekanik ve elektriksel özelliklerden dolayı anot malzemeler hususunda başarılı çalışmaların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Yüksek yüzey alanına, hacim oranına ve çok ince kalınlıklara sahip olması nedeniyle anot elektrotlarında difüzyon mesafelerini kısaltmış ve yapısal olarak esnek anot elektrotların imal edilebilmesine imkan sağlamıştır. Termal ve kimyasal olarak da kararlı olması çok şiddetli ortamlarda bile anot elektrotunun kararlı kalabilmesini sağlamaktadır. Günümüzdeki yapılan çalışmalar incelendiğinde kalay, silikon ve geçiş metal oksit esaslı malzemelerde başarılı sonuçların elde edildiği görülmektedir [56-65]. Söz konusu malzemeler yüksek teorik kapasitelere sahiptir. Ancak anot

malzemesi olarak kullanımlarında hacimsel genişleme ve iç gerilmeler gibi bir takım engellerin bulunduğu da görülmektedir. Her bir şarj ve deşarj işlemi sonrasında hacimsel genişlemeler meydana gelmekte ve söz konusu hacimsel genişlemeler elektrot malzemelerinin dağılmasına ve nihai olarak da pilin çok hızlı bir şekilde tükenmesine neden olmaktadır. Grafen ile takviye edildiklerinde oldukça başarılı ve göze çarpan sonuçların elde edildiği literatür çalışmalarından görülmektedir.

2.2.3. Lityum iyon pillerinde kullanılan elektrolitler

Elektrolit anot ve katot arasında yükü taşıyan önemli bir bileşendir. Organik çözücüler içerisinde çözünen lityum tuzlarını içeren sıvı elektrolit, Li^+ iyonlarını iletir ve harici devreden bir elektrik akımı geçtiğinde katot ve anot arasında taşıyıcı görevi görür. Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin çoğunluğu sıvı elektrolit çözücülerinde çözülmüş tuzdan oluşmaktadır. Ancak, katı lityum tuzları ve organik çözücülerini şarj süresince anot üzerinde birikerek pil aktivasyonunu engeller. Yüksek güç uygulamaları için kullanılacak alternatif elektrolitler yüksek Li^+ iyon iletkenliğine ve yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, iyonik hareketliliğin (mobilité) yüksekliği ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük viskozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle tercih edilmektedir [66].

Ticari Li iyon pillerde çoğunlukla susuz elektrolitler tercih edilmektedir. Geliştirilen elektrolit çözeltilerinin özelliklerini inceleyebilmek amacıyla elektrot ve elektrolit arasında karşılaştırmalı testler uygulanması gerekmektedir. Lityum pillerde kullanılan en yaygın elektrolitler susuz organik çözeltilerdeki lityum tuzlarıdır ve elektrolit seçiminde iki ana parametre önemlidir. Çözücüler negatif ve pozitif elektrota karşı kararlı olmalıdır, lityum tuzları için yüksek çözünürlük göstermeli, güvenli ve zehirsiz olmalıdır. Lityum tuzları ise lityum iyonları için yüksek iyonik mobilitéye sahip olmalı, termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık göstermeli ve çevreye uyumlu olmalıdır [67]. Yeniden şarj edilebilir lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklığı aralığı genelde -20 ile $+60^\circ\text{C}$ arasındadır. Bu neden dolayı yüksek kaynama

noktası, düşük ergime noktası ve düşük buhar basıncına sahip olan çözücüler tercih edilir [68].

Çözücülere klasik bir örnek propilen karbonattır (PC). Ancak PC esaslı çözeltiler lityum elektrotunun kötü çevrim özellikleri sergilemesine ve kontrol edilemeyen bir pasivasyon olayına neden olmuştur. Bundan dolayı çözücü karışımları geliştirilmiştir. Yüksek dielektrik özellikteki çözücüler (etilen karbonat–EC gibi) lityum elektrot üzerindeki pasivasyon tabakasının korumak için alkali karbonat (dimetil karbonat–DMC gibi) ve/veya yeterli iletkenlik sağlamak için düşük viskoziteli çözücüler ile (1,2-dimetoksi etan–DME veya metil format–MF gibi) kombin edilmiştir. Lityum iyon pillerde kullanım için en popüler elektrolitler EC-PC veya EC-DMC çözücü karışımları içindeki LiPF_6 ve $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 'dir. Tuzların da termal ve elektrokimyasal kararlılık, zehirlilik ve maliyet açısından seçimi önemlidir [69].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

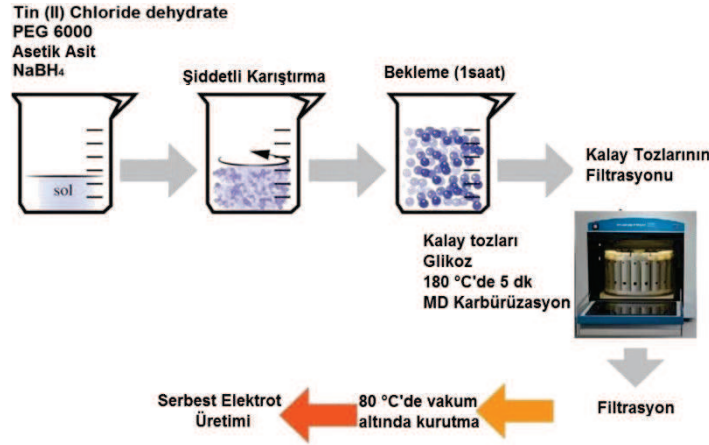
3.1. Nano Kalay Tozunun Sentezi

Kalay nano tozların üretiminde kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Bu prosede çeşitli oranlarda kalay klorür $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, %98), polietilen glikol PEG 6000, (Sigma Aldrich), asetik asit CH_3COOH (Merck) ve sodyum bor hidrür NaBH_4 (Sigma Aldrich), saf su içerisine eklenmiştir. Yapılan bu çalışmada çeşitli oranlarda NaBH_4 ve PEG 6000 kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve miktarları Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ve miktarları.

Çözelti 1				Çözelti 2	
$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	PEG 6000 (g)	Asetik Asit (mL)	saf su (mL)	NaBH_4 (g)	Saf su (mL)
4,76	2,5	5	100	2,5	100

İlk olarak beher içerisinde saf su içersine asetik asit eklenip manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra sırasıyla PEG 6000 ve $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenip tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Başka bir beherde manyetik karıştırıcıda saf su içinde NaBH_4 eklenip tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. NaBH_4 ’lü çözelti diğer çözeltinin içine damlatılmış ve damlatma işlemi tamamen bittikten sonra karıştırma işlemi 1 saat daha devam etmiştir. Tanelerin aynı boyutta olması için karıştırıcının hızı değiştirilmemiştir. Son karışım sentifurujde 4000 rpm hızında 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Su ile yıkandıktan sonra filtrelenerek elde edilen katı ürün 40 °C’de 12 saat boyunca Şekil 3.1’den de görülebileceği gibi vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 3.1. Kalay nano parçacıklarının üretimini gösteren şema.

Nano kalay tozu üretiminde $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prokürsür, asetik asit solüsyonun asit dengesini sağlama, PEG 6000 tane boyutunu kontrol etmek için ve NaBH_4 ise indirgeyici olarak kullanılmıştır.

3.2. Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi

Mikrodalga 2,45 GHz frekansında çalışan elektromanyetik dalga yayan bir sistem olarak tanımlanır. Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesi 1 cm ile 1 m arasındaki skalada yer alır. Mikrodalga enerjiyi absorbe ederek uyarılan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artar. Böylece aktivasyon enerji engelini aşmak için gereken enerji sağlanır ve reaksiyon daha hızlı bir şekilde ilerler. Mikrodalga destekli kimya reaksiyonları spesifik bir maddenin (örneğin; çözücü veya katılan reaktifin) mikrodalga enerjisini absorbe ederek onu ısıya dönüştürmesi esasına dayanır.



Şekil 3.2 Mikrodalga hidrotermal sentez cihazı.

Mikrodalgalar enerjiyi numuneye 10^{-9} saniyede transfer eder ve mikrodalgayla uyarılan molekülün temel hale dönmesi yaklaşık 10^{-5} saniye sürer. Görüldüğü gibi enerji transferi molekülün durulmasından daha hızlıdır. Mikrodalga ısıtma etkisi klasik yöntemle karşılaştırıldığında reaksiyon hızı 10 ila 1000 kat daha fazladır. Daha yüksek sıcaklıkların kullanılması nedeniyle, reaksiyon zamanı sık sık saatlerden dakikalara kadar indirilmektedir.

Çoğu durumda reaksiyon zamanının en aza indirilmesi meydana gelebilecek istenmeyen reaksiyonları minimuma indirir. Ayrıca yerel ısınma söz konusu olmadığı için reaktantların dekompoze olmasını da önler. Bütün bu sebeplerden dolayı mikrodalga yöntemiyle daha yüksek verimde ürün elde edilir.

Mikrodalga destekli yöntem, homojen ve etkili bir ısıtmanın olması oluşabilecek istenmeyen reaksiyonları, reaktant ve ürünlerin bozulmasını minimuma indirir. Bu durum daha az yan ürünün oluşmasına imkan vermesi nedeniyle daha saf reaksiyon ürünlerinin oluşumu söz konusudur [70].

Bu çalışmada kalay tozları elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında hacminde olan değişimi engellemek için karbon ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi Şekil 3.2'den de görülebileceği gibi Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır.

60 ml saf su içerisine 3 gr glikoz ($\geq 99,5\%$ - Sigma-Aldrich) eklenmiş ve tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çözeltiliye üretilen 1 gr nano Sn tozu eklenmiştir ve mantetik karıştırıcıda 30 dk karıştırılmıştır.

Mikrodalga işlem için sızdırmaz reaktöre süspansiyonlar, 100 mL'lik bir politetrafluoroetilen (PTFE) içine yerleştirilmiştir. Malzemeler 2,45 GHz bir magnetron frekansta, maksimum gücü 1000W ve 10 W darbe kontrollü güç fraksiyonlarında hidrotermal mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) kullanılarak karbürize edilmiştir. Sistem $22\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar, sonra $7\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ve $14\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar

son olarak 5 dakika boyunca izoterm olarak 180 °C'de ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikroalga ışıması sırasında sıcaklık referans konteyner içine yerleştirilen bir termokup ile kontrol edilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve karbonize edilen malzemeler PVDF filtresi (0,45 µm, Millipore) içinde mekanik bir vakum pompası kullanılarak süzülmüştür ve daha sonra nötr pH elde edilene kadar, saf su ile yıkanmıştır. Katı ürün, 12 saat boyunca 40 °C'de vakum altında kurutulmuştur.

3.3. Sn ve Sn/C Elektrot Üretimi

Sn ve Sn/C elektrotların üretimi için çamur yapılmıştır. Çamur için 9 mL 1-metil-2-prolidin (NMP) çözücü içerisinde 50 mg polivinilidin florür (PVDF) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda çözünene kadar (yaklaşık 2 saat) karıştırılmıştır. Bu karışıma 100 mgr iletken olarak carbon black ve 350 mg Sn tozları eklenmiş ve yaklaşık 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 110 °C ye getirilmiş ve çamur olana kadar ısıtma ve karıştırma işlemi devam etmiştir. Çamur olduktan sonra Doktor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Sıvanma işlemi tamamlanınca çamur 24 saat boyunca vakum ortamında 70 °C de kurutulmuştur. Aynı işlemler Sn/C elektrot üretimi için de gerçekleştirilmiştir.

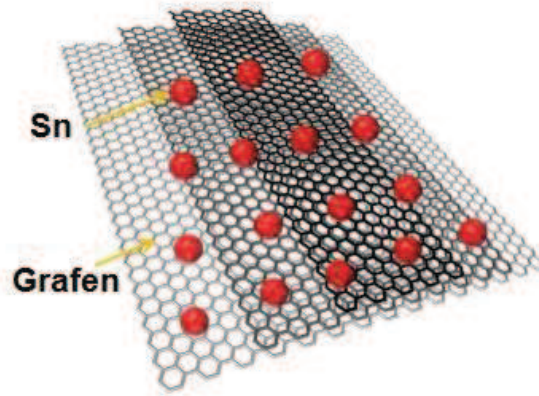
3.4. Grafen Sentezi

Bu çalışmada kullanılmış grafenin üretimi kimyasal indirgeme yöntemi Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Hummers metoduna bağlı olarak yüksek safiyetli pulcuklu grafit başlangıç malzemesi olarak seçilmiştir. Prosese başlamadan önce 1 g pulcuklu grafit hacimsel olarak 1:3 oranında hazırlanmış olan 50 mL'lik H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltisi içerisinde 2 saat ön işleme maruz bırakılmıştır. Böylelikle pulcuklu grafitin yapısında önemli kusurlar oluşturulmuş ve oksidasyon basamağının kolaylıkla yapılabilmesi sağlanmıştır. Ön işlem sonrası elde edilen ürün pH değeri 7 olana kadar yıkanmış ve vakumlu etüv içerisinde 50 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan ürün 800 °C'de 120 sn ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Asidik işleme maruz bırakılmış grafit 0,5 g NaNO_3 ve 23 mL H_2SO_4 içinde iki saat karıştırılmış ve karışım bir buz banyosuna alınarak sıcaklığının $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşmesi sağlanmıştır. Soğutulan çözelti içerisine 3 g KMnO_4 yavaş yavaş ilave edilerek sıcaklık yavaşça $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmıştır. $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat işlem gören ürün kahverengi bir form alana kadar beklenmiş ve sonrasında 46 mL su ilave edilerek seyreltilmiştir. Su ilavesinin hemen ardından çözelti $98\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmış ve 15 dk bu sıcaklıkta egzotermik reaksiyonların tamamlanması beklenmiştir. Sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisine 140 mL saf su ve 10 mL H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. Söz konusu karışım 2 saat süre ile karıştırılmış ve süzülerek 100 mL'lik %30'luk HCl çözeltisi ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır. Yıkama sonrasında ürün santrifüjlenerek vakum ortamında $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat kurutulmuştur. Bu işlemler sonunda pulcuklu grafit grafit okside dönüştürülmüştür. 50 mg grafit oksit ultrasonik homojenizatör yardımıyla 100 mL'lik saf su içerisinde dağıtılmıştır. Söz konusu işlem ile grafen oksidin eldesi sağlanmıştır. 30 mg grafen oksit sonrasında 2M'lık 50 mL hidrazin hidrat ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) içerisinde 1 saat ultrasonik homojenizatörle dağıtılmış ve grafenin eldesi tamamlanmıştır.

3.5. Serbest Elektrot Üretimi

Li iyon pillerde daha hafif akım toplayıcı olarak karbon esaslı serbest elektrotlar kullanılmaktadır ve bu çalışmada üretilmesi hedeflenen grafen esaslı serbest elektrotlar bakır yada alüminyum akım toplayıcılara göre daha hafiftir.



Şekil 3.3. Grafen yaprakların arasına Sn/C nanoparçacıkların dekorasyonu.

Bu çalışmada hem akım toplayıcı olarak hem de aktif anot malzemesi olarak grafen oksit kullanılmıştır. Sn/C nano parçacıklar grafen yapraklarının arasına Şekil 3.3’de gösterildiği gibi dekore edilmiştir.

Sn/Grafen nanokompozitin üretim süreci Şekil 3.4 de şematik olarak gösterilmektedir Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 5,6 mL hidrazin hidrat, 15 mg Sn/C nano partikül, 2 kristal polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içinde 30 dk ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Bu solüsyona daha sonra 90 mg sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir ve 30 dk daha ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. İşlem görmüş solüsyon vakum filtrasyon tekniği ile 16 mmlik aparat yardımıyla süzölmüştür. Tüm üretim adımları açık atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbest elektrot 40 °C’de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur.

3.6. Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1. X-ışınları difraksiyonu

10^{-8} ile 10^{-12} m aralığında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. X ışınlarının en genel kaynağı, bir metal hedefi bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X ışınları kristal yapının incelenmesinde kullanılır çünkü x ışını dalga boyları katı cisimlerdeki atomlar arası uzaklık (0,1 nm) mertebesinde dir.

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir [71].

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir.

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X- Işını kırınımıdır. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedenden dolayıdır; 1. X-Işınlının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmasını sağlar. 2. X-Işını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.

X-Işınları kırınımı ile malzemenin içerdiği fazlar belirlenebilir, nicel faz analizi yapılabilir, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimleri incelenebilir, tanecik boyutu ve kimyasal kompozisyon belirlenebilir, örgü sabitlerini bulunabilir [72].

X-Işınları toz kırınım yöntemiyle analiz edilen her bir kristalin fazın tanımlanmasında bir seri d değerleri ve bunların birbirlerine oransal şiddetleri parmak izi gibi o kristalin tanımlayıcı karakteristiğidir. 1970'li yıllara kadar ASTM (American Standards of Testing Materials) dosyaları veya kartları adı verilen ve saf kristal fazlara ait deneysel XRD profil değerlerinin yer aldığı bu arşivler daha sonra JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ismi altında uluslararası kullanıma sunulmaktadır. Günümüzde on binlerce doğal ve sentetik olarak inorganik, organik ve organo- metalik kristallere ait JCPDS dosyaları mevcut olup her yıl 500-1000 yeni referans örneklere ait JCPDS dosyaları bu arşive eklenmektedir. XRD ile mineralojik tanımlamalarda esas itibarıyla numunedan elde edilen XRD profillerinin bu referans JCPDS arşivindeki dosyalarla karşılaştırma ilkesine dayanmaktadır [73].

Üretilen Sn, Sn/C ve Sn/C –grafen yapılarının saflığını, kristalleşme derecesini, oluşan fazların özelliklerini belirlemek için, Rigaku (D/Max/2200) X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Analizler CuK α radyasyonu altında yapılmıştır. Taramalar $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında 5° geniş açısı ile ve $2^\circ/\text{dk}$ hızında yapılmıştır.

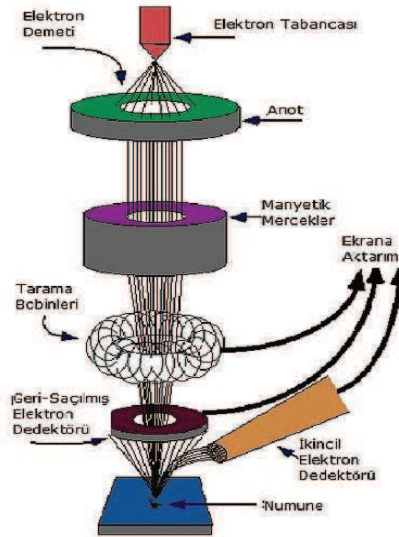
3.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde

taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu Şekil 3.4'den de görülebileceği gibi Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekle, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır .



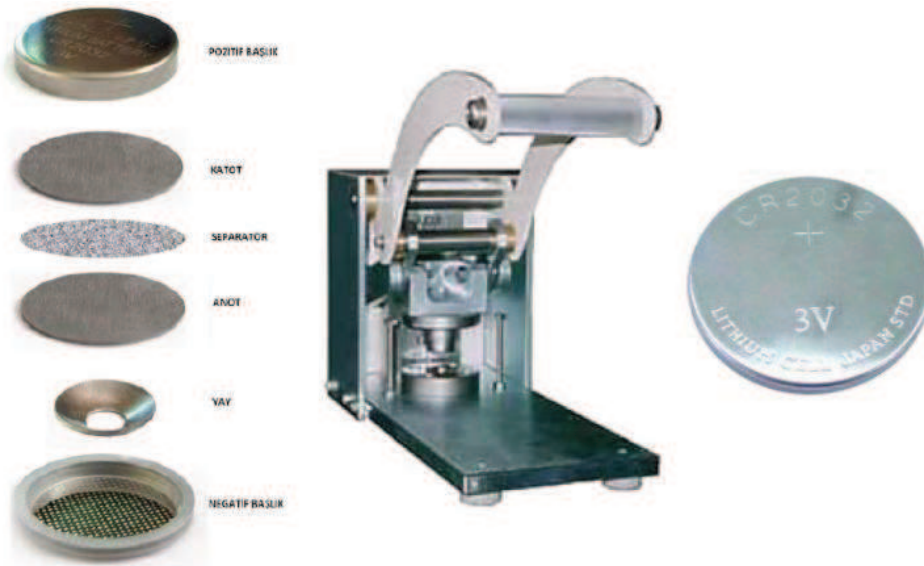
Şekil 3.4. SEM çalışma prensibi.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler

bulunmaktadır [74]. Sn, Sn/C ve Sn/C-grafen yapıların morfolojilerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu olarak JEOL 6060 LV marka cihazlar kullanılmıştır.

3.6.3. Elektrokimyasal analizler

Üretilen elektrot malzemelerin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen elektrotlar ve katot olarak da lityum metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separator olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M'lık LiPF_6 tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve bu elektrolit separator üzerine damlatılmıştır. Pil yine argon ortamında Şekil 3.5'den de görülebileceği gibi zımba yardımı ile basılmıştır.



Şekil 3.5. CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.

Elektrokimyasal pil performanslarını test etmek için 0,02-2,5 V şarj deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltogram testleri 0,02-2,5 V potansiyel aralığında 0,5

mV s⁻¹ hızında yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Çevrimsel voltogram (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır.

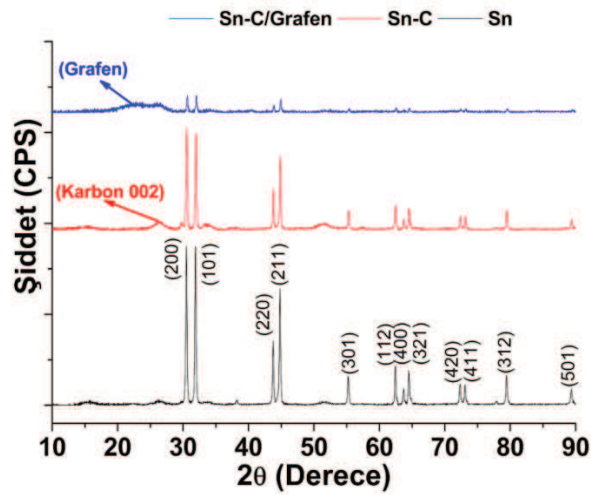
Pil kapasite testleri 1C (1 saat şarj, 1 saat deşarj) hızında ve oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Testler 0,02-2,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Toplam çevrim sayısı 100 olarak belirlenmiştir. Pillerin galvanostatik şarj deşarj testleri MTI BST8–MA pil test cihazı ile yapılmıştır.



BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. X-Işınları Difraksiyon Analizleri

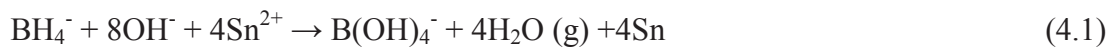
Üretilmiş olan kalay nano partiküllerin, karbon kaplı kalay nano partikülleri ve kalay-karbon-grafen serbest elektrotlarının X-ışınları paternleri Şekil 4.1'deki gibidir. Saf kalaya uygulanan XRD analizleri JCPDS kart numarası 04-0673 ile birebir uyum göstermektedir. Paternlerden de anlaşılacağı üzere tetragonal kristal yapıda ve $a=0.583$ nm ve $c=0.318$ nm kafes parametrelerine sahip kalay nano partiküllerinin başarılı bir şekilde bir üretildiği görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere kalay partiküllerin en şiddetli piklerin (200), (101), (220) ve (211) yönlerine ait olduğu da görülmektedir. XRD paternlerinden elde edilmiş piklerin şiddetleri de Jiang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla birebir uyum içerisinde [75]. Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sonrasında elde edilmiş Sn-C kompozitlerinin XRD paternlerinde ise karbona has (002) pikinin ortaya çıktığı ve Sn nano partiküllerinin pik şiddetlerinin ise düştüğünü göstermektedir. Karbonun karakteristik (002) düzleminin elde edilmesi kalay yüzeyinde karbonun kristalin forma çekirdeklendiğini göstermektedir. Sn-C/Grafen serbest elektrotlarının XRD paternleri de Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere artan grafen miktarına bağlı olarak kalay partiküllerinin şiddetleri yüksek oranda düşmüştür. Bunun yanı sıra grafene ait olan amorf benzeri pik ise 24.5° 'de görülmektedir. Grafen oksitten grafene dönüşüm sırasında fonksiyonel gruplar yapıdan uzaklaştırılır ve geride sadece grafene ait karbon örgüsü kalır. XRD paternlerinden grafenin düzlemler arası mesafesi $d = 3,3708$ Å olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Zhang ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlarla büyük benzerlikler taşımaktadır [76]. Bunun yanı sıra elde edilmiş XRD paternlerinden başka herhangi bir pike rastlanmamıştır ve bu da filmin empürite içermediğini göstermektedir.



Şekil 4.1. Sn, Sn-C ve Sn-C/Grafen anot elektrotlarının XRD paternleri.

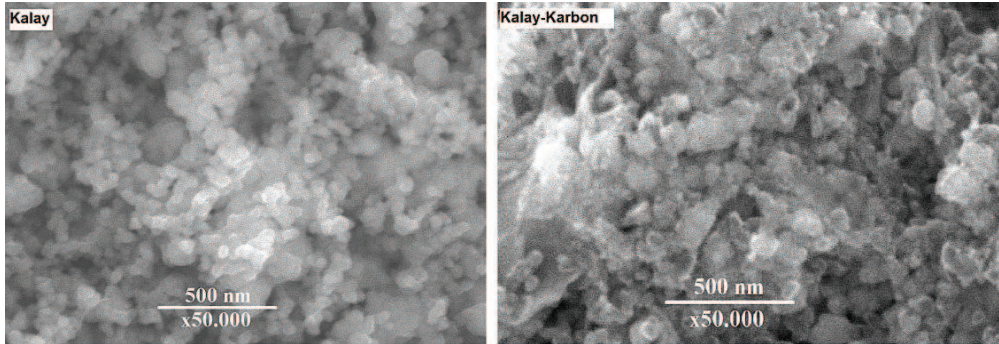
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilmiş olan kalay ve mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sonrasında elde edilmiş anot elektrotu malzemelerinin SEM görüntüleri ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kimyasal indirgeme yöntemi sonrası elde edilen nano kaly partiküllerinin boyutları 10-50 nm arasında değişkenlik göstermektedir. Bunun yanı sıra yer yer iri partiküllerde göze çarpmaktadır. Kısmen homojen sayılabilecek kalay partiküllerinin elde edilmesi kalay (II) klorit bileşiğinin kalaya indirgenmesinin birkaç basamakta gerçekleşmesi ile elde edildiğini göstermektedir. kalay (II) klorit bileşiğinden kalay iyonlarının indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla ifade edilebilir [76];



4.1 nolu reaksiyon tek bir reaksiyon gibi gözükse de aslında birbirine takip eden iki hızlı reaksiyon yoluyla gerçekleşmektedir ve bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir;



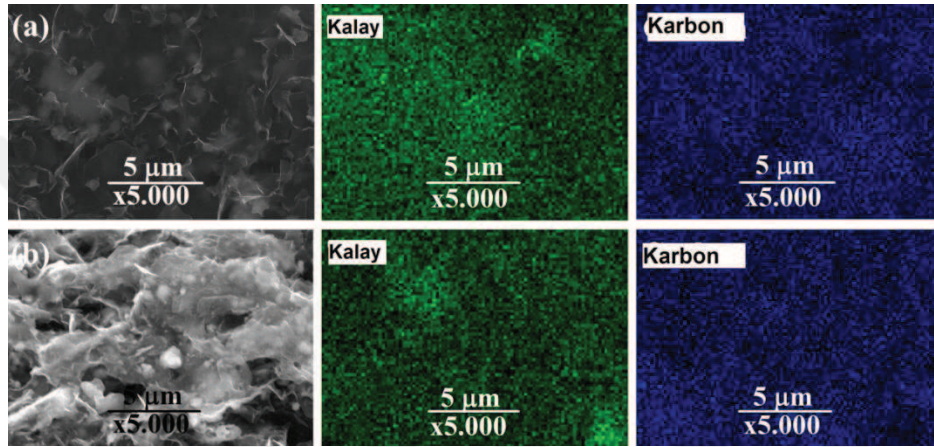


Şekil 4.2. Sn, ve Sn-C anot elektrotlarının SEM görüntüleri.

Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sonrasında elde edilmiş anot elektrotlarının SEM resimleri de Şekil 4.2’de verilmiştir. Söz konusu resim incelendiğinde kalay tozlarının yüzeylerinin yoğun bir kristalin karbon tabakası ile kaplandığı ve buna bağlı olarak çekirdek-kabuk morfolojisinin elde edildiği görülmektedir. Kalay nano partiküllerinin yüzey ve çevrelerinin karbon ile kaplanması söz konusu partiküllerin çevresinde iletken bir tabakanın elde edilmesine ve bunun yanı sıra elektrokimyasal prosesler sırasında meydana gelecek hacimsel genişlemelerin olumsuz etkilerine karşı anot elektrotunu koruyacağını göstermektedir. Hsu ve Yang tarafından yayımlanmış raporlar benzeri bir karbon tabakanın anot elektrotunun mukavemet, direngenlik ve rezilyans gibi önemli özelliklerini büyük oranda geliştirdiği belirtilmiştir [77,78].

Vakum filtrasyon yöntemi ile Sn-C ve grafenden elde edilmiş serbest elektrotların yüzey ve kesit resimleri ise sırası ile Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b’deki gibidir. Şekil 4.3a’dan da anlaşılacağı üzere grafen nano levhaları bükülmüş ve dalgalı bir morfoloji sergilemektedir. Şekil 4.3a’ya uygulanan Enerji dağılımlı X-Işınları spektroskopisi analizi ise nano boyuttaki kalay partiküllerinin yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiğini işaret etmektedir. Bunun yanı sıra oldukça kıvrımlı mikroyapı yüzeyde nano seviyede çok fazla boşluğunda olabileceğini göstermektedir. Şekil 4.3b’de ise grafen takviyeli serbest elektrotun üst üste birikmiş nano grafen levhalarından oluştuğu görülmektedir. Üst üste biriken nano grafen levhaları mekanik olarak elektrotu kilitlemekte ve yapıya esneklik sağlayarak

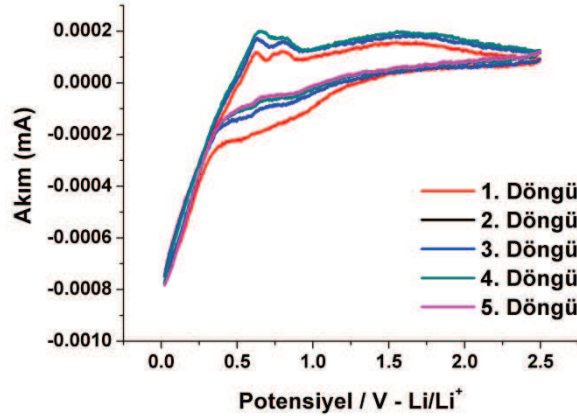
dağılmasını engellemektedir. Serbest elektrotların kesit yüzeylerine de uygulanmış EDS analizi kalay nano partiküllerinin grafen nano levhalarının arasına başarılı bir şekilde dekore edildiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra kalay nano partikülleri grafen nano levhaları birbirinden ayıran pullar şeklinde de görev yaparak nano levhaların aglomere olmalarını da engellemektedirler. Bunun yanı sıra yapının yüksek oranda porlu bir yapıya sahip olması şarj/deşarj işlemlerinde Li iyonlarının difüzyon mesafesini kısıltacaktır.



Şekil 4.3. Sn-C/Grafen anot elektrotlarının (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüleri.

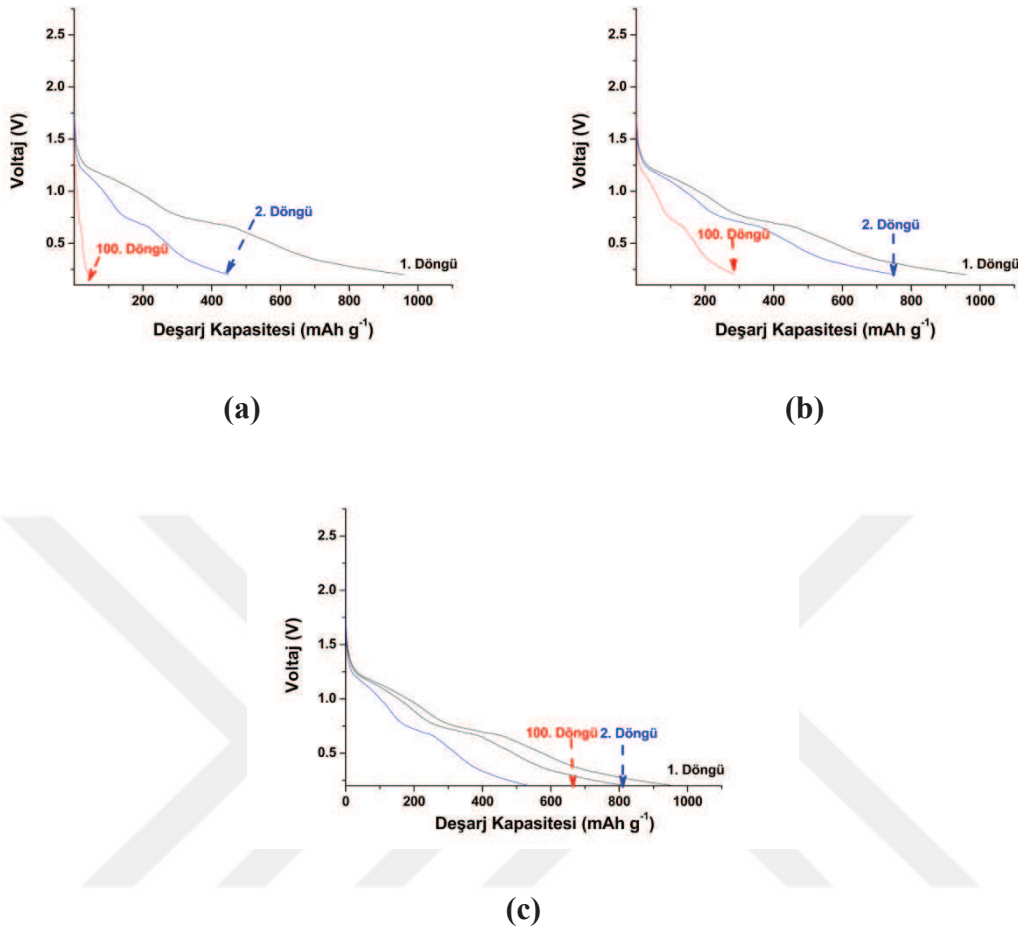
4.3. Elektrokimyasal Testler

Kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilmiş olan Sn nano tozlarının çevrimsel voltametri analizleri 0.1 mV sn^{-1} tarama hızları ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.4'de sunulmuştur. Çevrimsel voltametri profillerinden de görülebileceği üzere 0,84 V civarında elde edilmiş olan zayıf bir katodik pik katı elektrolit arayüzeyinin oluşumunu göstermektedir. 0,5 V civarında elde edilmiş olan katodik pik ise Li-Sn dealaşım proselerini göstermektedir. Bunun yanı sıra, 0,63 V ile 0,80 V pozisyonlarında elde edilmiş iki adet anodik pik ise LiC_2 ve $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ bileşiklerinin oluşumunu ifade etmektedir [76-78].



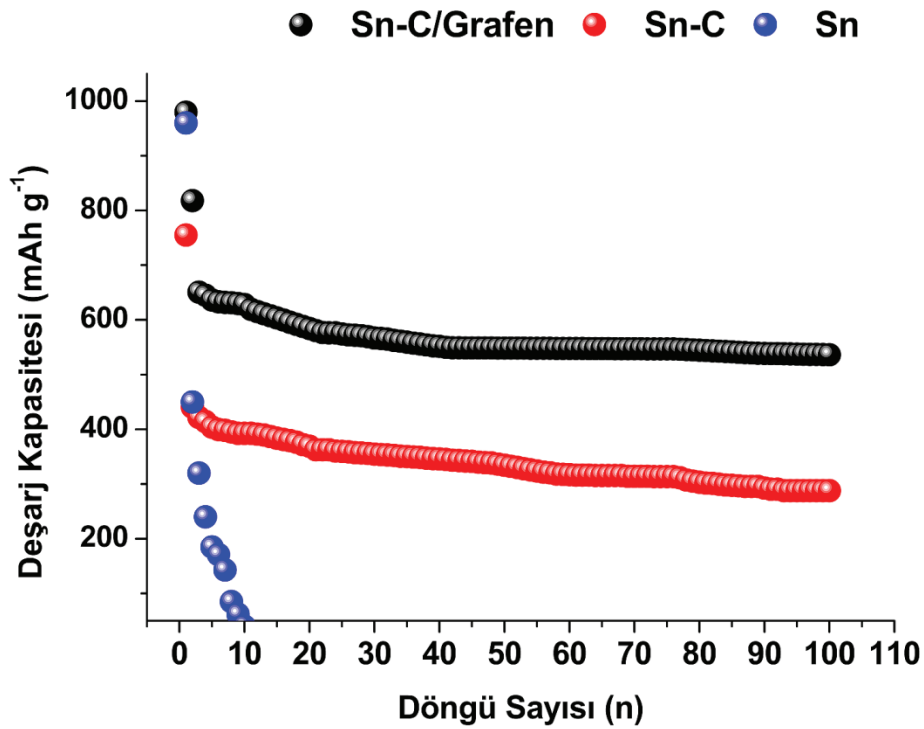
Şekil 4.4. Nano kalay tozlarından elde edilmiş anot elektrotlarının çevrimsel voltametri sonuçları.

Sn, Sn-C ve Sn-C/Grafen anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri 18 mA dm^{-2} (1C) sabit akım yoğunluğunda ve 0,2 ile 2,5 V arasında gerçekleştirilmiş ve sırası ile Şekil 4.5(a), Şekil 4.5(b) ve Şekil 4.5(c)'de sunulmuştur. Şekil 4.4(a)'dan da görülebileceği üzere nano kalay partiküllerinin 100 döngü sonunda tamamen tükendiği görülmektedir. Şarj işlemleri boyunca oluşan $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ bileşiği kafes hacmini %300 oranında artırmış ve pilin çok hızlı bir şekilde parçalanarak bozulmasına ve buna bağlı olarak ise akım toplayıcı üzerinden dökülmesine neden olmuştur [51-56]. 100 döngü sonunda toplam pil kapasitesi 40 mAh g^{-1} gibi çok düşük bir değere ulaşmıştır. Ancak ilkdeşarj eğrisi incelendiğinde teorik kapasite değerlerine çok yakın olan 986 mAh g^{-1} 'lık bir spesifik kapasitenin de kimyasal indirgenme yöntemi ile elde edilebileceği görülmektedir. Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi ile üretilmiş olan Sn-C anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri incelendiğinde ise saf Sn elektrotlarına benzer bir birinci çevrim eğrisinin elde edildiği görülmektedir. Ancak sonraki çevrimlerde kapasitenin oldukça yükseldiği ve 100 döngü sonunda 288 mAh g^{-1} 'lık bir spesifik kapasite değeri elde edildiği görülmektedir. Son 10 döngüde ise neredeyse kararlı bir çevrim kabiliyetine sahip olduğu elde edilen diğer önemli bir durumdur. Kapasitedeki söz konusu gelişme mikrodalga destekli karbürizasyon prosesinin nano kalay tozlarının elektrokimyasal prosesler boyunca hacimsel genişlemelere bağlı olarak kalayın bozunması önemli ölçüde engellediği ve pil performansını önemli ölçüde geliştirdiği görülmektedir.



Şekil 4.5. (a) Sn, (b) Sn-C ve (c) Sn-C/Grafen anot elektrotlarının galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri.

Sn-C/Grafen anot elektrotlarının elektrokimyasal test sonuçları ise Şekil 4.5(c)'deki gibidir. Şekilden de görülebileceği gibi Sn-C/Grafen anot elektrotlarının ilk deşarj işlemi sonunda 979 mAh g^{-1} 'lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiş ve bu değer ikinci döngüde ise 650 mAh g^{-1} 'a düşmüştür. Sonrasında meydana gelen kapasite düşüşleri ise oldukça yavaşlamış ve 100 döngü sonunda 530 mAh g^{-1} 'lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Kalay esaslı anot elektrotlarının çevrimsel performanslarının lityum ile alaşımlama ve dealaşımlama prosesleri boyunca meydana gelen hacimsel değişimlerden büyük oranda etkilendiği bilinmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri tolere edememesi durumunda partiküller pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülerek polarizasyonun ortaya çıkmasına neden olurlar.

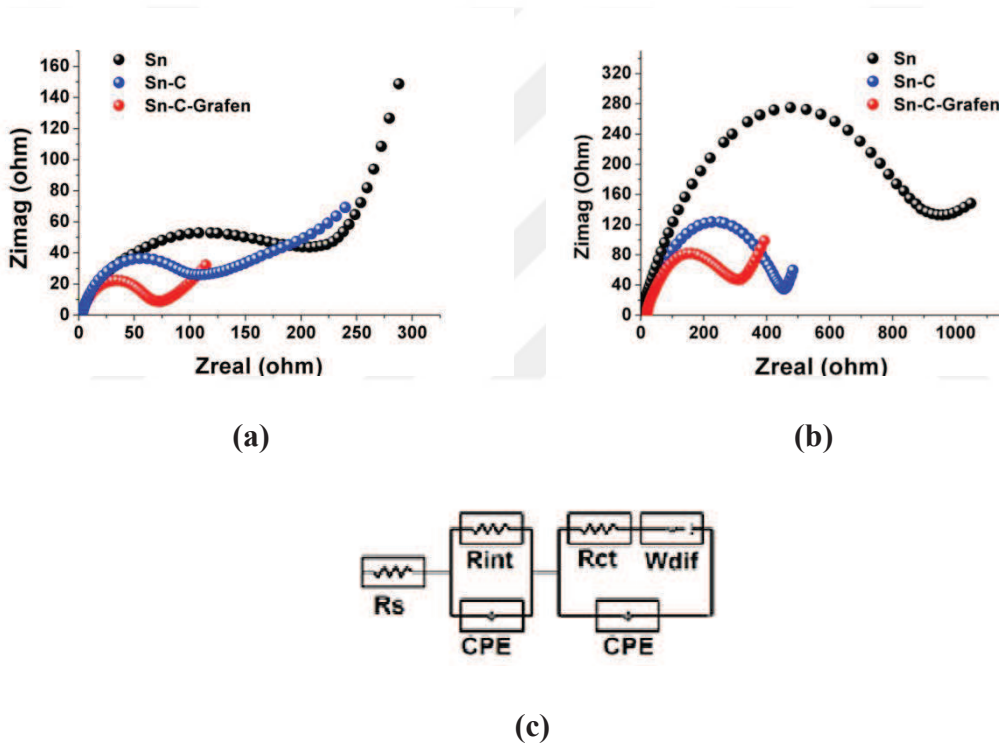


Şekil 4.6. Sn, Sn-C ve Sn-C/Grafen anot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri.

Tez çalışmamızda üretmiş olduğumuz karbon kaplı kalay tozlarının grafen levhaları arasına dekore ederek söz konusu bozulmaların meydana gelmesinin önüne geçilmiş ve 100 döngü sonunda teorik kapasitesi 372 mAh g^{-1} olan grafitten iki kat daha yüksek kapasiteye sahip olan elektrot malzemelerin üretimi sağlanmıştır. Elde edilmiş elektrotların çevrimsel performansı ise Şekil 4.5’de sunulmuştur. Şekilden de görülebileceği üzere, 100 döngü sonunda 530 mAh g^{-1} ’lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir. kalay yüzeyinin karbon ile kaplanması ve grafen levhaları arasına dekore edilmesi aynı zamanda birçok arzu edilmeyen yan reaksiyonlarında oluşmasını engellemiş ve nanokompozit ile elektrolit arayüzeyinde optimize bir katı elektrolit arayüzeyinin oluşmasına imkân sağlamıştır. Bunun yanı sıra elde edilen kalayın nano boyutta olması ve grafen levhaları arasına dekore edildikten sonra elde edilmiş serbest elektrotun yüksek oranda gözenekli bir yapıya sahip olması hem elektronların hem de lityum iyonlarının difüzyon mesafesini önemli ölçüde azaltmıştır.

İndingenmiş kalay ve kompozitlerine ait elektrokimyasal özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için test öncesi ve 100 döngü sonunda elektrokimyasal empedans

spektroskopi (EIS) testleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 4.7(a) ve Şekil 4.7(b)'de verilmiştir. Şekil 4.7(a) ve Şekil 4.7(b)'den elde edilmiş sonuçlar aynı zamanda Şekil 4.7(c)'de gösterilen devreye uydurulmuştur. Bu devre üç tane seri dirençten ve bunlara paralel, sabit faz elemanlarından (CPE) oluşmaktadır. Burada, R_e elektrolit ve hücre bileşenlerinin direncini, R_{sei} yüzeyde oluşan filmin direncini (ilk yüksek frekanslı yarı çember), R_{int} aktif malzeme ve akım toplayıcı veya PVDF yapıştırıcı arasındaki elektronik temas direncini göstermektedir (ikinci HF yarı çember). R_{ct} ise elektrot reaksiyonu için yük transfer direncini göstermektedir (orta frekanslı yarı çember) [75].



Şekil 4.7. (a) Çevrim öncesi, (b) 100 döngü sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları ve (c) eğrilerin oturtulduğu Warbough devresi.

Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek-orta frekansdaki yarıçember lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzey (SEI)'e hareket ve film direncini, düşük frekansdaki diğer bir yarıçember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarıçember, hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarı çemberden sonra gözlenen düşük frekansdaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının

aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir [76]. Yüksek frekanslı bölgedeki yarı çemberin çapı, temel olarak elektrotun temas direnci ve gerçek elektronik direnci olarak rapor edilmiştir. Burada bahsedilen temas direnci, elektrot içindeki kalay-akım toplayıcı, kalay-kalay tozları arasındaki temas direnci ve kalay-PVDF yapıştırıcı arasındaki dirençleri içerir. Bunların arasındaki bir temas kaybı, yüksek frekanslı yarı çemberin genişlemesine neden olacaktır [77]. Çevrim sonrası elektrotların empedans spektra çapları çevrim sonrası elektrotların parçalanmasından dolayı artmaktadır ve elektrotta meydana gelen bu dağılıma akım toplayıcı ve aktif malzeme arasındaki elektronik bağlantının kaybolmasına neden olur [78]. Üretilen elektrotların empedans spektraları dikkatlice incelendiğinde, çevrim testi sonrası empedans spektraların çapı kompozit yapı içerisinde karbon kaplama ve grafen ile azalmıştır. Bu sonuçlar karbon kaplı elektrotların parçalanmasını engellediğini ve grafenin ise elektronik iletkenliğini artırdığını göstermektedir ve buda kompozit elektrotların kapasite korunumunu arttırmaktadır.

Pillerin verimliliğini test etmek için dikkate alınan en önemli özelliklerden biri, bataryaların şarj transfer dirençleridir. Saf kalay katot pillerde genel olarak, artan çevrim sayısı ile birlikte pilin şarj transfer direncinde artmalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni, anot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyon sonucu, anotta hacimsel parçalanmalara bağlı olarak lityum iyonlarının anottan çıkarak katoda hareketini zorlaştırmasıdır.

Şekil 4.7(a) ve 4.7(b)'den de anlaşılacağı gibi, kalay tozlarının karbon ile kaplanması ve karbon kaplı tozların grafen içerisine dekore edilmesi, anot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerinde bazı farklılıklar meydana getirmektedir. Şekil 4.7(a) elektrokimyasal testler öncesi ve 4.7(b) ise 100 döngü sonrasında şarj transfer direncinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. Elektrokimyasal testler öncesinde saf kalay anodun şarj transfer direnci 215Ω olarak elde edilirken, bu değer karbon kaplı ve grafen takviyeli elektrotlarda sırası ile 105 ve 71Ω değerlerine kadar düşmektedir. Özellikle grafen esaslı serbest elektrottan elde edilmiş olan şarj direncindeki düşüş, grafenin kalay anot tozları içerisinde bir ağ yapısı oluşturarak kalay partikülleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir. 100 döngü sonundaki saf kalay anodun şarj transfer direnci 925Ω

olarak elde edilirken, bu değer karbon kaplı ve grafen takviyeli elektrotlarda sırası ile 448 ve 304 Ω şeklinde elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testlerinden elde edilen sonuçlar saf kalay tozlarının yüzeylerinin karbon ile kaplanması hacimsel genleşmelere olan dayanımı yüksek oranda artırdığı ve grafen takviyesinin ise elde edilmiş serbest elektrotların elektronik özelliklerini yüksek oranda geliştirdiğini göstermiştir.



BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kalay nanotozları kimyasal indirgeme yöntemi ile Kalay (II) Klorit, Sodyum Borohidrit ve Polietilen Glikol kullanılarak üretilmiştir. Bunun yanı sıra takviye fazı olacak grafen ise kimyasal indirgeme yöntemlerinden olan Hummers metodu kullanılarak pulcuklu grafitten üretilmiştir. Anot malzemesi olarak kullanılacak olan kalay tozlarının iletkenlik özelliklerini artırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek amacıyla üretilmiş olan nano tozlar önce mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile karbon kaplanmış ve sonrasında ise vakum filtra grafen levhaları arasına dekore edilmiştir.

Sentez sonrası üretilen elektrot malzemelerin stokiyometrisi ve kristalinitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Yapılan analizlerde nano kalay tozlarının herhangi bir empürüte içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerinin kristalin bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür.

Sn, Sn-C, Sn-C/Grafen anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda 0,02 V ile 2,5 V potansiyel aralığında şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiş ve saf kalay tozlarının spesifik kapasite değerlerinin 10 döngü sonunda tamamen tükendiği saptanmıştır. Bunun yanı sıra Sn-C ve Sn-C/Grafen anot elektrotlarında 100 döngü sonunda sırası ile 288 mAh g⁻¹ ve 530 mAh g⁻¹'lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları mikrodalga destekli karbürizasyon yönteminin ve grafen takviyesinin pil performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

1. Saf kalay tozlarının üretiminde sabit molaritede çözeltiler ve sabit miktarlarda kimyasal ürünler kullanılmıştır. Başta molarite ve polietilen glikol miktarı değiştirilerek kalay tozlarının mikroyapı ve morfolojileri geliştirilebilir.

2. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi kullanılarak üretilmiş olan kalay tozlarının yüzeyleri grafen ile kaplanabilir ve daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.

3. Tez çalışmamızda kalay-karbon “çekirdek-kabuk” modeli üzerinde durulmuştur. Ancak söz konusu model yerine “yumurta sarısı-kabuk” modeli üzerinde de çalışmalar yapılabilir. Söz konusu modelin hacimsel genişlemelere karşı daha mukavemetli yapılar ortaya çıkarabileceği bilinmektedir.

4. Hummers metodu ile üretilmiş grafenin tabaka sayısının yaklaşık 20 olduğu bilinmektedir. Hummers metodu yerine daha düşük tabakalı ve daha kısa süre içerisinde grafen üretimi sağlanabilen elektrokimyasal soyma işlemi gerçekleştirilebilir. Böylelikle hem zamandan hem de yüksek maliyetlere sahip kimyasalların kullanımından da tasarruf edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Annamalai, AKT, Chemical, structural, and electrochemical characterization of 5V spinel and complex layered oxide cathodes of lithium ion batteries, Teksas Üniversitesi, Austin, 2007.
- [2] Yıldız T., Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanı Genel Kurul Konuşması, 2011.
- [3] Mazman M., Uzun D., Kaypmaz C., Biçer E., Elektrikli araçlar için enerji depolama çözümleri, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü, Kocaeli, 53, 628, 2012.
- [4] Türk iş dünyası için AB mevzuatı, EUROCHAMBRES ve TOBB, 2009.
- [5] <http://www.milliyet.com.tr/2004/02/27/pazar/paz05.html>, Erişim Tarihi: 14.04.2015.
- [6] <http://www.hurriyet.com.tr/index/ArsivNews.aspx?id=10324674>, Erişim Tarihi: 14.04.2015.
- [7] <http://webrazzi.com/2013/01/16/turkiye-2012-akilli-telefon-internet-kullanimi/>, Erişim Tarihi: 14.04.2015.
- [8] <http://www.haberler.com/tablet-dizustunu-gececek-3758783-haberi/>, Erişim Tarihi: 14.04.2015.
- [9] <http://www.bugun.com.tr/tefonda-avrupayi-3e-katladik-haberi/217583>, Erişim Tarihi: 14.04.2015.
- [10] Whittingham, M.S., The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes. *Solid State Ionics*. 1997; 97: 227-238.
- [11] Mukherjee R., krishnan R., lu T.H., Koratkar N., Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries, *Nano Energy*, 1, 518–533, 2012.
- [12] Schodek D.L., Ferreira P., Ashby M.F., *Nanomaterials, nanotechnologies and design*., Elsevier, USA, 2009.
- [13] Alaf M., Lityum iyon piller için Sn/SnO₂/KNT kompozit anotlarının geliştirilmesi, Doktora tezi, Sakarya, 2013.

- [14] Polat B. D., Keleş Ö., Li iyon pil teknolojisi, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası.
- [15] Ozawa K., Lithium ion rechargeable batteries, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co., Germany, 2009.
- [16] Wei Z., Han H., Alexander S., Filatov E., Dikarev V., Changing the bridging connectivity pattern within a heterometallic assembly: design of single-source precursors with discrete molecular structures, *The Royal Society of Chemistry*, 5:813–818, 2014.
- [17] Song D., Ikuta H., Uchida T., Wakihara M., *Solid State Ionics* 117 :151-156, 1999.
- [18] Xia H., Luo Z., Xie J., Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6):572–584, 2012.
- [19] Liu H., Y. P., Wu E. Rahm R., Holze H., Wu Q., Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods, *J Solid State Electrochem*, 8: 450–466, 2004.
- [20] Lee K. T., Cho J., Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries, *Nano Today*, 6: 28—41, 2011.
- [21] Liu L., Tian F., Zhou M., Guo H., Wang X., Aqueous rechargeable lithium battery based on polyaniline and LiMn_2O_4 with good cycling performance, *Electrochimica Acta*, 70:360– 364, 2012.
- [22] Huang Z. F., Meng X., Wang C. Z., Sun Y., Chen G., First-principles calculations on the Jahn–Teller distortion in layered LiMnO_2 , *Journal of Power Sources*, 158:1394–1400, 2006.
- [23] Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering*, 73:51–65, 2012.
- [24] Xu H., Cheng B., Wang Y., Zheng L., Duan X., Wang L., Yang J., Qian Y., Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 /Graphene composite as cathode material for lithium ion battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 :10627 – 10632, 2012.
- [25] Hong H. P., Kim M. S., Lee Y. H., Yu J.S., Lee C. J., Min N. K., Spray deposition of LiMn_2O_4 nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotube films as cathode material for lithium-ion batteries, *Thin Solid Films*, 2013.

- [26] Bates J. B., Dudney N. J., Neudecker B., Ueda A., Evans C. D., Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ionic*, 135:33–45, 2000.
- [27] Ohzuku T., Brodd R. J., An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 174:449–456, 2007.
- [28] Wilkinson, DP., Dahn, JR., Sacken, UV., Fouchard, DT., In: *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, 90(2), 85, 87, Seattle, WA, 14-19,1990.
- [29] Buiel E., Dahn JR., Li-insertion in hard carbon anode materials for Li ion batteries, *Electrochimica Acta*, 45:121-130, 1999.
- [30] Choi, WC., Understanding the capacity fade mechanisms of spinel manganese oxide cathodes and improving their performance in lithium ion batteries, *Doktora tezi*, the University of Texas at Austin, 2007.
- [31] Karaal S., Lityum iyon pillerde elektrolit olarak LiBF_4 kullaniminin incelenmesi, *Yüksek lisans tezi*, Sakarya Üniversitesi, 2013.
- [32] Liaoa J.Y., Xiaob X, Higginsa D., Leea D., Hassana F., Chena Z., Hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 composite microsphere consisting of nanocrystals for high power Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 108:104-111, 2013.
- [33] Charpentier, J-C., Process intensification by miniaturization. *Chem. Eng. Technol*, 28:255–258, 2005.
- [34] Erdas A., Ozcan S., Nalci D., Guler M.O., Akbulut H., Novel $\text{Ag}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ binary composite anode electrodes for high capacity Li-ion batteries, *Surface and Coatings Technology*, 271:136-140, 2015.
- [35] Yi T.F., Xie Y., Zhu Y.R., Zhu R.S., Shen H., Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*, 222:448-454, 2013.
- [36] John W., Huggins, R. A., Thermodynamic study of the lithium-tin system. *J. Electrochem. Soc.* 128:1181-1187, 1981.
- [37] Courtney I. A., Tse J. S., Mao O., Hafner J., Dahn J. R., Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile. *Phys. Rev. B.* 58:15583-15588, 1998.
- [38] Mukherjee R., Krishnan R., LU T.H., Koratkar N., Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries, *Nano Energy*, 1, 518–533, 2012.

- [39] Saito G., Zhu C., Akiyama T., Surfactant-assisted synthesis of Sn nanoparticles via solution plasma technique, *Advanced Powder Technology*, 25:728–732, 2014.
- [40] Bresser D., Mueller F., Buchholz D., Paillard E., Passerini S., Embedding tin nanoparticles in micron-sized disordered carbon for lithium- and sodium-ion anodes, *Electrochimica Acta* 128:163–171, 2014.
- [41] Zhang W., Zhao B., Zou C., Zhai Q., Gao Y., F. S., Acquah A., Investigating the Formation Process of Sn-Based Lead-Free Nanoparticles with a Chemical Reduction Method, *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- [42] Ha Y. C., Kang C., Cho C., Wire explosion synthesis of a Sn/C nanocomposite as an anode material for Li secondary batteries, *Journal of the Korean Physical Society*, 59:3458-3462, 2011.
- [43] Xu Y., Liu, Zhu Q. Y., Liu Y., Langrock A., Zachariah M. R., Wang C., Uniform nano-Sn/C composite anodes for lithium ion batteries, *Nano Lett.*, 13:470–474, 2013.
- [44] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 197-200, 2005.
- [45] Novoselov K.S., Geim A.K., The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183-191, 2007.
- [46] Ferrari A.C. Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 – 187411, 2006.
- [47] Nair R.R., Blake P., Grigorenko N.N., Novoselov, K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R., Geim A.K., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* 320, 1308-1318.
- [48] Atabaki M.M., Kovacevic R., Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries. *Electronic Materials Letters*, 9, 133-153, 2013.
- [49] Bak S-M., Nam K-W., Lee C-W., Kim K-H., Jung H-C., Yang X-Q., Kim K-B., Spinel LiMn_2O_4 /reduced graphene oxide hybrid for high rate lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 21, 17309-17315, 2011.
- [50] Zhao X., Hayner M., Kung H.H., Self-assembled lithium manganese oxide nanoparticles on carbon nanotube or graphene as high-performance cathode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 21, 17297-17303, 2011.

- [51] Zhu J-P., Xu Q., Guang Y., Synthesis and Electrochemical Properties of Modification $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Li-ion Battery. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 2534-2538, 2012.
- [52] Jiang K-C., Lee J-S., Kim J., Xiao X-L., Guo Y-G., Improved kinetics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material through reduced graphene oxide networks. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 2934-2939, 2012.
- [53] Kobayashi G., Nishimura S., Park M-S., Kanno R., Yashima M., Ida T., Yamada A., Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room Temperature. *Advanced Functional Materials*, 19, 395-403, 2009.
- [54] Amin R., Maier J., Effect of annealing on transport properties of LiFePO_4 : Towards a defect chemical model. *Solid State Ionics*, 178, 1831-1836, 2008.
- [55] Huang H., Faulker T., Barker J., Saidi M.Y., Lithium metal phosphates, power and automotive applications. *Journal of Power Sources*, 189, 748-751, 2009.
- [56] Zhu X., Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ruoff, R.S., Reduced graphene oxide/tin oxide composite as an enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation. *Journal of Power Sources*, 196, 6473-6477, 2011.
- [57] Huang H.J., Li X., Liu J., Zhang Y., Du K., Flower-like SnO_2 /graphene composite for high-capacity lithium storage. *Applied Surface Science*, 258, 4917-4921, 2012.
- [58] Wang J-Z., Zhong C., Chou S-L., Liu H-K., Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 12, 1467-1470, 2010
- [59] Liana P., Zhub X., Lianga S., Lia, Z., Yang W., Wang H., Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55, 3909-3914, 2010
- [60] Tao L., Zai J., Wang, Zhang H., Xu M., Shen J., Su Y., Qian X., Co_3O_4 nanorods/graphene nanosheets nanocomposites for lithium ion batteries with improved reversible capacity and cycle stability. *Journal of Power Sources*, 202, 230-235, 2012.
- [61] Wang H., Cui L-F., Yang Y., Casalonge H.S., Tucker J., Liang Y., Cui Y., Dai H., Mn_3O_4 -graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13978-13980, 2010.

- [62] Kim K-H., Jung D-W., Pham V.H., Chung J.S., Kong B-S., Lee J. K., Kim K., Oh E-S., Performance enhancement of Li-ion batteries by the addition of metal oxides (CuO, Co₃O₄)/solvothermally reduced graphene oxide composites. *Electrochimica Acta*, 69, 358-363, 2012.
- [63] Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y., Kaner, R. B., High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 25–29, 2009.
- [64] Cai D., Lian P., Zhu X., Liang S., Yang W., Wang H., High specific capacity of TiO₂-graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries in an enlarged potential window. *Electrochimica Acta*, 74, 65-72, 2012.
- [65] Wang G., Bai J., Wang Y., Rena Z., Bai J., Preparation and electrochemical performance of a cerium oxide-graphene nanocomposite as the anode material of a lithium ion battery, *Scripta Materialia*, 65, 339–342, 2011.
- [66] Hill MG., Linden D., Reddy B. T., *Handbook of batteries*, Third Edition, 1.3-1.5, 1.7-1.10, 35.1, 35.2, 35.4, 35.5, 35.8, 35.21, 35.22., 2001.
- [67] Vincent C.A., Scrosati B., *Modern batteries*, Butterworth- Heinemann, Oxford, 2003.
- [68] Wakihara M, Recent developments in lithium ion battery, *Materials Science and Engineering R33*, 109-134, 2001.
- [69] Scrosati B., Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochimica Acta*, 45:2461–2466, 2000.
- [70] Menteşe E., Bazı yeni 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin mikrodalga yöntemiyle sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek lisans tezi, 2008.
- [71] <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>, Erişim Tarihi: 12.05.2015.
- [72] Lifshin E., *X-ray Characterization of Materials*, Wiley Germany, 1999.
- [73] Gündüz T., *İnstrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1997.
- [74] <http://www2.aku.edu.tr/~hitit>, Erişim Tarihi:12.05.2015.
- [75] Jiang H, Moon K S, Dong H, Hua F, Wong C P., Size-dependent melting properties of tin nanoparticles. *J. Chemical Physics Letters*, 429, 492–496, 2006.
- [76] Zhang HX, Feng C, Zhai YC, Jiang KL, Li QQ, Fan SS. Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 21, 2299–2304, 2009.

- [77] Hsu Y. J., Lu S.-Y., Lin, Y.-F, Nanostructures of Sn and their enhanced, shape-dependent superconducting properties, *Small*, 2, 268-273, 2006.
- [78] Yang C.-S., Liu Y. Q., Kauzlarich S. M., Synthesis and Characterization of Sn/R, Sn/Si-R, and Sn/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles *Chemistry of Materials*, 12, 983-988, 2000.



ÖZGEÇMİŞ

Aslıhan Erdaş, 01.08.1989'da İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve eğitimi halen devam etmektedir.